



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

---

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PSA's BASE AGUA  
HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA

**TESIS**

Para obtener el grado de:

**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta:

Ing. Raymundo Mascorro de la Fuente

Directores:

Dra. Ma. De la Luz Navarro Clemente  
Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez

Diciembre 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 17:00 horas del día 12 del mes de Octubre del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis de titulada:  
**"SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA"**

Presentada por el alumno:

**MASCORRO**

Apellido paterno

**DE LA FUENTE**

Apellido materno

**RAYMUNDO**

Nombre(s)

Con registro:

B	0	7	1	3	1	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

**MAESTRO 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**

Director de tesis

*Ma. Elena Navarro C*

DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE

Director de tesis

*[Signature]*

DRA. MONICA DE LA LUZ COREA TÉLLEZ

*[Signature]*  
DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

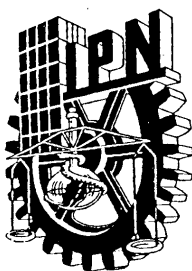
*[Signature]*  
DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

*[Signature]*  
DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

*[Signature]*  
DR. IVÁN ALEJANDRO CORDOVA REYES

**EL PRESIDENTE DEL COLEGIO**

*[Signature]*  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA  
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México el día 25 del mes noviembre del año 2009, el (la) que suscribe Raymundo Mascorro de la Fuente alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química con número de registro B071316, adscrito a ESIQIE IPN, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dra. Ma. Elena Navarro Clemente y Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez cede los derechos del trabajo intitulado SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección rmascof\_75@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Raymundo Mascorro de la Fuente  
Nombre y Firma





## SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



Los resultados de espectroscopia IR corroboran la existencia de grupos carboxílicos en las partículas poliméricas, además de mostrar un ligero aumento en las bandas de los grupos COOH para las partículas núcleo-coraza. Por otro lado, las microscopías muestran que se obtuvieron partículas homogéneas con un tamaño promedio de 250 nm, con una distribución de tamaños homogénea; además se observa el proceso de filmificación ya que hay inter-difusión entre las partículas. Las microscopías de las partículas con estructura núcleo-coraza muestran un diámetro de partícula de 250 nm y una distribución de tamaños homogéneo y se observa de manera clara la morfología de las partículas.

Mediante las mediciones de pH y de titulación de los látex se determinaron los coeficientes de partición del AA en el material, observando que la cantidad de AA en las partículas homogéneas es mayor al 99.4 % del total de ácido agregado y mayor al 99.8% en las partículas núcleo-coraza debido a que en este caso el ácido se agrega en la última etapa del proceso con el objeto de colocar los grupos carboxílicos en la superficie de las partículas.

Las determinaciones de pesos moleculares mediante dispersión estática de luz muestran que las cadenas poliméricas tienen pesos moleculares de  $3.5 \times 10^2$  hasta  $1.73 \times 10^6$  g/mol para ambas morfologías de partícula, lo cual es completamente normal para este tipo de materiales sintetizados por polimerización en emulsión.

El desempeño y uso final de los adhesivos sensibles a la presión dependen del balance de sus propiedades mecánicas, en este trabajo se encontró este balance de propiedades al 3% de AA para los materiales con estructura de partícula núcleo-coraza, y al 5% de AA para el material con morfología homogénea, comprobando con ello que el material núcleo-coraza muestra un mejor desempeño a concentraciones menores de AA. Finalmente los resultados de gravimetría muestran que se obtuvieron látex con un contenido de sólidos superior al 42 % y con índices de polidispersidad menores al 1.1 lo cual nos indica que el material se encuentra dentro del rango de aplicación industrial.





## ABSTRACT

The pressure sensitive adhesives are polymer colloids, synthesized via emulsion polymerization. These materials have their main application on industrial tape, medicine, optic and electronic, however currently the solvent base materials are the most used by their adhesion properties. The importance of study water-based PSA's arises from the need to develop more environmentally friendly processes. This work studied the relationship of variables such as, average particle size, zeta potential, concentration of polar monomers (acrylic acid) and the particle morphology on the material mechanical properties.

A series of polymer latex of poly(Abu-2-EHA-AA) were synthesized with homogeneous and core-shell morphology by means of emulsion polymerization and using a semibatch process. The synthesis was carried out in stages to control the morphology. The acrylic acid content were varied between 0, 1, 3, and 5 weight %. The materials were characterized by dynamic and static light scattering, infrared spectroscopy, zeta potential, transmission electron microscopy, pH-metry and by their mechanical properties, peel, tack and hold shear were determined. The results showed the influence of particle diameter on the mechanical properties. An increment in the average diameter particle had a decrease on mechanical properties. The results showed that increasing the average particle diameter peel strength decreases, not so for the shear tack tests where it was observed that increasing the particle average size these properties also increases. The results of zeta potential measurements showed the influence between the acrylic acid content with the zeta potential, because an increment of the carboxylic groups, the zeta potential has an increment too. This behavior was observed for both particle morphologies being stronger for core-shell particles.

IR spectroscopy results confirmed the existence of carboxylic groups in polymer particles, in addition to showing a slight increase in the bands of the COOH groups for core-shell particles. Furthermore, the TEM results showed that homogeneous and core-shell particles were obtained with an average size of 250 nm, the particle inter-diffusion between particles were observed as a film formation consequence.



## SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA

---



By means of pH measurements and latex titration the AA partition coefficients were obtained showing that AA amount on the particle was greater than 99.8 wt% of the total AA added for homogenous particles, and greater than 99.4 wt% for core-shell particles. The molecular weights obtained by static light scattering were between  $3.5 \times 10^2$  and  $1.73 \times 10^6$  g/mol for both particle morphologies.

The best balance of mechanical properties was found for particles with 3 wt% and 5 wt% of AA for homogeneous and core-shell respectively. The core-shell particles had a better performance at lower AA content. Finally gravimetric results showed that latex solid content was higher than 42%, and the polydispersity index lower than 1.1 which indicates the material fits industrial application.



There is no limit to what can be accomplished if it doesn't matter who gets the credit.  
Ralph Waldo Emerson.

## AGRADECIMIENTOS

- Al Instituto Politécnico Nacional por brindarme la oportunidad de formar parte de su legado.
- A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) por facilitar las instalaciones en las que se realizaron las tareas del proyecto.
- Al CONACyT por el apoyo económico otorgado para la realización del proyecto.
- A la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP) por el apoyo económico durante mi estancia en el posgrado.
- Al Programa Institucional de Formación de Investigadores por la beca concedida durante la duración de la maestría.
- A HENKEL de México por el apoyo otorgado en la caracterización del material y en la realización de las pruebas mecánicas en la planta de Lerma en el Edo. Mex.
- A la SIP ESIQIE por el apoyo burocrático en la elaboración de trámites tanto de titulación como de becas, a todos ellos un agradecimiento especial.
- A la Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez y a la Dra. Ma. De la Luz Navarro Clemente por su apoyo, confianza y sapiencia puestos en este proyecto, además de su paciencia, comprensión y sobre todo por compartir sus conocimientos.
- Al comité de revisión de esta tesis integrado por; Dr. José Javier Castro Arellano, Dr. Iván Alejandro Córdoba Reyes, Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez, Dra. Lucia Téllez





# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA

---



Jurado, Dra. Ma. De la Luz Navarro Clemente y a la Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez por su tiempo y acertados comentarios que sin duda enriquecieron este trabajo.

- A mis padres, sin duda soy producto del carácter y personalidad de ellos.
- A mi esposa Patricia Medina por su apoyo, comprensión y sobre todo por ser la inspiración de mi vida.
- A mi Hijo Raymundo por ser el motor de mi existencia.
- Un agradecimiento a todos mis compañeros de la maestría, por su amistad, apoyo y compañía que hicieron de este proyecto una experiencia especial.



## INDICE

<b>RESUMEN</b>	4
<b>ABSTRACT</b>	6
<b>NOMENCLATURA</b>	18
<b>INTRODUCCION</b>	20
<b>CAPITULO I - GENERALIDADES</b>	
I.I DEFINICION Y CLASIFICACION DE PSA's	23
I.II PROPIEDADES MECANICAS	26
I.III- ADHESION (POTENCIAL ZETA)	29
I.IV- CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS DE ACUERDO AL PROCESO DE SÍNTESIS	31
I.V- POLIMERIZACION VIA RADICALES LIBRES	32
I.V.I.- INICIACION	33
I.V.II.- PROPAGACION	39
I.V.III.- TERMINACION	41
I.VI.- CINETICA DE COPOLIMERIZACION	42
I.VII.- METODOS DE POLIMERIZACION VIA RADICALES LIBRES	47
I.VII.I.- POLIMERIZACION EN MASA	47
I.VII.II.- POLIMERIZACION EN SOLUCION	47
I.VII.III.- POLIMERIZACION EN SUSPENSIÓN	48
I.VII.IV.- POLIMERIZACION EN EMULSION	50
I.VIII.- PARTICULAS COMPUESTAS	59
<b>CAPITULO II – MATERIALES Y METODOS</b>	
II.I- POLIMERIZACIONES	62
II.II- PROCESO POR LOTES	64



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



II.III.- PROCESO SEMICONTINUO	66
II.III.I.- LÁTEX NÚCLEO-CORAZA	66
II.III.II.- LÁTEX HOMOGÉNEOS	69
II.IV.- METODOS DE CARACTERIZACION	71
II.IV.I.- ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO	71
II.IV.II- DISPERSION DINÁMICA DE LUZ	72
II.IV.II.I.- TAMAÑO DE PARTÍCULA	72
II.IV.II.II.- POTENCIAL ZETA (Z)	73
II.IV.II.III.- PESO MOLECULAR	74
II.IV.III- PROPIEDADES MECANICAS	75
II.IV.IV.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJO	76
II.IV.V.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	77
II.IV.VI.- TITULACIÓN Y PH-METRÍA	78
 <b>CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION</b>	
III.I- SINTESIS DEL LATEX (PROCESO POR LOTES)	81
III.II- SINTESIS DEL LATEX MEDIANTE PROCESO SEMICONTINUO	82
III.III.- TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN	86
III.III.I.I.- DIAMETRO DE PARTICULA Y POTENCIAL ZETA	86
III.III.I.II- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL ACIDO ACRILICO	90
III.III.I.III- PARTICULAS HOMOGENEAS	90
III.III.I.IV.- PARTICULAS NUCLEO-CORAZA	90
III.III.II.- PESOS MOLECULARES	91
III.III.III.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJO	93
III.III.III.I- PARTICULAS HOMOGENEAS	95
III.III.III.II- PARTICULAS NUCLEO-CORAZA	97
III.III.IV.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	99
III.III.V- PROPIEDADES MECANICAS	102



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



III.III.V.I- PELAJE (PEEL ADHESION)	103
III.III.V.I.I- INFLUENCIA DEL AA Y POTENCIAL ZETA EN EL PELAJE	104
III.III.V.II.- ESFUERZO DE CORTE (SHEAR ADHESION)	108
III.III.V.II.I.- INFLUENCIA DEL AA Y POTENCIAL ZETA EN EL ESFUERZO DE CORTE	109
III.III.V.III- SENSIBILIDAD A LA PRESION (LOOP TACK)	113
III.III.V.III.I-INFLUENCIA DEL AA Y POTENCIAL ZETA EN LA SENSIBILIDAD A LA PRESIÓN	115
III.III.VI.- TITULACIONES Y PH-METRIA	118
III.III.VII.- BALANCE DE PROPIEDADES MECANICAS	121
<b>CONCLUSIONES</b>	124
<b>RECOMENDACIONES</b>	127
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	129
<b>ANEXO A</b>	133
<b>ANEXO B</b>	146



## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Tack (Sensibilidad a la Presión)	27
Figura 1.2 Peel Adhesion (Pelaje)	28
Figura 1.3 Shear (Esfuerzo de corte).	28
Figura 1.4 Representación esquemática del Potencial Zeta ( $\zeta$ )	29
Figura 1.5 Iniciadores utilizados en polimerización en emulsión	35
Figura 1.6. Esquema de reacción de la foto-iniciación	36
Figura 1.7. Descomposicion del hidroperóxido de cumilo.	37
Figura 1.8. Sistema de iniciación rédox.	37
Figura 1.9. Sistema de iniciación hidroperóxido de cumilo-hierro.	38
Figura 1.10 Terminación por acoplamiento y desproporción	41
Figura 1.11 Esquema general de reacción para polimerización vía radicales libres.	43
Figura 1.12 Posible secuencia de propagación en co-polimerización vía radicales libres.	43
Figura 1.13 Componentes del sistema en emulsión.	51
Figura 1.14 Etapa I, Nucleación	53
Figura 1.15 Etapa II Propagación	55
Figura 1.16 Etapa III Terminación.	56
Figura 1.17 Morfologías a partir de la copolimerización.	59
Figura 2.1 Esquema general de reacciones de polimerización	63
Figura 2.2 Esquema de reacción del proceso por lotes.	65
Figura 2.3 Síntesis de semilla	68
Figura 2.4 Síntesis del núcleo de los látex poliméricos.	68
Figura 2.5 Síntesis de la coraza de los látex poliméricos.	69
Figura 2.6 Síntesis de semilla para látex homogéneo.	70
Figura 2.7 Síntesis de las partículas homogéneas.	71
Figura 2.8 SINTEC 1/S de MTS	76
Figura 2.9 8 Bank Oven-HT-8 de Chemsultants Intenational	76
Figura 3.1 Conversión Vs tiempo de la reacción en proceso por lotes.	82
Figura 3.2 Gráfica de Tamaño promedio de partícula en función de la cantidad de semilla para látex núcleo-coraza a diferentes concentraciones de AA	86
Figura 3.3 Gráfica de Tamaño promedio de partícula en función de la cantidad de semilla para látex homogéneos a diferentes concentraciones de AA 0	87
Figura 3.4 Potencial zeta en función del tamaño promedio de partícula para los látex de morfología homogénea, a diferentes concentraciones de AA	89



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



Figura 3.5 Potencial zeta en función del diámetro promedio de partícula para los látex de morfología núcleo-coraza, a diferentes concentraciones de AA	89
Figura 3.6 Gráfica de Potencial zeta en función de la concentración de AA para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula	90
Figura 3.7 Gráfica de Potencial zeta en función de la concentración de AA para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula	91
Figura 3.8 Peso molecular promedio en función de la concentración de AA para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula	92
Figura 3.9 Peso molecular promedio en función de la concentración de AA para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula	93
Figura 3.10 Espectro IR de 2-Etilhexil acrilato	94
Figura 3.11 Espectro IR del acrilato de butilo <sup>[54]</sup> .	95
Figura 3.12 Espectro de absorción de IR correspondiente al látex con 3% de AA y un tamaño promedio de partícula de 200 nm	96
Figura 3.13 Estructura química del polímero	96
Figura 3.14 Espectro de absorción de IR correspondiente al látex con 3% de AA y un tamaño promedio de partícula de 350 nm.	98
Figura 3.15. Microfotografía del látex con morfología homogénea y un contenido de ácido acrílico del 1 %.	99
Figura 3.16. Microfotografía del látex con morfología homogénea y un contenido de ácido acrílico del 1 % (Panal de abeja).	100
Figura 3.17. Microfotografía del látex con morfología núcleo-coraza y un contenido de ácido acrílico del 1 %	101
Figura 3.18. Microfotografía del látex con morfología núcleo-coraza y un contenido de ácido acrílico del 1 %	102
Figura 3.19 Fuerza de pelaje en función del tamaño promedio de partícula para partículas Núcleo-Coraza, a diferentes concentraciones de AA	103
Figura 3.20. Fuerza de pelaje en función del tamaño promedio de partícula para morfología homogénea, a diferentes concentraciones de AA	104
Figura 3.21 Gráfica de fuerza de pelaje en función de la concentración de AA para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula	105
Figura 3.22 Gráfica de fuerza de pelaje en función del potencial zeta para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula	106
Figura 3.23 Gráfica de fuerza de pelaje en función del potencial zeta para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula	107
Figura 3.24 Gráfica de fuerza de pelaje en función del potencial zeta para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula	107
Figura 3.25. Esfuerzo de corte en función del tamaño promedio de partícula para morfología homogénea, a diferentes concentraciones de AA	108





# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



Figura 3.26. Esfuerzo de corte en función del tamaño promedio de partícula para morfología núcleo-coraza, a diferentes concentraciones de AA	109
Figura 3.27 Gráfica de esfuerzo de corte en función de la concentración de AA para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula	110
Figura 3.28 Gráfica de esfuerzo de corte en función del potencial zeta para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula	111
Figura 3.29 Gráfica de esfuerzo de corte en función de la concentración de AA para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula	112
Figura 3.30 Gráfica de esfuerzo de corte en función del potencial zeta para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula	113
Figura 3.31. Sensibilidad a la presión en función del tamaño promedio de partícula para morfología homogénea, a diferentes concentraciones de AA	114
Figura 3.32. Sensibilidad a la presión en función del tamaño promedio de partícula para morfología núcleo-coraza, a diferentes concentraciones de AA	114
Figura 3.33 Gráfica de sensibilidad a la presión en función de la concentración de AA para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula	116
Figura 3.34 Gráfica de sensibilidad a la presión en función del potencial zeta para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula	116
Figura 3.35 Gráfica de sensibilidad a la presión en función de la concentración de AA para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula	117
Figura 3.36 Gráfica de sensibilidad a la presión en función del potencial zeta para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula	118
Figura 3.37 Interacciones moleculares en látex funcionalizados con AA	119
Figura 3.38 Gráfica de pH en función de la concentración de AA para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula	119
Figura 3.39 Gráfica de pH en función de la concentración de AA para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula	120
Figura. 3.40 Balance de propiedades mecánicas correspondiente al látex polimérico con morfología núcleo coraza y tamaño promedio de partícula de 300 nm.	122
Figura. 3.41 Balance de propiedades mecánicas correspondiente al látex polimérico con morfología homogénea y tamaño promedio de partícula de 300 nm.	123
Figura 3.42 Diagrama esquemático de la formación de película para látex con morfología homogénea.	123
Figura A-1. Dispersión de la luz por partículas suspendidas.	133
Figura A-2. Interferencia de las fases de adición de la luz dispersada. A) Influencia destructiva B) Influencia constructiva.	134
Figura A-3. Movilidad electroforética.	135
Figura A-4. Medición de la movilidad electroforética por DLV.	136
Figura A-5. Gráfica de Debye.	137
Figura A-6. Procedimiento de medición de pesos moleculares.	138



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA

---



Figura A-7. Dispersor de luz Zeta Sizer Nano.	139
Figura A-8. Tipos de vibraciones moleculares.	140
Figura A-9. Esquema de un espectrofotómetro de doble haz.	141
Figura A-10. Esquema básico de un Microscopio de Transmisión de Electrones	143
Figura A-11. Construcción típica de un electrodo.	145



## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Ventajas y desventajas de los PSA's	24
Tabla 1.2 Composición de los PSA's	26
Tabla 1.3 Características de la Polimerización por Etapas y en Cadena.	32
Tabla 1.4 –Iniciadores que pueden ser utilizados para polimerización vinílica.	34
Tabla 1.5 Características de las distintas etapas de la polimerización en emulsión	57
Tabla 1.6 Características, ventajas y desventajas de varios tipos de polimerización	58
Tabla 2.1 Reactivos de síntesis	62
Tabla 2.2 Formulación para proceso por lotes.	66
Tabla 2.3 Formulación para los látex núcleo coraza con 1 % de ácido acrílico y un tamaño promedio de partícula de 400 nm.	67
Tabla 2.4 Formulación para los látex homogéneos con 1 % de ácido acrílico y un tamaño promedio de partícula de 350 nm.	70
Tabla 2.5. Regiones del espectro infrarrojo	77
Tabla 3.1. Resultado de gravimetría e índice de polidispersidad para látex homogéneos.	87
Tabla 3.2. Resultado de gravimetría e índice de polidispersidad para látex núcleo-coraza.	88
Tabla 3.3 Bandas de absorción de los polímeros acrílicos	94
Tabla 3.4 Resumen de las bandas de absorción de los materiales poliméricos	98
Tabla 3.5 Resultado de la determinación del coeficiente de partición para látex núcleo-coraza.	121
Tabla 3.6 Resultado de la determinación del coeficiente de partición para látex homogéneos.	121



## NOMENCLATURA

PSA's: Adhesivos Sensibles a la Presión

$z$  ( $\zeta$ ): Potencial zeta [mV]

$U_E$ : Movilidad electroforética

$\eta$ : Viscosidad del medio [g/cms]

$\epsilon$ : Constante dieléctrica [a dimensional].

$f(\kappa a)$ : función de Henry

$k_i$ : Coeficiente cinético de iniciación [ $s^{-1}$ ].

$k_d$ : Coeficiente cinético de descomposición [ $s^{-1}$ ].

$k_p$ : Coeficiente cinético de propagación [ $s^{-1}$ ].

$M$ : Unidad monomérica

$R^*$ : Radical

$P_n^*$ : Cadena creciente de polímero.

$h\nu$ : Intensidad de la luz [ $cd/m^2$ ].

$f$ : Eficiencia del iniciador [a dimensional].

$k_{td}$ : Constante cinética de terminación por desproporción [ $s^{-1}$ ].

$k_{tc}$ : Constante cinética de terminación por combinación [ $s^{-1}$ ].

$k_{mn}$ : Constantes cinéticas de reacción [ $s^{-1}$ ].

$M_n$ : Especies monoméricas.

$M_n^*$ : Especies monoméricas en propagación.

$r_n$ : Velocidad de reacción [mol/l.s].

$X$ : Conversión de la reacción de co-polimerización.

$m_M$ : Masa del monómero [g].

IP: Índice de poli-dispersidad [adimensional].

$t$ : Tiempo [s].

$F_{Me}$ : Velocidad de adición al reactor [ $g_{\text{monómero}}/g \text{ min}$ ].

$r_p$ : Velocidad de reacción de la etapa de propagación [mol/l min]

$V_{rx}$ : Volumen de reacción [lt].



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



- $-r_p$ : Velocidad de reacción [ $\text{g}_{\text{monómero}}/\text{g}_{\text{látex}} \text{ min}$ ]
- $C_{M0}$ : Concentración de monómero [ $\text{g}_{\text{monómero}} \text{ g}_{\text{látex}}^{-1}$ ]
- $dx/dt$ : Pendiente de la curva de conversión Vs tiempo.
- $Q$ : Velocidad de adición del monómero [ $\text{g min}^{-1}$ ]
- $p_1$ : Peso del papel aluminio [g].
- $p_2$ : Peso del papel aluminio mas el peso del látex [g].
- $w_L$ : peso del látex [g].
- $w_p$ : Peso del polímero [g].
- $t_s$ : Tasa de sólidos [% peso].
- $d(H)$ : radio hidrodinámico [cm]
- $D$ : Coeficiente de difusión traslacional [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]
- $k$ : Constante de Boltzman [ $\text{JK}^{-1}$ ]
- $T$ : Temperatura absoluta [ $^{\circ}\text{K}$ ].
- $R_{\theta}$ : Relación de Rayleigh
- $M$ : Peso molecular de la muestra [g/mol]
- $A_2$ : 2<sup>nd</sup> Coeficiente virial
- $C$ : Concentración [g/l], [mol/l]
- $P_{\theta}$ : Dependencia angular de la intensidad dispersada de la muestra
- $K$ : Constante óptica.
- $N_A$ : Constante de Avogadro [ $\text{mol}^{-1}$ ]
- $\lambda_0$ : Longitud de onda del laser [nm]
- $n_0$ : Índice de refracción del solvente [a dimensional]
- $dn/dc$ : Incremento diferencial del índice refractivo [a dimensional].
- $E$ : Voltaje medido (mV)
- $E_{in}$ : Voltaje del electrodo indicador (mV)
- $E_{ref}$ : Voltaje del electrodo de referencia (mV)
- $E'_T$ : Temperatura constante dependiente (mV)
- $R$ : Constante universal de los gases (8.3144 J/K)
- $F$ : Constante de Faraday (96485 C)
- $R'$ : Constante (0.1984 mV/K)



S: Sensibilidad [a dimensional]

Tg: Temperatura de transición vítrea

CMC: Concentración Micelar Crítica

## INTRODUCCION

El término de adhesivos sensibles a la presión se refiere a materiales viscoelásticos-elastoméricos, que poseen la propiedad de fuerte adhesión a superficies irregulares mediante la aplicación de una presión suave, durante un corto periodo de tiempo [1]. Debido a sus propiedades mecánicas estos materiales tienen una amplia aplicación que va desde cintas adhesivas, etiquetas, películas decorativas y recubrimientos protectores [2].

La mayoría de estos materiales actualmente son producidos a partir de un solvente orgánico como base, debido a que éste posee propiedades de adhesión superiores, resistencia al agua, a solventes y plastificantes, comparados con los sintetizados en base agua. Sin embargo recientemente se ha observado una creciente demanda de los PSAs en base agua, debido principalmente a requerimientos ambientales, facilidad de manejo y su carácter económico, lo que ha llevado a los PSAs base solvente a ser reemplazados de manera paulatina [1, 2].

Pedraza y cols., [3] en 2005 sintetizó látex del tipo núcleo-coraza funcionalizados mediante la copolimerización de butil acrilato y metil metacrilato con 2-hidroxiethyl metacrilato (HEMA) o ácido metacrílico (MMA), los cuales fueron adicionados durante la primera y segunda etapa de la polimerización respectivamente. Se estudiaron las propiedades mecánicas y las morfologías como función del contenido de monómero funcional, contenido que fue limitado en su extremo superior por la estabilidad del sistema, observando que un incremento en las funcionalidades hidroxílicas (R-OH) y carboxílicas (R-COOH) mejora el desempeño de las películas incrementado la fuerza a la tensión de éstas, siendo el contenido óptimo de 6% en peso de grupos carboxilo en coraza y de 9% en peso de grupos hidroxilo en núcleo.





# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



Myung-Chul y cols., [2] en el 2004 realizó un trabajo utilizando emulsificantes poliméricos en la síntesis vía polimerización en emulsión, de los copolímeros 2-etilhexil acrilato(2-EHA), butil acrilato (BA) y ácido acrílico(AA), obteniendo partículas del orden de 145 nm y observando buena estabilidad y propiedades de adhesión en la emulsión. Se analizaron las propiedades mecánicas características de los PSAs (Pelaje, Sensibilidad a la Presión y Esfuerzo de Corte). Los resultados mostraron que 2.EHA/n-BA/AA pueden ser utilizados en la síntesis de emulsiones de PSAs, vía polimerización por emulsión. Se observaron propiedades de pelaje superiores a determinadas concentraciones de ácido acrílico y pesos moleculares óptimos de emulsificantes en el rango de 4500 y 5000 g/mol. Concluyendo que a pesos moleculares muy altos y muy bajos del emulsificante polimérico la propiedad del pelaje decrece.

Gower y Shanks [4] realizaron estudios relacionados a la concentración de monómeros, sintetizaron látex mediante polimerización en emulsión. Los monómeros utilizados fueron BuA (Butil Acrilato), 2EHA (2-Ethilhexil Acrilato) y MM (Metil-Metacrilato) además de pequeñas cantidades de ácido Acrílico. Observando que las concentraciones de monómero en la partícula y la fracción de gel en el látex tiene una influencia directa en las propiedades de la película del PSA, ya que incrementando la concentración de 2EHA la fracción de gel en el látex aumenta y como consecuencia la propiedad de pelaje aumenta.

Con lo anteriormente mencionado surge la necesidad de estudiar la influencia de ciertos parámetros en las propiedades del material que al final nos permitan diseñar materiales que tengan un mejor desempeño en su aplicación. Es por ello que en este trabajo se pretende sintetizar una serie de látex poliméricos variando el tamaño de partícula y la cantidad de ácido acrílico (0, 1, 3, y 5 % p), además de sintetizar dos morfologías de partícula (homogéneas y núcleo-coraza). Lo anterior con el fin de establecer la relación que tienen estas variables con el desempeño final del material, evaluado a través de sus propiedades mecánicas bajo la metodología de la ASTM para el pelaje, sensibilidad a la presión y el esfuerzo de corte.



*CAPITULO I*

***GENERALIDADES***



## I.I Definición y Clasificación de PSA's

El término de adhesivos sensibles a la presión (PSA's) es utilizado para designar una cierta categoría de adhesivos, los cuales tienen la característica de formar enlaces físicos con otros materiales debido a una leve presión aplicada durante un breve periodo de contacto. Estos materiales se clasifican como materiales viscoelásticos-elastoméricos [5]. El funcionamiento de los PSA's consiste en la formación de enlaces físicos debido a la capacidad del material polimérico para fluir bajo una leve presión aplicada, entre mayor sea la presión aplicada, mayor es la fuerza del enlace formado. La teoría clásica de la adhesión es la que considera un sistema de dos fases en el cual la fase elástica continua provee la resistencia mientras la fase dispersa actúa como un líquido viscoso el cual humedece y se adhiere a la superficie [6]. El proceso de rompimiento de enlaces consiste en la deformación del material polimérico, seguido de la separación del sustrato.

Los PSA's se clasifican en tres amplias categorías de productos [7, 8];

- a) Base Agua
- b) Base Solvente
- c) Hot-Melt

Los PSA's base agua se producen por técnicas convencionales de polimerización en emulsión, obteniéndose dispersiones de polímero en agua con diámetros de partícula que varían en el rango de 50-600 nm. Este tipo de PSA's poseen características de envejecimiento, resistencia a los efectos del calor, oxidación y luz ultravioleta [5, 6].

Los PSA's base solvente se componen principalmente de elastómero, adherente y acarreador (solvente). La adhesión de estos materiales es debida principalmente a las interacciones químicas en la interfase ya que en algunos casos se requiere del entrecruzamiento. En los casos en que no sea necesario el entrecruzamiento la formulación debe ser adecuada para formar enlaces con los poros del sustrato, siendo este el caso, en el cual el proceso de difusión domina las propiedades de adhesión, de tal suerte que las propiedades de estos materiales dependen de las propiedades intrínsecas de los elastómeros utilizados, y de las propiedades de los aditivos que son incorporados en la formulación [8].

Los PSA's Hot-Melt están diseñados para proceso donde la velocidad del proceso de adhesión es



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



crítica. Debido a que estos materiales no poseen acarreador (como es el caso de los adhesivos base agua y base solvente), y deben formar enlaces tan pronto como se enfrían están limitados en su habilidad para: (1) penetrar sustratos de baja porosidad o impregnar superficies rugosas; (2) impregnar sustratos con alta conductividad térmica (metales). No obstante los Hot-Melt son cada vez más el adhesivo de elección en los entornos de producción automatizados debido a su velocidad de aplicación y secado [8].

Las áreas de aplicación de cada tipo de PSA's no están definidas para cada uno, sino que éstos pueden ser aplicados en cualquier área. Sin embargo existen ciertas tendencias en su aplicación, por ejemplo, las cintas adhesivas tienden a ser producidas a partir adhesivos en base solvente, mientras que los adhesivos en base agua se prefieren en la producción de etiquetas adhesivas, mientras que los hot-melt tienen aplicación en ambos productos. Algunas de las ventajas y desventajas de los diferentes tipos de PSA's se encuentran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Ventajas y desventajas de los PSA's.

Base Solvente	Base Agua	Hot Melt
	<i>Ventajas</i>	
Secado Rápido	Fácil limpieza	Instalación muy rápida
Buena adhesión a sustratos no polares	Buena adhesión a sustratos Polares	No desechos solventes
Buena tonificación en ciertos Plásticos	Buena resistencia el calor	Ambientalmente aceptables
Versatilidad	Ambientalmente aceptables Uso directo	100% activos
	<i>Desventajas</i>	
Flamables	Secado lento	Alto costo del equipo
Tóxicos	Requieren calor en el secado	Requieren de calor
Limpieza difícil	Pobre desempeño en superficies no polares	Degradación térmica Limpieza difícil Difícil empaquetamiento

Los principales elastómeros usados en la preparación de PSA's son el caucho natural, poliacrilato y copolímeros sellados. Existen también los polímeros acrílicos los cuales poseen propiedades de adhesión superiores a las de los usados para la síntesis de PSA's debido a que los poliacrilatos de cierta composición, son sensibles a la presión de manera natural sin necesidad de



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



agregarles ningún otro compuesto, entre los que encontramos a los éteres-polivinílicos, algunas poli-olefinas amorfas, y algunos copolímeros de etileno-acetato de vinilo, que a diferencia de los base solvente no requieren de elastómeros de bajo peso molecular para incrementar sus propiedades de adhesión, es por ello que estos materiales presentan ventajas deseables como [9]:

- La eliminación del riesgo de migración de aditivos.
- La posibilidad de mantener sus características de adhesión a altas temperaturas ya que el monómero no se encuentra diluido.
- Al ser un adhesivo completamente polimérico minimiza el riesgo de irritación de piel en el caso de aplicación médica.

Además de estas ventajas podemos mencionar algunas otras propiedades deseables en éstos materiales:

- Pueden ser formulados resistentes a gasolinas
- Poseen claridad óptica (transparencias)
- Pueden ser respirables con alta transmisión de vapor de humedad
- Formulados apropiadamente, pueden adherirse a sustratos con baja energía de superficie

Además de las características antes mencionadas, podemos decir que debido a que en su cadena principal solo tiene enlaces carbono-carbono son materiales altamente resistentes a la oxidación, foto-degradación y ataque químico [8].

Los PSA's acrílicos, pueden ser producidos tanto por polimerización en emulsión como en solución, aunque éste último es el más utilizado a nivel industrial por la calidad del producto que se obtiene. Trabajos recientes de investigación, han demostrado que agregando un solvente orgánico a la emulsión del monómero produce partículas de polímero hinchadas, lo cual les confiere mejores propiedades como PSA's que las obtenidas por la polimerización en solución [9]. Cabe mencionar que la industria ha observado una tendencia hacia la reducción en la utilización de solventes orgánicos por causas ambientales por lo que la producción de PSA's base agua se ha visto incrementada [10].

Debido a la facilidad en la síntesis, ventajas económicas y versatilidad en la formulación de PSA's acrílicos ha resultado su aplicación en una amplia variedad de productos como: aplicaciones gráficas para señales de advertencia, decoración de vehículos, cintas adhesivas, parches transdérmicos de dosificación de fármacos, la industria aeroespacial, siendo esta una de



las más prometedoras, debido a las ventajas que ofrece la posibilidad de unir superficies desiguales, sin la necesidad de utilizar soldadura (unión permanente), además de ofrecer una cubierta superficial que previene de la corrosión, etc. A pesar de las ventajas que muestran estos materiales en su aplicación práctica e industrial su utilización no esta muy extendida [11]. La composición general de estos materiales para su síntesis mediante polimerización en emulsión se muestra en la tabla 2.

*Tabla 1.2 Composición de los PSA's*

<b>Componente</b>	<b>Composición</b>
Monómero principal	30-40%
Monómero secundario	10-20%
Tensoactivo	2-5%
Iniciador o catalizador	1-2%
Agua	40-50%

## **I.II.- Propiedades Mecánicas**

Con la gran cantidad de productos que utilizan PSA's como mecanismo de fijación, no es de sorprenderse la gran variedad de pruebas que existen para medir el desempeño de éstos adhesivos. Estas pruebas están enfocadas hacia los aspectos críticos del desempeño de los PSA's.

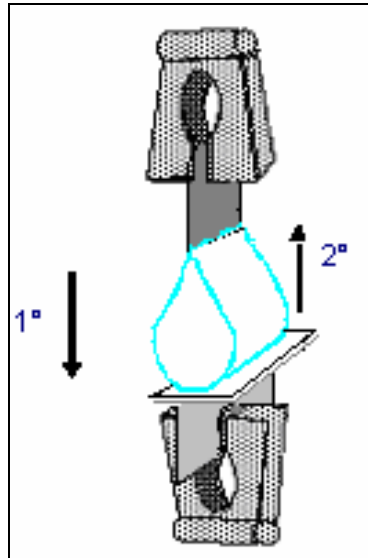
- Sensibilidad a la Presión (Tack)
- Esfuerzo de Corte (Shear adhesión)
- Pelaje (Peel adhesión)

Estas pruebas se llevan a cabo en cintas de prueba 25.4 mm de ancho preparadas con un recubrimiento de adhesivo de 0.025-0.050 mm de espesor, en un soporte estándar, como la película de poliéster de 0.025- 0.050 mm de espesor, que es flexible pero relativamente inextensible, la película de poliéster elimina posibles contribuciones al desempeño del adhesivo. Las pruebas de los PSA's siguen el mismo protocolo común a todas las pruebas de adhesivos, preparación cuidadosa de las muestras, sustratos limpios y reproducibles, conocimiento de que se ha alcanzado el modo de falla apropiado. Debido a que los PSA's son materiales viscoelásticos,



los resultados de las pruebas son muy sensibles a la temperatura y humedad, por lo que existe una metodología establecida para cada prueba diseñada por la ASTM.

**Tack;** Es la fuerza requerida para separar el adhesivo del adherente en la interfase solo después de que han estado en contacto, bajo una presión igual al peso del artículo sensible a la presión, en una área igual a una pulgada cuadrada (ASTM International). La figura 1.1 muestra de manera esquemática la forma que se realiza la prueba (D6195-03 ASTM).



*Figura 1.1 Tack (Sensibilidad a la Presión)*

**Peel adhesión;** Es la fuerza requerida para remover un PSA's de una superficie de prueba bajo condiciones estándar en un ángulo de  $180^\circ$  [12] ver figura 1.2 (D 3330/D 3330M-04 ASTM).

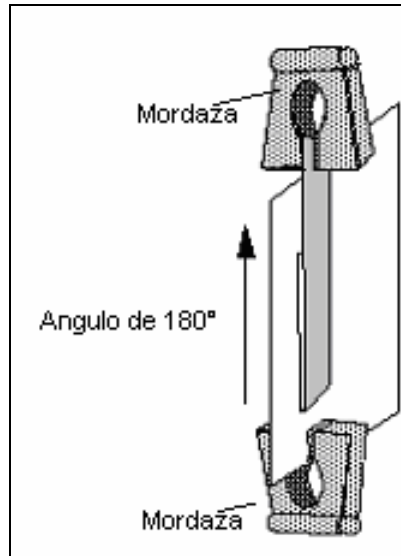


Figura 1.2 Peel Adhesion (Pelaje)

**Shear;** Es una medida real de la resistencia de la estructura interna del polímero, es decir es una medida real de la habilidad del material sensible a la presión para quedarse adherido bajo una presión constante aplicada de manera paralela a la superficie del material y el sustrato. (ASTM International). La manera de evaluar esta propiedad se presenta en la figura 1.3 (D 3654/D 3654M-02 ASTM).

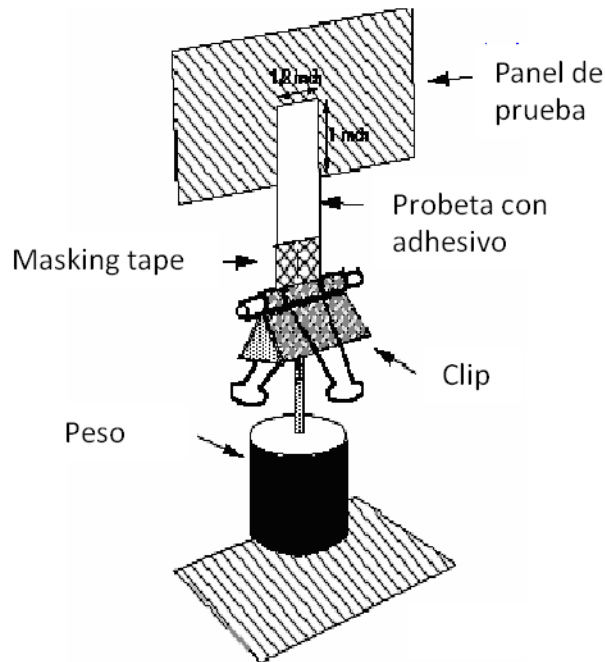


Figura 1.3 Shear (Esfuerzo de corte).

La aplicación de los PSA's acrílicos dependen del balance de las propiedades mecánicas antes mencionadas, y que dependiendo de su aplicación, es la propiedad que debe predominar sobre las demás [13]. Los PSA's base agua se producen en su mayoría vía polimerización en emulsión, en la cual la dispersión consiste en al menos dos monómeros, uno con una  $T_g$  alta (temperatura de transición vítrea) y el otro con un valor de  $T_g$  bajo, y la relación en la composición entre los dos monómeros es lo que determina las propiedades finales del adhesivo [14, 15]. En algunos casos cuando se desea obtener alguna propiedad fuerte se agregan aditivos como monómeros que puedan entrecruzarse para dar mayor adhesión al material.

### I.III- Adhesión (Potencial Z)

El potencial zeta ( $\zeta$ ) también conocido como potencial electro cinético, es una propiedad física la cual es exhibida por cualquier partícula en suspensión. Se define como el potencial que existe alrededor de una partícula cargada en el plano de deslizamiento (plano de adhesión). El desarrollo de una carga neta alrededor de la partícula afecta la distribución de iones que rodean la región interfacial, resultando en un incremento en la concentración del contra ión (ión de carga opuesta) en la superficie de la partícula; por lo que podemos hablar de una doble capa eléctrica, la cual se esquematiza en la figura 1.4.

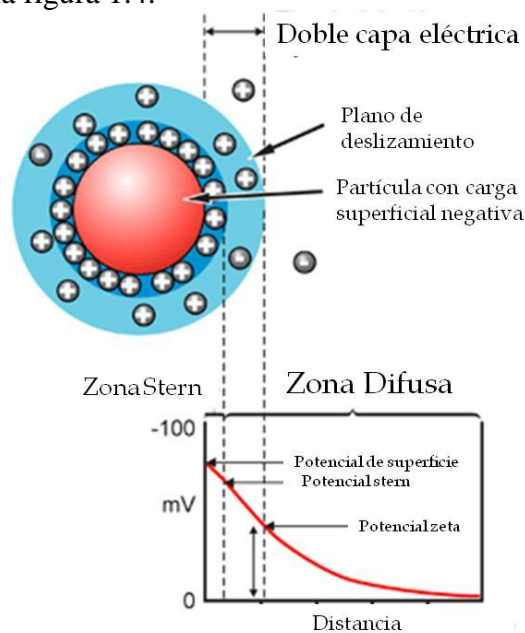


Figura 1.4 Representación esquemática del Potencial Zeta ( $\zeta$ )



El líquido que rodea la partícula existe como dos partes; una región interna (capa Stern) donde los iones están fuertemente atraídos, y una región externa (zona difusa) donde la atracción de los iones es menor [16]. Dentro de la zona difusa existe una frontera imaginaria en la cual los iones y las partículas forman una entidad estable (figura 1.4). Cuando la partícula se mueve, los iones en esta frontera se mueven con la partícula, el potencial dentro de esta frontera (plano de deslizamiento) se conoce como potencial zeta, en otras palabras es la cantidad de carga asociada a una superficie sólida [10]. La magnitud del potencial zeta es una indicación de la potencial estabilidad coloidal del sistema. Si las partículas en suspensión poseen un potencial zeta elevado positivo o negativo las partículas tenderán a repelerse y no habrá tendencia de las partículas a flocular, es decir, partículas con un valor menor de -15 mV o más de 15 mV se espera que sean estables desde el punto de vista electrostático [17]. Esta propiedad del sistema está relacionada directamente con las propiedades de adhesión del material.

Una manera de determinar el potencial zeta de una emulsión es por medio de un experimento de electroforesis, en el cual se aplica un campo eléctrico al sistema y se mide la velocidad de las partículas en el medio, la cual depende de la intensidad del campo eléctrico aplicado, la constante dieléctrica del medio, la viscosidad del medio y el potencial zeta de las partículas [18]. La ecuación que relaciona el potencial zeta con las variables anteriores es la ecuación de Henry;

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta} \quad 1.1$$

Donde;

z: Potencial zeta

$U_E$ : Movilidad electroforética

$\eta$ : Viscosidad del medio

$\varepsilon$ : Constante dieléctrica

f(ka): Función de Henry

Las determinaciones del potencial zeta se realizan comúnmente en medio acuoso y concentración moderada de electrólito. Para tales casos la f(ka) tiene un valor de 1.5 y es referida como aproximación de Smoluchowski. Para las partículas dispersas en medio con constante dieléctrica baja f(ka) tiene un valor de 1.0 y es referida como aproximación de Huckel.



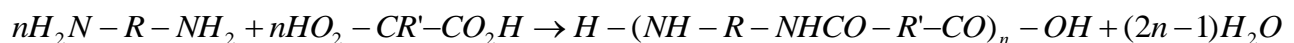
## I.IV.- Clasificación de Polímeros de Acuerdo al Proceso de Síntesis

Los polímeros son macromoléculas constituidas por un número mucho mayor de moléculas más pequeñas unidas entre sí [19]. Las moléculas más pequeñas que forman una molécula de polímero reciben el nombre de monómero (unidad estructural del polímero), y las reacciones por medio de las cuales se combinan se conocen como polimerizaciones. Una molécula de polímero esta formada por miles de moléculas de monómero, y sus pesos moleculares pueden alcanzar millones.

Se clasifican en;

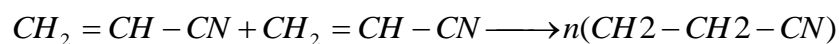
- ✓ Polimerización por Condensación
- ✓ Polimerización por Adición.

*Los polímeros por condensación* son aquellos en los cuales la fórmula molecular de la unidad de repetición en la cadena polimérica presenta menos átomos con respecto al monómero del cual se forma; esto debido a la producción de moléculas de bajo peso molecular (agua, alcoholes, ácidos, etc), ejemplo de este tipo de polímeros es la síntesis de poliamidas a partir de di aminas y di ácidos con la eliminación de agua de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde R y R' son grupos aromáticos o alifáticos y la unidad de repetición es la que se encuentra entre paréntesis.

*Los polímeros por adición* son aquellos cuya unidad básica de repetición tiene fórmula molecular idéntica a la de los monómeros de los cuales se formaron, por ejemplo la polimerización del poliacrilonitrilo:



Debido a que ciertos polímeros por condensación tienen rasgos característicos de los polímeros por adición se ha observado la tendencia a clasificar a los polímeros de acuerdo al mecanismo de



reacción, surgiendo también dos categorías [20]. *Polimerización en Cadena*, en la cual la cadena de polímero crece solo por la reacción del monómero, por un extremo reactivo de la cadena creciente de polímero y produce generalmente polímeros por adición y *Polimerización por Etapas*, en la cual la cadena de polímero crece paso a paso por reacciones que pueden ocurrir entre dos especies moleculares cualesquiera y generalmente produce polímeros por condensación [21].

Algunas de las diferencias entre cada tipo de polímeros se presentan en la tabla 1.3

Tabla 1.3 Características de la Polimerización por Etapas y en Cadena.

<b>Polimerización en Cadena</b>	<b>Polimerización por Etapas</b>
* Solo se adhieren a la cadena creciente unidades repetidas una a la vez.	* Cualquier par de especies moleculares presentes pueden reaccionar.
* La concentración del monómero decrece de manera continua a través de la reacción.	* El monómero desaparece al inicio de la reacción. A un grado de polimerización de 10 solo queda 1% de monómero inicial.
* Largos tiempos de reacción producen altos rendimientos pero afectan el peso molecular de la cadena.	* Largos tiempos de reacción son esenciales para producir altos pesos moleculares.
* Polímero del alto peso molecular se forma en un paso, es decir, el peso molecular de la cadena cambia muy poco a través de la reacción.	* El peso molecular de la cadena crece a través de la reacción.

Actualmente a nivel industrial la mayoría de la polimerización por etapas se lleva a cabo mediante la polimerización vía radicales libres debido a las ventajas que ofrece como mejor control térmico de la reacción (efecto Trommsdorf), control de estabilidad coloidal del látex y nos permite predefinir el tamaño de la partícula polimérica, además que esta técnica nos permite obtener elevados pesos moleculares sin disminuir la velocidad de reacción [12].

## I.V.- Polimerización Vía Radicales Libres

La polimerización vía radicales libres es la técnica de polimerización por crecimiento de cadena más utilizada a nivel industrial el cual consiste en un sistema reactivo, multifase [19] En la polimerización por radicales libres se llevan a cabo un conjunto de reacciones, las cuales se agrupan en cuatro partes: iniciación, propagación, terminación y reacciones de transferencia de cadena [5, 6, 22, 23].

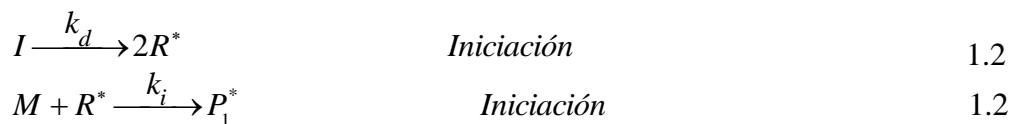
El proceso consiste en la formación de radicales libres, las cuales son especies muy reactivas, con número impar de electrones; y que debido a esta carencia, es que los electrones impares se



combinan rápidamente con un electrón de otro átomo y forman un enlace en presencia de monómeros insaturados. Los radicales atacan a las dobles ligaduras generando otro radical, esta vez con una unidad de monómero. Este nuevo radical debido a su naturaleza reactiva e inestable, reacciona con otra molécula de monómero en el sitio de la insaturación y de esta manera la molécula de polímero va creciendo mediante la adición de unidades de monómero en el extremo de la cadena creciente de polímero. El crecimiento de la cadena se da hasta que el radical se inactiva o es transferido a otra cadena [24, 25].

## I.V.I Iniciación

En esta etapa se generan los primeros centros activos mediante la descomposición homolítica de las moléculas de iniciador, lo cual se lleva a cabo en dos etapas: en la primera el iniciador sufre una ruptura homolítica (Ecuación 1.2) para formar dos radicales primarios ( $R^*$ ) y en la segunda etapa, cada radical puede adicionarse a las insaturaciones (dobles ligaduras) del monómero (Ecuación 1.3), produciendo una cadena viva de polímero con una longitud de una unidad de monómero ( $P_1$ ) donde  $k_i$  y  $k_d$  representan los coeficientes cinéticos de iniciación y de descomposición respectivamente [23,24].



Existen diferentes tipos de iniciadores (iónicos, catiónicos y radicales libres) que pueden ser utilizados en la polimerización en cadena, sin embargo los monómeros muestran un grado de selectividad con el tipo de centro activo que se forma en la polimerización y debido a ello los iniciadores no se pueden utilizar de manera indiscriminada [24]. La mayoría de los monómeros se pueden polimerizar utilizando iniciadores de radicales libres, más aun los monómeros presentan una mayor selectividad con los iniciadores iónicos y catiónicos. Algunos iniciadores iónicos se presentan en la tabla 1.4.



Tabla 1.4 –Iniciadores que pueden ser utilizados para polimerización vinílica [7].

Monómero	Tipo de Iniciador		
	Catiónico	Aniónico	Radical
Acrilatos		X	X
Alquenos halogenados			X
$\alpha$ Olefinas		X	
Dienos	X	X	X
Estirenos	X	X	X
Ésteres vinílicos			X

La descomposición del iniciador se lleva a cabo de dos maneras: ruptura homolítica la cual se puede lograr por medio de: termólisis, fotólisis o radiación ionizante y la transferencia de electrones que se lleva a cabo mediante sistemas rédox [12].

La *termólisis* es el método más usado para generar radicales libres en los procesos de polimerización en emulsión, estos compuestos deben tener una energía de disociación en un rango de 100 a 170 kJ/mol, siendo los peróxidos los más utilizados en este tipo de reacciones, [12, 24]. A continuación se muestran algunos ejemplos de este tipo de iniciadores.



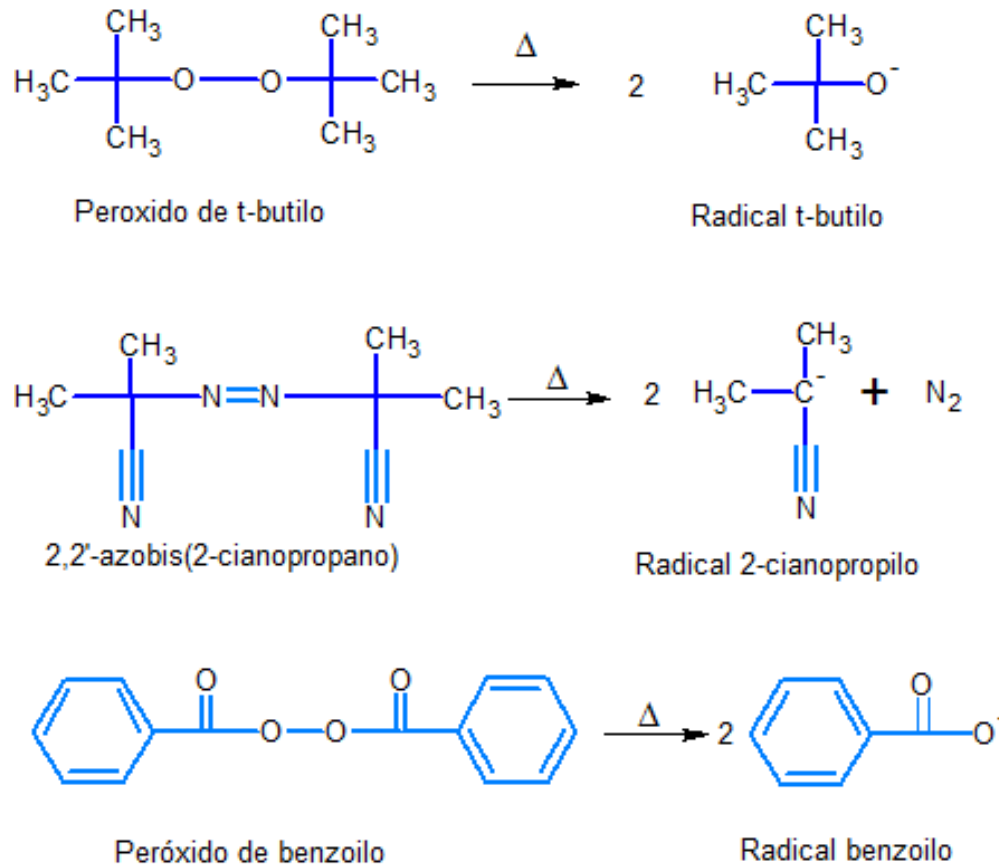


Figura 1.5 Iniciadores utilizados en polimerización en emulsión

En el caso de la *fotoólisis* la producción de radicales resulta de la absorción de luz (visible o ultravioleta) por el sistema, y esta se lleva a cabo de dos 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 redox) para formar radicales de estos últimos y/o formar compuestos.

Así mismo esta clase de iniciadores se dividen en dos tipos;

*Tipo I* iniciadores que se descomponen directamente por un proceso de foto-fragmentación unimolecular. Dentro de los que se encuentran compuestos con grupos carbonilos aromáticos con sustituyentes que facilitan la foto-fragmentación, como éteres de benzoílo,  $\alpha$ -aminoalquilfenones y óxidos de acil fosfina [26].

*Tipo II* generan radicales libres mediante la remoción de un átomo de hidrógeno del medio donde se encuentran disueltos o a través de la foto-inducción 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. Por ejemplo; acetonas aromáticas, y como co-iniciadores se utilizan acetonas aromáticas y aminas ternarias [26].

Dentro de las ventajas que ofrece este método podemos mencionar que la reacción de polimerización además de ser independiente de la temperatura, esta puede ser dirigida mediante el control de la intensidad de luz que incide en el sistema aun a bajas temperaturas [12, 27]. A pesar de las ventajas que ofrece este sistema de iniciación, tiene una limitación importante relacionada con la penetración de la luz al seno del sistema la cual es baja [26, 28]. Existe una gran variedad de compuestos que son susceptibles a la foto-iniciación dentro de los cuales podemos encontrar a los di sulfuros, benzoatos y bencénicos (Figura 1.6).

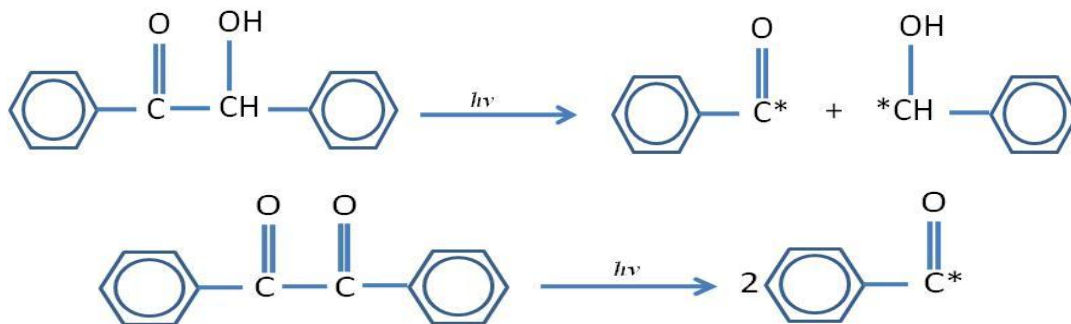


Figura 1.6. Esquema de reacción de la foto-iniciación.

La iniciación por *radiación ionizante* es un método donde se utilizan radiación de partículas (electrones, neutrones y partículas  $\alpha$  de  $\text{He}^{+2}$ ) y radiación electromagnética (rayos X y gamma) [24].

Por otra parte, muchas de las reacciones de los *sistemas rédox* que producen radicales libres se utilizan para iniciar las polimerizaciones [24, 26] Una ventaja importante de la iniciación por sistemas rédox es que producen radicales libres en un rango de 0 a 50 °C, y a una velocidad razonable, dependiendo del sistema rédox que se elija [12, 24, 26]. Algunas polimerizaciones en las que se utilizan sistemas rédox involucran directamente la transferencia de electrones entre el reactivo reductor y el reactivo oxidante, en algunos otros se emplea la termólisis o la fotólisis para generar la descomposición del iniciador. En otros sistemas rédox interviene la formación de

un compuesto intermediario resultado de la reacción entre el reactivo reductor y el oxidante [7]. Las sustancias que se utilizan para los sistemas rédox son muy variadas, pueden ser orgánicos o inorgánicos y se enlistan a continuación:

- *Peróxidos*: pueden ser inducidos a bajas temperaturas mediante la adición de promotores (iones de hierro, cromo, vanadio, titanio, cobalto y cobre) la mayoría de estos sistemas se encuentran en estado acuoso o en emulsión [24]. La descomposición de hidroperóxido de cumilo se usa comercialmente para la co-polimerización de estireno y butadieno mediante polimerización en emulsión a bajas temperaturas (Fig. 1.7).

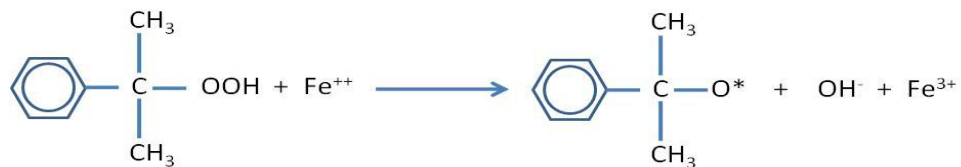


Figura 1.7. Descomposición del hidroperóxido de cumilo.

- *Rédox inorgánicos*: son una combinación de agentes reductores y oxidantes inorgánicos como pueden ser el per sulfato de potasio y el bisulfito de sodio. En la figura 1.8 se muestra un ejemplo de estos iniciadores.

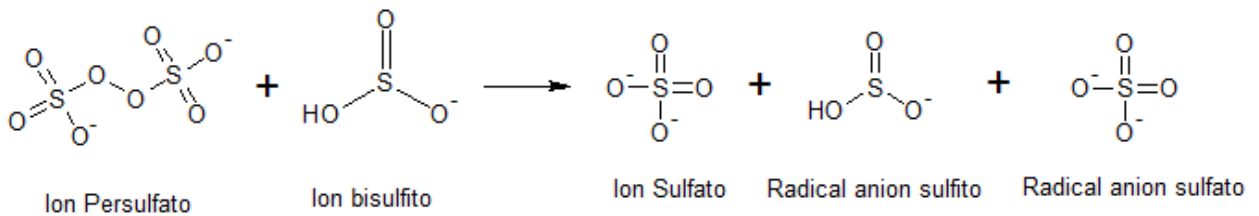


Figura 1.8. Sistema de iniciación rédox.

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 [24].

- *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 [12, 24].

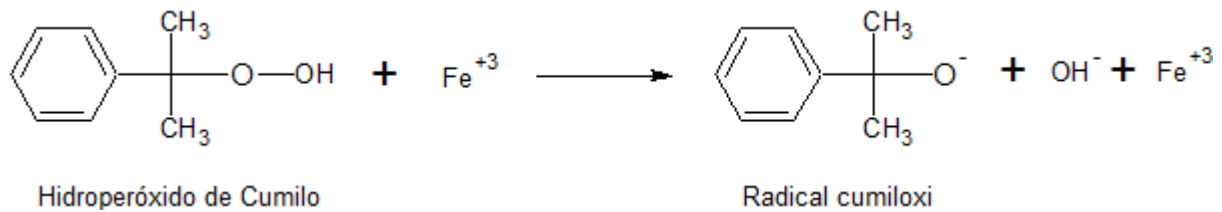


Figura 1.9. Sistema de iniciación hidroperóxido de cumilo-hierro.

Cabe mencionar que los sistemas de peróxido de hidrógeno o persulfato son los más utilizados para producir radicales en la fase acuosa en la polimerización en emulsión.

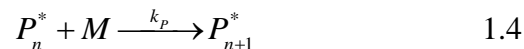
Una vez que la molécula de iniciador se descompone (por las vías de iniciación antes mencionadas) y se generan los radicales, éstos pueden reaccionar con otro radical (dentro de lo que se conoce como jaula de solvente) o se pueden difundir a través del medio de reacción para participar en otras reacciones, principalmente con las moléculas de monómero. Esta es la principal razón por la cual la eficiencia del iniciador  $f$  no es la unidad (otra razón es la reacción primaria de terminación), y generalmente tiene un valor de entre 0.3 y 0.8. Dentro de reacciones que se efectúan entre los radicales están la de recombinación de radicales primarios que resulta en la regeneración del iniciador afectando la velocidad efectiva de descomposición <sup>[24]</sup>. Si los radicales logran difundirse a través del medio de reacción son susceptibles para reaccionar con las moléculas de monómero e iniciar una cadena de polímero. La difusión de los radicales en el medio de reacción para un iniciador dado, es una función de la velocidad a la cual los fragmentos del iniciador puedan alejarse uno de otro, y por lo tanto depende de la viscosidad del sistema y de factores que afectan la viscosidad como el grado de conversión, temperatura y tipo de solvente. Este efecto es marcado en polimerización en masa y en solución donde las concentraciones de monómero son elevadas y la viscosidad del medio se incrementa de manera considerable conforme aumenta la conversión, siendo el caso diferente para la polimerización en emulsión y en suspensión donde la descomposición del iniciador ocurre en el agua o fase continua cuando se utilizan iniciadores solubles en agua. Los radicales primarios también pueden participar en reacciones secundarias una vez que se han difundido en el medio de reacción. La terminación radical primaria puede ocurrir y afectar la eficiencia, especialmente en condiciones de alta concentración de iniciador y de baja concentración de monómero [26]. La fracción de radicales primarios que participan en reacciones secundarias es una función de la concentración



y tipo de monómero. Ahora bien las reacciones secundarias y las de adición al monómero son reacciones en competencia, como una consecuencia de la disminución en la concentración de monómero, la reducción en la eficiencia y la reducción en el valor de la constante de velocidad de adición al monómero.

## I.V.II Propagación

Los radicales primarios generados por la descomposición del iniciador reaccionan con las moléculas de monómero para formar las cadenas primarias crecientes de polímero (conteniendo un radical libre en el extremo de la cadena), 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 representado por la reacción 1.4;



Donde  $k_p$  es el coeficiente cinético de propagación, lo anterior en presencia de un radical reactivo en el extremo de la cadena [24]. Cabe mencionar que las constantes de velocidad de reacción al inicio de la reacción de propagación disminuyen al aumentar la longitud de la cadena polimérica, pero permanece constante para tetrámeros y cadenas más largas [26]. En general la etapa de propagación ocurre en una manera de alta regio-selectividad para producir una cadena de polímero que consiste en uniones de unidades monoméricas tipo cabeza-cola y en casos excepcionales pequeñas cantidades de uniones cabeza-cabeza o cola-cola debido a pequeñas diferencias en las energías de activación entra las adiciones de cabeza-cola y cabeza-cabeza o cola-cola. Sin embargo existen factores que afectan el crecimiento de las cadenas en la etapa de propagación, como son el efecto polar, efecto estérico, el efecto de resonancia y el efecto del medio de reacción.

*Efecto polar:* este factor influye en la reactividad de los monómeros asociada a la energía de activación de la reacción. El efecto polar es función del potencial de ionización y de la afinidad electrónica entre el radical y el alqueno, también es función de si el radical formado es primario, secundario o terciario y de la energía de triplete del alqueno [26].



## SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



*Efecto estérico:* influye principalmente en dos parámetros de la etapa de propagación uno es en la velocidad de reacción y otro en la estereo isomería del polímero formado. Se ha propuesto que el efecto que sufre la etapa de propagación debido al impedimento estérico es debido a la superposición de orbitales del electron  $\pi$  y del electron sin parea a cierto ángulo entre el  $C_\alpha$  y  $C_\beta$  del monómero y del radical en propagación. Un ejemplo es la dificultad del éster  $\alpha$ -etilacrilato para polimerizarse [26]. En cuanto al efecto en la estereo isomería podemos mencionar que la interacción estérica entre el monómero y el radical creciente es el factor dominante que regula la estereoquímica de propagación. Por ejemplo la polimerización de acrilamida con un grupo quiral auxiliar exhibe mayor selectividad hacia una estructura rr que a la telomerización [26]. 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 [24].

*Efectos de resonancia:* en una homopolimerización, el monómero y los radicales de propagación tienen los mismos sustituyentes, y el efecto de resonancia de los sustituyentes puede estabilizar ambas especies, afectando su reactividad en direcciones opuestas. La estabilización por resonancia es más significativa en el caso de una co-polimerización, por ejemplo la de estireno con acetato de vinilo donde la reactividad del estireno es mucho mayor que la del acetato de vinilo, lo que resulta en un polímero que contiene mayor cantidad de estireno que de acetato de vinilo.

*Efectos del Medio:* a pesar de que los efectos del solvente en las reacciones de radicales es usualmente mucho menor que en las reacciones iónicas, los valores de  $k_p$  para el acetato de vinilo y del benzoato de vinilo son mucho menores en solventes aromáticos dependiendo del sustituyente nuclear [26]. Los valores de  $k_p$  se reducen al incrementar el carácter electronegativo del sustituyente, por ejemplo los valores de  $k_p$  en cianobenceno son menores que en benceno por una facto de 11 a 7 para acetato de vinilo y benzoato respectivamente. 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 [26].

### I.V.III Terminación

La etapa de terminación se refiere a reacciones bimoleculares de radicales poliméricos por combinación y/o desproporción que provocan la desactivación de los radicales. La etapa de terminación es quizás la etapa más compleja en la polimerización por radicales libres, ya que esta se constituye de eventos consecutivos de radicales poliméricos bajo difusión traslacional aproximándose lo suficiente para reaccionar, por lo tanto esta etapa es controlada por los efectos difusionales que presentan los radicales poliméricos [26]. La terminación por combinación se lleva a cabo cuando dos cadenas poliméricas con centros radicales activos reaccionan para formar una sola cadena [12]. 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 figura 1.9 [12].

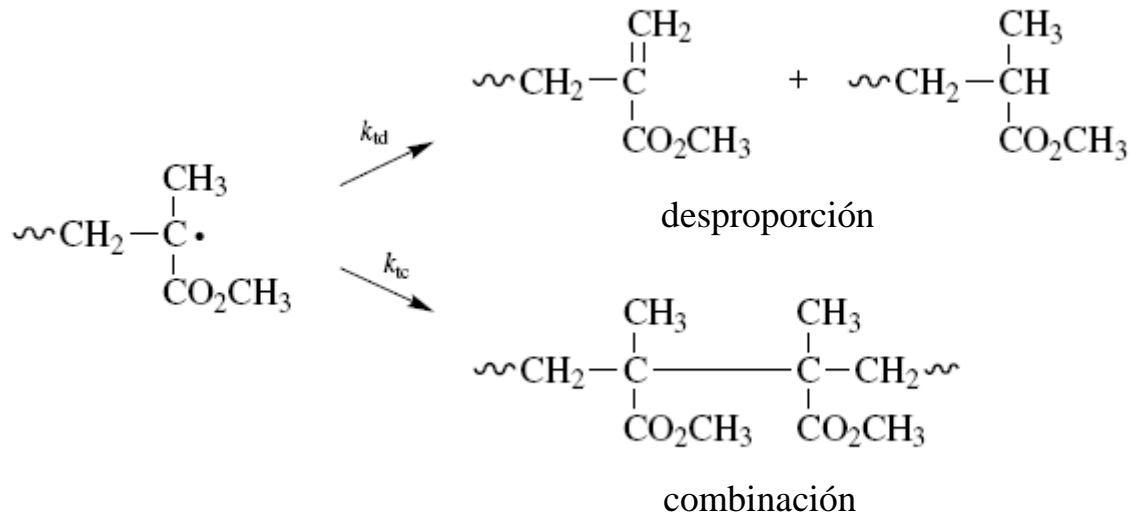


Figura 1.10 Terminación por acoplamiento y desproporción

El modo de terminación es de gran importancia ya que afecta la arquitectura del polímero y por lo tanto sus propiedades. Por ejemplo, las insaturaciones resultado de la terminación por desproporción pueden participar en reacciones posteriores para producir estructuras ramificadas



[26], mientras la terminación por acoplamiento resulta generalmente de la unión de dos extremos de radicales poliméricos y este tipo de enlaces junto con las insaturaciones contribuyen a la estabilidad térmica del material [26]. 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 [12].

En general la polimerización vía radicales libres tiene las siguientes características;

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

## I.VI Cinética de Copolimerización

La polimerización de cadena es posible llevarla a cabo utilizando un solo monómero, 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 [12, 24], 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 [28, 29]. La estructura del copolímero que se pueden obtener puede ser al azar, alternado, en bloque o injertado [12]. Al igual que en la homopolimerización, la copolimerización vía radicales libres procede vía iniciación, propagación y varios tipos de reacciones de terminación (como reacciones de transferencia a monómero, iniciador, solvente, etc., terminación radical-radical vía acoplamiento o desproporción (Figura 1.11).



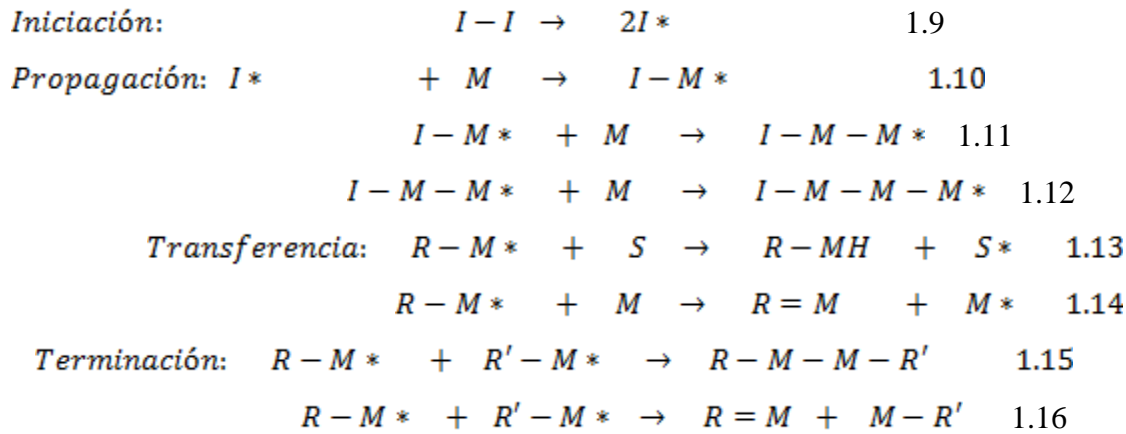


Fig.1.11 Esquema general de reacción para polimerización vía radicales libres.

Sin embargo el hecho de la presencia de más de un tipo de monómero agrega un grado de complejidad a la cinética de reacción, lo que se ilustra en la figura 1.12.

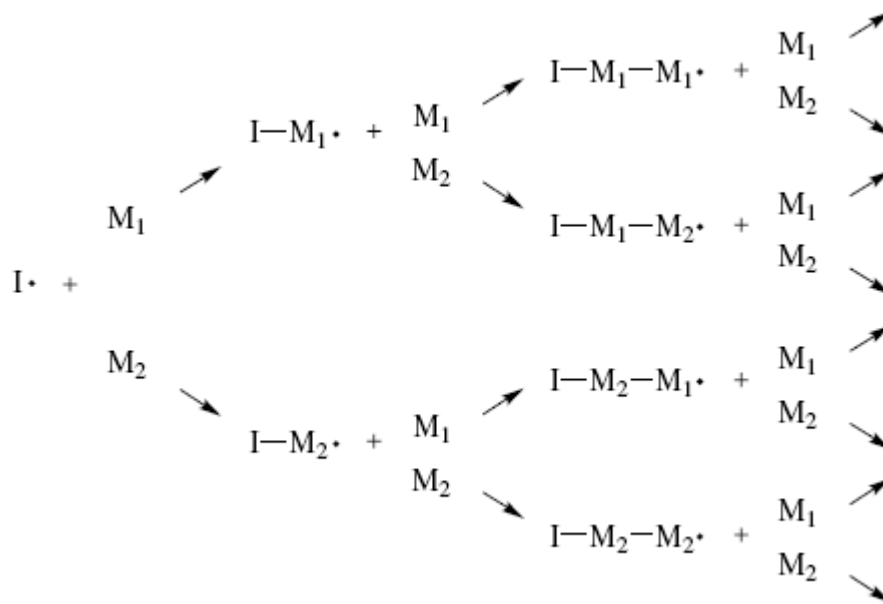


Figura 1.12 Posible secuencia de propagación en copolimerización vía radicales libres.

Es claro del esquema anterior, que la presencia de más de un tipo de unidad estructural adiciona una dimensión extra al rango de posibles polímeros que pueden estar ensamblados para una mezcla de monómeros dada. Para cada etapa de propagación hay dos diferentes moléculas de monómeros que se incorporan a la cadena en crecimiento y surge una cantidad de radicales de propagación diferentes, cada uno diferente en su composición total, secuencia de distribución y



## SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



composición del grupo final de cadena [24]. Adicionalmente a la longitud de cadena y estereoquímica los copolímeros pueden diferir en:

*Composición*; Las cantidades relativas de cada unidad monomérica incorporada al polímero.

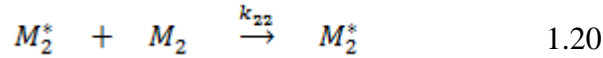
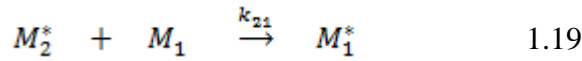
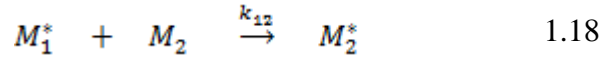
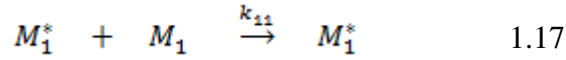
*Secuencia de distribución o microestructura*; la forma en la que las unidades monoméricas se adicionan a la cadena polimérica. Dependiendo de la selectividad de los radicales en propagación (y de las condiciones de polimerización), un rango muy amplio de estructuras es posible, desde copolímero alternado (ABABABABAB. . . .) hasta co-polímero en bloque (AAAAAABBBBBBAAAAAA) con cualquier cantidad de estructuras diferentes aleatorias o semialeatorias en medio (BAAABBABABBB. . . .)

*Composición terminal*; cual unidad monomérica (o secuencia de unidades monoméricas) se encuentra en el extremo activo de la cadena cuando ésta termina vía desproporción o vía transferencia de cadena. Esto es importante si, como frecuentemente es el caso, se requiere una funcionalidad específica.

Como se presenta en el esquema 1.11 la polimerización vía radicales libres consta de tres etapas, cada una con constantes cinéticas diferentes, sin embargo, la etapa de propagación es la que tiene una mayor contribución cinética que las etapas de iniciación y terminación, por lo cual pueden ser omitidas [12]. Con el objetivo de describir la cinética de reacción de la etapa de propagación para la polimerización vía radicales libres, se han desarrollado varios modelos matemáticos dentro de los que se encuentran; el modelo penúltimo explícito, modelo penúltimo implícito y el modelo terminal el cual es uno de los más sencillos, donde la consideración fundamental es que, la reactividad de un centro activo depende solamente de la unidad de monómero terminal de una cadena polimérica, e independiente de la composición previa de la cadena polimérica [18]. Consideremos el caso de la polimerización de dos monómeros  $M_1$  y  $M_2$  donde la manera de iniciación puede ser vía radical, iónica o catiónica, la polimerización produce dos tipos de especies de propagación, una con  $M_1$  en el extremo de propagación y otra con  $M_2$ . Lo que puede representarse con  $M_1^*$  y  $M_2^*$  donde (\*) representa de igual manera un radical, una carboanión o un carbocatión como especie en propagación, dependiendo del caso particular. Si se asume que la reactividad de la especie en propagación depende solamente de la unidad monomérica en el extremo de la cadena, cuatro reacciones de propagación son posibles. Los monómeros  $M_1$  o  $M_2$  se pueden agregar a cualquiera de los extremos de las cadenas crecientes ya sea la de  $M_1$



terminal o la de  $M_2$  terminal, como se observa en el siguiente esquema;



Donde  $k_{11}$  y  $k_{22}$  son las constantes de velocidad de homo-propagación y  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  son las constantes de velocidad propagación cruzada. Todas las reacciones de propagación se consideran irreversibles. El monómero  $M_1$  desaparece de las reacciones 1.17 y 1.19, mientras el monómero  $M_2$  desaparece en las reacciones 1.18 y 1.20. Las velocidades de desaparición de los dos monómeros esta dada por las siguientes expresiones;

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad 1.2$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad 1.3$$

Donde  $[M_1^*]$  y  $[M_2^*]$  representan las concentraciones de los radicales correspondientes. Ahora bien dividiendo la ecuación 1.2 por la ecuación 1.3, obtenemos la relación de las velocidades a las cuales los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  entran al co-polímero, que representan la composición del co-polímero como;

$$-\frac{d[M_2]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad 1.4$$

En el sentido de remover los términos de las concentraciones de  $M_1^*$  y  $M_2^*$  de la ecuación anterior, debemos asumir concentraciones en el estado estacionario para cada una de las especies reactivas  $M_1^*$  y  $M_2^*$  por separado. Para que las concentraciones de  $M_1^*$  y  $M_2^*$  permanezcan constantes, sus velocidades de inter conversión deben ser iguales, es decir, las velocidades de las reacciones 1.2 y 1.3 deben ser iguales:

$$1.5$$



$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2]$$

La ecuación 1.4 puede ser reacomodada y combinada con la anterior 1.5 para dar;

$$\frac{d[M_2]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[M_2^*][M_1]^2}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1]} \quad 1.6$$

Dividiendo tanto el numerador como el denominador del lado derecho de la ecuación 1.6 por  $k_{21}[M_2^*][M_1^*]$  y además combinando el resultado con los parámetros  $r_1$  y  $r_2$  que se definen como;

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad y \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad 1.7 \text{ y } 1.8$$

Finalmente obtenemos;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad 1.9$$

La ecuación 1.9 muestra la relación molar de las dos unidades monoméricas en el copolímero, relacionada con la concentración de los monómeros  $[M_1]$  y  $[M_2]$  en la alimentación y de los parámetros  $r_1$  y  $r_2$ , los cuales están determinados por las razones de reactividad de los monómeros. Cada  $r_n$  como se definió en las ecuaciones 1.7 y 1.8 es la relación de las constantes de velocidad de propagación de homo-propagación entre la constante de velocidad de propagación cruzada. La tendencia de dos monómeros hacia la co-polimerización se determina por los valores de  $r$  que se encuentran entre cero y la unidad, y los valores de  $r_1$  mayores a la unidad significan que  $M_1^*$  reacciona preferentemente con  $M_1$  en lugar de con  $M_2$ , mientras los valores de  $r_1$  menores de la unidad significan que  $M_1^*$  reacciona preferentemente con  $M_2$  en vez de con  $M_1$ . Por otro lado el valor de  $r_1$  igual a cero significa que  $M_1$  es incapaz de reaccionar con  $M_1$  mediante homo-polimerización.



## **I.VII- Métodos de Polimerización Vía radicales Libres**

Los procesos de polimerización pueden clasificarse como homogéneos y heterogéneos. En los procesos de polimerización homogéneos como su nombre lo indica, todos los reactantes, incluyendo monómero, iniciador y solvente, son mutuamente solubles y compatibles con el polímero producido. Por otro lado, en los sistemas heterogéneos, el catalizador, el monómero y el polímero producido son mutuamente insolubles. La polimerización homogénea comprende sistemas en masa o solución, mientras en la polimerización heterogénea se encuentran sistemas en emulsión, mini y micro emulsión y suspensión a continuación se muestra una breve descripción de los procesos antes mencionados.

### **I.VII.I.- Polimerización en masa**

Este proceso ofrece simplicidad con un mínimo de contaminación del producto. Sin embargo, la polimerización en este proceso es difícil de controlar por las características de la polimerización vía radicales libres, como velocidad de polimerización alta debido a la elevada concentración de monómero, lo que propicia que la viscosidad junto con la conversión aumente rápidamente por lo que el control de temperatura del sistema es difícil produciéndose un efecto de autoaceleración por lo cual la formación de puntos calientes (hot spots) es frecuente, causando la degradación y decoloración del polímero formado y una distribución amplia de pesos moleculares debida a las reacciones de transferencia de cadena al polímero que tienen lugar [28]. En casos extremos, en que la velocidad de reacción se sale de control se puede producir el derrame del contenido del reactor. Debido a ello la polimerización en masa no es utilizada a nivel industrial para polimerización en cadena. Sin embargo se utiliza para la polimerización de etileno, estireno y metil meta acrilato, donde los problemas de disipación del calor y la viscosidad se controlan llevando la reacción solamente a bajas conversiones [24].

### **I.VII.II.- Polimerización en Solución**

En este método de polimerización el solvente tiene un papel importante ya que éste disminuye la viscosidad del sistema además de ayudar a la transferencia de calor disminuyendo con ello el efecto de autoaceleración. La velocidad de polimerización así como la conversión aumentan de



manera gradual debido a la reducción de la concentración del monómero.

Este método requiere de la separación del monómero sintetizado, a través de la evaporación del solvente o la precipitación del polímero mediante la adición de un agente de precipitación, por ejemplo en la polimerización de acetato de vinilo, acrilonitrilo y ésteres de ácido acrílico [24].

La polimerización en solución se puede llevar a cabo tanto en proceso por lotes como en proceso continuo. El proceso por lotes consiste en mezclar los reactivos en agitación continua a una temperatura constante durante un periodo de tiempo o mediante el monitoreo de la reacción, de manera alternativa la terminación de la reacción se determina por la disminución en la presión del reactor.

Por otro lado el proceso continuo consiste en un tren de reactores, usualmente más de diez, con los primeros derramándose en los siguientes y los últimos con un control de nivel mediante bombas que controlan la transferencia entre ellos [30]. Sin embargo, la polimerización en solución tiene algunos inconvenientes como que la solubilidad del polímero es limitada, particularmente a pesos moleculares elevados, esto trae como consecuencia que los reactores deben ser grandes para una determinada producción, otra desventaja de la polimerización en solución es la necesidad de seleccionar un solvente inerte que minimice la reacción de transferencia de cadena al solvente.

El solvente generalmente presenta riesgo de toxicidad, explosión, y problemas de olor no asociados con el polímero producido. Finalmente la polimerización en solución es de utilidad comercial limitada en polimerización por radicales libres, pero tiene aplicaciones cuando el producto final requiere una solución, como en ciertos adhesivos y procesos de recubrimientos, por ejemplo; poli acetato de vinilo para convertirse en poli alcohol vinílico y algunos ésteres acrílicos [19, 31]. El polietileno de alta densidad, polibutadieno y el caucho sintético se produce por este proceso.

### **I.VII.III.- Polimerización en Suspensión**

La polimerización en suspensión generalmente incluye la dispersión del monómero, principalmente como líquido en pequeñas gotas, dentro de un medio estabilizado por agitación generalmente agua con pequeñas cantidades de agentes de dispersión y suspensión. El contenido de sólidos totales en el material es de 10-40% al final del proceso. Para que el monómero sea



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



suspendible en un medio de suspensión éste debe ser inmisible o ligeramente insoluble en el medio de reacción. En algunos casos, monómeros parcialmente polimerizados o prepolímeros son utilizados para reducir la solubilidad e incrementar el tamaño de las partículas obtenidas. Los iniciadores utilizados son generalmente peróxidos, aunque en algunos casos se utilizan compuestos iónicos o azocompuestos. Por ejemplo; diacetil, benzil, lauril y terbutil peróxidos. Azo-bis-isobutylonitrilo (AIBN) es uno de los compuestos azo mas utilizados, mientras los alquilo de aluminio y antimonio, cloruro de titanio y óxidos de cromo son iniciadores iónicos típicos. La cantidad de catalizador utilizado depende de la reactividad del monómero y del grado de polimerización deseado, variando de 0.1 a 0.5% en peso respecto del monómero.

Aparte del monómero, el ingrediente más importante en la polimerización en suspensión es el agente de suspensión. A pesar de que se utiliza en pequeñas cantidades (0.1 – 1.50% en peso respecto del monómero), es fundamental en el buen control del proceso, así como en la uniformidad del producto final. El mayor problema en la polimerización en emulsión es la formación y mantenimiento de la estabilidad termodinámica de las gotas, mientras son transformadas de gotas altamente móviles inmiscibles a las partículas sólidas sin que se precipiten formando aglomerados. Los agentes de estabilización son utilizados en dos formas:

- 1) Agentes activos de superficie (tenso-activos) como ácidos grasos y algunas sales inorgánicas como carbonatos de calcio y magnesio, fosfatos de calcio, óxidos de aluminio y titanio reducen la tensión superficial entre el agua y las gotas de monómero logrando buena estabilidad en esta interface. También reducen la viscosidad de superficie de las gotas.
- 2) Polímeros solubles en agua como la gelatina, metil celulosa, alcohol polivinílico, almidones, gomas y poli ácidos acrílicos y sus sales alcanzan la viscosidad del medio acuoso suspendido actuando como capa protectora.

La polimerización en suspensión tiene numerosas características atractivas como; primero el uso de agua como medio de dispersión lo cual impacta en la economía del proceso ya que es más económico que los solventes orgánicos utilizados en la polimerización en solución. Segundo, siendo el agua la fase dispersa actúa como medio de transferencia de calor, la remoción del excesivo calor producido por la polimerización no es un problema y el control de la temperatura es relativamente simple. Otra ventaja de este proceso es la calidad del producto obtenido. El



producto es mucho más fácil de purificar que en los sistemas en emulsión; se observa muy poca contaminación, solo trazas del catalizador, agente de suspensión y dispersión permanecen en la resina. La polimerización en suspensión es el proceso más utilizado para la producción de resinas, prácticamente todas las resinas termoplásticas son sintetizadas mediante este método.

Algunos monómeros que pueden ser polimerizados mediante este proceso son; estireno, metil meta acrilato, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, los fluorocarbonos, y algunos monómeros gaseosos incluyendo etileno, propileno y formaldehído. La secuencia normal de pasos del proceso consiste en siete etapas:

1. Premezclado de iniciador y monómeros
2. Agregar la mezcla del paso 1 al agua, arriba del 35 % (v/v) con agitación para producir el tamaño deseado de las gotas.
3. Agregar los estabilizadores orgánicos o inorgánicos, los cuales deben concentrarse en la interface gota/agua.
4. Reducir la velocidad de agitación para minimizar coalescencia y prevenir la separación de las gotas y el agua, debido a la diferencia de densidades.
5. Alcanzar la temperatura de reacción y mantenerla al nivel de polimerización deseado hasta que la temperatura de reblandecimiento de las partículas se alcanza o la temperatura de éstas excede a la temperatura del reactor (esto ocurre con el agotamiento del monómero, lo cual normalmente plastifica el polímero).
6. Aumentar la temperatura para completar la conversión del monómero.
7. Vaciar el contenido del reactor, enfriar la mezcla de reacción, y separar el polímero.

## **I.VII.IV.- Polimerización en Emulsión**

La polimerización en emulsión fue utilizada por primera vez en la segunda guerra mundial en la producción de caucho sintético. Actualmente es el proceso más utilizado en la síntesis polimérica de acetato de vinilo, cloropreno, varias copolimerizaciones de acrilatos, copolimerizaciones de butadieno con estireno y acrilonitrilo, sustancias que tienen su aplicación en pinturas, recubrimientos, sellantes, materiales de construcción, látex para aplicaciones en medicina, además de la síntesis de Adhesivos Sensibles a la Presión (PSAs) en base acrílico [24]. Lo anterior debido a que comparado con otros procesos como: polimerización en solución y en



masa, los problemas térmicos y de densidad son menos significativos, el estado físico de la emulsión nos permite un mejor control del proceso y el producto de la reacción que puede ser utilizado de manera directa, es decir, sin separaciones o tratamientos posteriores. Aunado a esto, la polimerización por emulsión es el único proceso que nos permite aumentar el peso molecular del polímero, sin disminución de la velocidad de reacción, debido a que en el proceso semicontinuo la adición se lleva a cabo en condiciones de defecto de monómero, que consiste en evitar la acumulación de monómero durante la adición de éste, haciendo la adición mucho más lenta que la velocidad de reacción [24]. Los componentes del sistema son (ver figura 1.13);

- Monómero
- Tensoactivo
- Solvente
- Iniciador
- Solución buffer

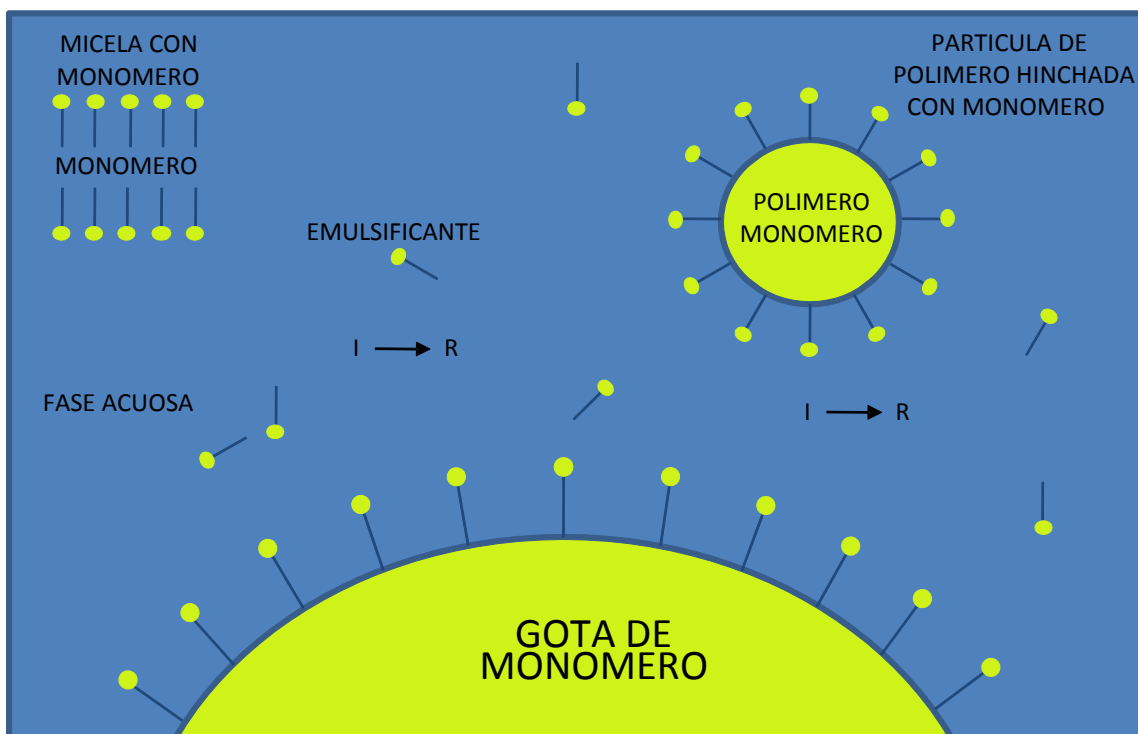


Figura 1.13 Componentes del sistema en emulsión.



El medio dispersante es el líquido en el cual se encuentran dispersos los otros componentes gracias a la acción del emulsificante, que debido a sus moléculas poseen segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos que se adhieren a la superficie de las gotas de monómero y lo estabilizan <sup>[32]</sup>. Juega un papel importante en la nucleación de las partículas de látex, en la emulsificación de las gotas de monómero y en la estabilización de las partículas del polímero durante la polimerización, además de alargar la vida de anaquel del producto. Sin embargo, la aplicación de emulsificantes a la polimerización en emulsión también tiene efectos negativos en las propiedades del producto obtenido como, pobre resistencia al agua, poca adhesión, baja formación de película, color opaco y otras propiedades poliméricas alteradas [33]. Cabe mencionar que lo que distingue a la polimerización en emulsión de la polimerización en suspensión es el hecho de que el sitio de polimerización son las micelas hinchadas con monómero a diferencia de las gotas de monómero en la polimerización en suspensión, siempre y cuando se utilice un iniciador insoluble en la fase orgánica.

La polimerización en emulsión se lleva a cabo en tres etapas.

### ***Etapas I, Nucleación;***

La etapa de nucleación se lleva a cabo al inicio del proceso cuando el sistema está formado de micelas hinchadas con monómero, gotas de monómero, moléculas de tensoactivo disueltas en el medio y radicales libres en la fase acuosa. La nucleación tiene lugar casi exclusivamente en las micelas, ya que las gotas de monómero no compiten de manera efectiva con las micelas, en cuanto a la captura de los radicales producidos en solución debido a su menor área superficial total [24]. Las micelas actúan como el lugar de convergencia del monómero orgánico y el iniciador soluble en la fase acuosa. Las micelas son sitios de reacción más favorables para la polimerización debido a su alta concentración comparada con la del monómero en solución. Mientras la polimerización procede, las micelas crecen por la adición del monómero de la solución acuosa, en la cual la concentración del monómero se mantiene debido a la disolución de monómero proveniente de las gotas de mismo monómero que se encuentran en el sistema [24].

Existen dos mecanismos de nucleación de partícula;

- a) Nucleación micelar de partícula, que ocurre cuando los radicales de la fase acuosa

reaccionan con el monómero disuelto en esta fase y crecen hasta precipitar en las micelas.

- b) Nucleación homogénea de partícula, que envuelve la formación de radicales oligoméricos que se hacen insolubles y precipitan en sí mismos, las cuales subsecuentemente se estabilizan debido a que absorben surfactante y una posterior absorción de monómero, los convierte en partículas similares a las formadas por nucleación micelar.

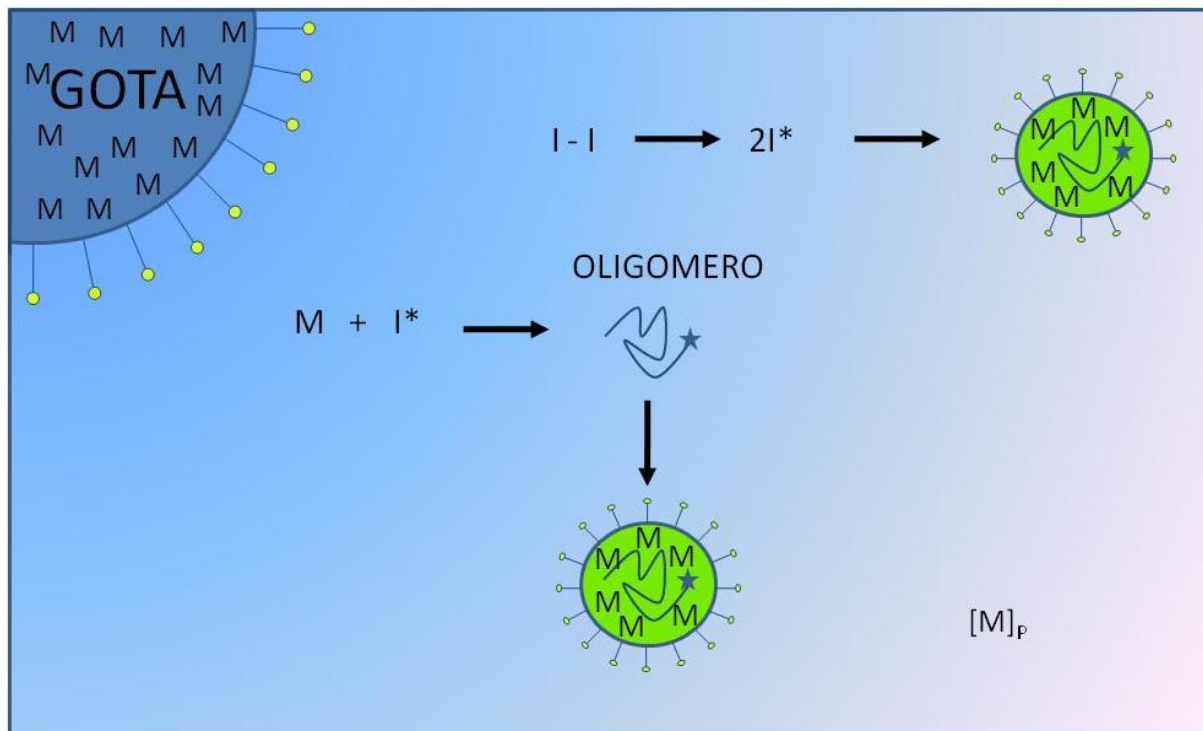


Figura 1.14 Etapa I, Nucleación

Cabe mencionar que la nucleación micelar es predominante cuando la concentración de surfactante se encuentra muy por encima de la primera Concentración Micelar Crítica (CMC). En concentraciones cerca de la CMC, el proceso predominante de nucleación sigue siendo el micelar pero también se presenta la nucleación homogénea.

La situación es diferente cuando la concentración de surfactante se encuentra muy por debajo de la primera CMC ya que las micelas se encuentran ausentes en esta situación y el proceso que ocurre en mayor medida es el de la nucleación homogénea, este proceso se presenta de manera esquemática en la figura 1.14.



Se ha sugerido la existencia de otro proceso importante de crecimiento para las primeras partículas de polímero formadas, en ocasiones llamadas partículas precursoras, se refiere a la coagulación con otras partículas y no a la polimerización del monómero. Este proceso llamado nucleación coagulativa, se considera como parte del proceso global de nucleación en la formación de partículas poliméricas completas <sup>[34]</sup>, y alrededor del 13 al 20% de conversión, la concentración del surfactante disminuye a un nivel por debajo de la CMC. Consecuentemente, las micelas inactivas (aquellas que no tienen una cadena creciente de polímero) son inestables y desaparecen. Como evidencia de esto, la tensión superficial inicial del sistema se incrementa rápidamente debido a la disminución de la concentración del surfactante, y si se detiene la agitación en este momento las gotas de monómero coalescen porque pierden estabilidad. La desaparición de micelas del sistema marca la finalización de esta etapa que se caracteriza también porque tanto la velocidad de polimerización como el número de partículas aumentan de manera considerable.

## ***Etapa II, Crecimiento;***

Al término de la etapa I la polimerización tiene lugar exclusivamente en las partículas hinchadas con monómero debido a que las micelas (el lugar de generación de nuevas partículas poliméricas) han desaparecido. La polimerización procede de manera homogénea en las partículas poliméricas manteniendo la concentración de monómero dentro de éstas constante por la difusión de monómero desde las gotas de monómero, las cuales, en efecto, sirven como reservorios de monómero (figura. 1.11), mientras las partículas de polímero crecen en tamaño, las gotas de monómero desaparecen. Por lo tanto, no hay nucleación de nuevas partículas en esta etapa, y el número de partículas poliméricas permanece constante. Como resultado de esto y de la concentración constante de monómero en las partículas, la velocidad de reacción permanece constante.

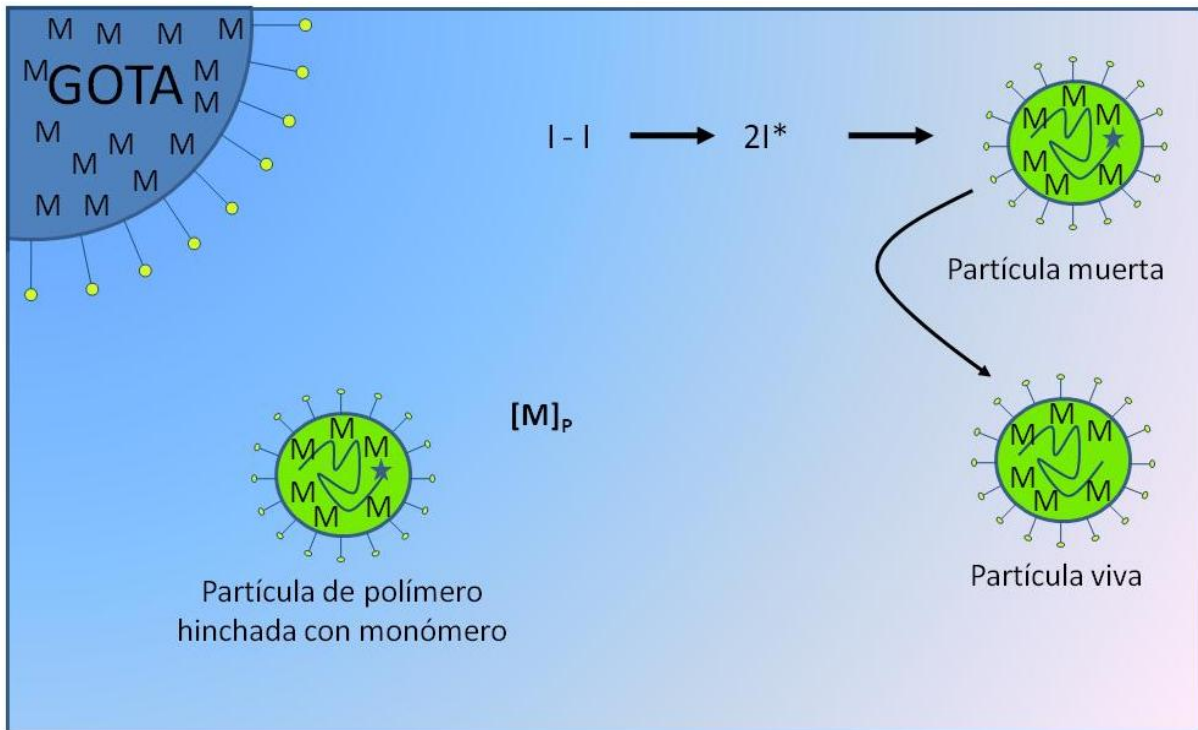


Fig.1.15 Etapa II Propagación

### ***Etapa III, Agotamiento;***

En un grado de conversión del 50 al 80 % los reservorios de monómero que mantenían la concentración a niveles de saturación en las partículas crecientes de polímero se acaban, debido a la desaparición de las gotas de monómero. En este momento, las partículas poliméricas contienen todo el monómero existente del sistema. Mientras la concentración de monómero en las partículas poliméricas disminuye, y la velocidad de reacción disminuye de manera gradual. En esta etapa al igual que en la etapa anterior no hay nucleación de nuevas partículas por lo que el número de partículas permanece constante [26]. (Fig. 1.15).

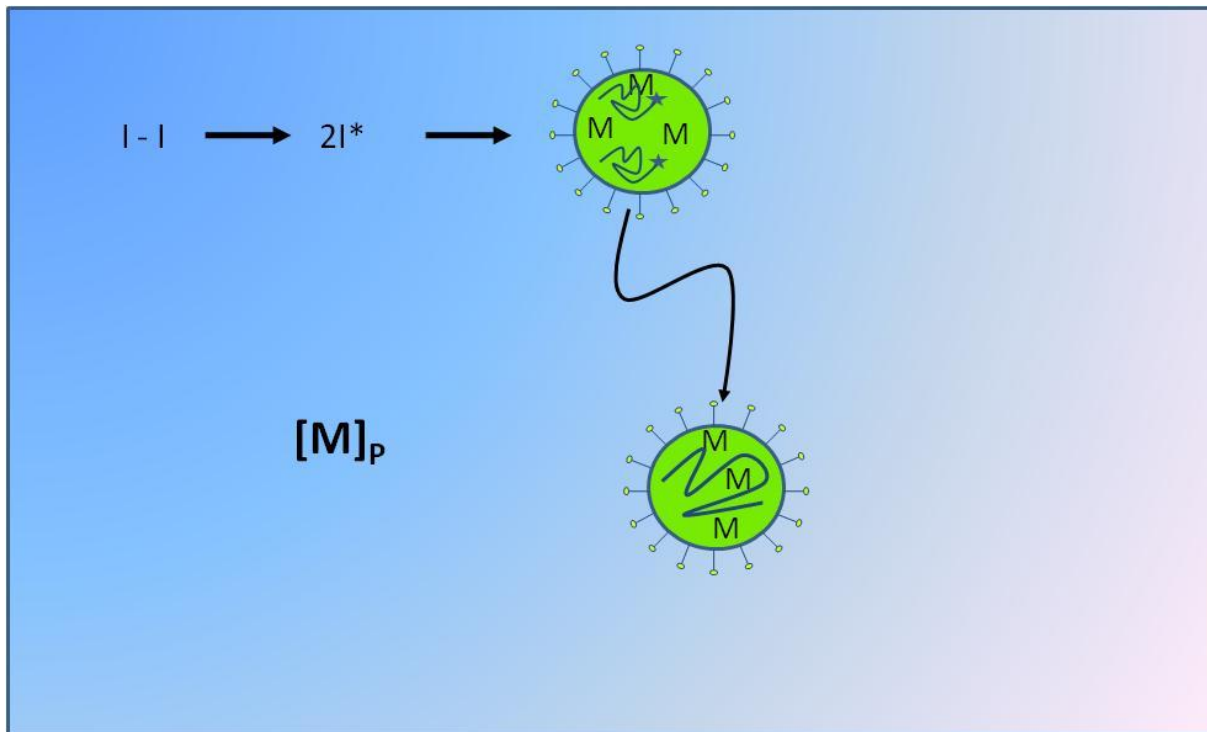


Figura 1.16 Etapa III Terminación.

A pesar de las ventajas que ofrece este proceso sobre otros métodos de polimerización, también posee desventajas, dos de las cuales se presentan en la *etapa II* (Crecimiento), uno de ellos llamado efecto *Trommsdorf*, que se caracteriza por un aumento en la velocidad de polimerización y una exotermia en la reacción, debido a que en este momento las cadenas poliméricas son largas y flexibles y tienden a enredarse entre ellas, por lo que los centros activos pierden movilidad dentro de la partícula y tiene lugar un aumento en la viscosidad y pérdida de estabilidad coloidal. Este efecto se puede controlar mediante la adición de un agente de transferencia de cadena, incrementando la cantidad de iniciador al comienzo de la reacción o mediante un buen control de temperatura. El otro efecto es el llamado efecto *Vítreo*, que consiste en la pérdida de la estabilidad coloidal debido a que en este caso las cadenas son largas pero rígidas, lo que ocasiona que se enreden entre sí y se de la pérdida de la movilidad interna, ocasionando un aumento en el número de radicales en la partícula y aumento de la viscosidad interna. La velocidad de reacción disminuye. Este efecto puede ser controlado mediante el incremento de la temperatura de reacción, la adición de un agente de transferencia de cadena o el aumento de la cantidad de iniciador al comienzo de la reacción [24, 26]. Las características de cada etapa de la polimerización en emulsión las podemos ver en la tabla 1.5.



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA'S BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



Tabla 1.5 Características de las distintas etapas de la polimerización en emulsión

Etapa	Características
<b>Antes de la iniciación</b>	<p>El medio de dispersión, usualmente agua, contiene pequeñas cantidades de emulsificante y monómero.</p> <p>Las gotas de monómero cada una de un tamaño promedio de 10,000 Å se separan debido a la estabilización que les proporciona una capa de moléculas de emulsificante cuyas terminaciones hidrofílicas se dirigen hacia la fase acuosa; concentración de las gotas de monómero <math>10^{10}</math>-<math>10^{11}</math> por ml.</p> <p>Arriba de la CMC, un número de 50-100 moléculas de emulsificante forman micelas de forma esférica de un tamaño promedio de 40-50 Å; algunas micelas se encuentran hinchadas con monómero por lo cual sus dimensiones son del orden de 50-100 Å; la concentración de las micelas es alrededor de <math>10^{18}</math> por ml.</p> <p>Baja tensión superficial debido a la concentración del emulsificante.</p>
<b>Etapa I (12-20% de conversión)</b>	<p>La polimerización se inicia en el 0.1% de las micelas inicialmente presentes.</p> <p>Mientras el monómero se consume en las micelas activas, y el abastecimiento por difusión de monómero desde la fase acuosa y subsecuentemente de las gotas de monómero, las micelas forman partículas hinchadas que se estabilizan por la absorción de moléculas de surfactante proveniente de las micelas inactivas y de las gotas de monómero.</p> <p>El final de la etapa esta marcado por la desaparición de las micelas y el incremento en la tensión superficial; se requiere de agitación para prevenir la coalescencia de las gotas de monómero.</p>
<b>Etapa II (25-50% de conversión)</b>	<p>Baja concentración de moléculas de monómero disueltas.</p> <p>La polimerización tiene lugar exclusivamente en las partículas poliméricas hinchadas con monómero, a través de la difusión del monómero desde las gotas de monómero.</p> <p>Las partículas de polímero crecen mientras las gotas de monómero disminuyen en tamaño.</p> <p>No hay nucleación de nuevas partículas (el número de partículas de látex es constante) y la concentración de monómero dentro de las partículas es constante, la velocidad de reacción es constante.</p> <p>El final de la etapa esta determinado por la desaparición de las gotas de monómero.</p>
<b>Etapa III (50-80% de conversión)</b>	<p>No hay monómero disuelto, emulsificante disuelto, micelas de emulsificante, gotas de monómero o micelas hinchadas con monómero.</p> <p>Debido a que las gotas de monómero han desaparecido, el proveedor de monómero de los reservorios de monómero se ha terminado, por lo tanto la velocidad de reacción disminuye, con la disminución de la concentración de monómero en las partículas de látex.</p> <p>Al final de la polimerización (100 % de conversión) el sistema contiene partículas de polímero (de 50 a 600 nm) dispersas en la fase acuosa</p>

A manera de comparación entre los diversos métodos de polimerización vía radicales libres mencionados en este trabajo, podemos observar las ventajas y desventajas de éstos métodos en la tabla 1.6.





# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



Tabla 1.6 Características, ventajas y desventajas de varios tipos de polimerización

Proceso de Polimerización	Características	Ventajas	Desventajas
<b>Masa (Bulk)</b>	<p>La mezcla de reacción consiste esencialmente de monómero e iniciador en caso de polimerización por reacción en cadena.</p> <p>El monómero actúa como solvente de los polímeros</p>	<p>El producto es relativamente puro debido al mínimo de contaminación.</p> <p>Se incrementa el rendimiento con el volumen del reactor</p>	<p>La naturaleza exotérmica de la reacción de polimerización (particularmente en la polimerización por reacción en cadena) hacen el control de temperatura difícil.</p> <p>El producto tiene una amplia distribución de pesos moleculares.</p> <p>Difícil remoción de trazas de monómero residual.</p>
<b>Solución</b>	<p>Solvente miscible con el monómero, disuelve el polímero</p>	<p>Buena eficiencia en la transferencia de calor, lo que resulta en un buen control del proceso</p> <p>La solución polimérica producida se puede utilizar directamente</p>	<p>Es necesario seleccionar un solvente inerte para evitar la reacción de transferencia al solvente</p> <p>Bajo rendimiento por volumen del reactor</p> <p>Reducción de la velocidad de reacción y de la longitud promedio de cadena</p> <p>No es particularmente adecuada para la producción de polímeros secos o relativamente puros ya que la remoción completa del solvente es difícil</p>
<b>Suspensión</b>	<p>Monómero y polímero insolubles en agua, iniciador soluble en monómero</p>	<p>Remoción de calor y control de temperatura relativamente fácil de controlar</p> <p>El polímero se obtiene en una forma que es conveniente y de fácil manejo</p> <p>El polímero en suspensión se puede utilizar de manera directa</p>	<p>La necesidad de mantener la estabilidad de las gotas, requiere de continua y un mínimo nivel de agitación</p> <p>Posibilidad de contaminación del producto por absorción del estabilizador en la superficie de las partículas</p> <p>Difícil operación continua del proceso</p>
<b>Emulsión</b>	<p>Monómero y polímero insolubles en agua, iniciador soluble en agua</p> <p>Surfactante necesario para mantener la estabilidad de los componentes del sistema, particularmente en los estados iniciales de la polimerización</p>	<p>El estado físico del sistema mejora la eficiencia en la transferencia de calor</p> <p>Es posible obtener elevados pesos moleculares a velocidades altas de polimerización</p> <p>Distribución estrecha de pesos moleculares promedio</p> <p>Látex (emulsión) frecuentemente usada directamente</p>	<p>Difícil obtención de polímero puro debido a la contaminación por uno de los componentes del sistema</p> <p>Difícil y caro si se requiere producir polímero sólido</p> <p>La presencia de agua disminuye el rendimiento del reactor por volumen</p>



Mediante el proceso de polimerización podemos obtener partículas compuestas de diversas morfologías mediante las cuales se pueden diseñar materiales para una aplicación específica, es decir, sintetizar polímeros a la medida (Taylor made).

## I.VIII. Partículas Compuestas

Las partículas compuestas son copolímeros con diversas morfologías. En estos materiales se distinguen dos fases, siendo la fase dispersa el polímero que se encuentra en menor proporción y el polímero en mayor proporción fase dispersante. Este tipo de materiales pueden ser sintetizados por medio de la polimerización en dos etapas, la cual consiste en polimerizar el primer monómero en una etapa y posteriormente el segundo monómero utilizando el primero como semilla para la segunda etapa [35]. El resultado de este proceso son materiales con diferentes morfologías que dependen principalmente de dos factores: (1) fisicoquímicos como, presión, temperatura, composición y naturaleza de los reactivos y (2) cinéticos como tipo de iniciador, velocidad de alimentación al reactor y el grado de entrecruzamiento [36]. Los factores termodinámicos determinan la morfología de equilibrio de la partícula final compuesta, mientras los factores cinéticos determinan la facilidad con la cual la morfología más favorable termodinámicamente se puede alcanzar.

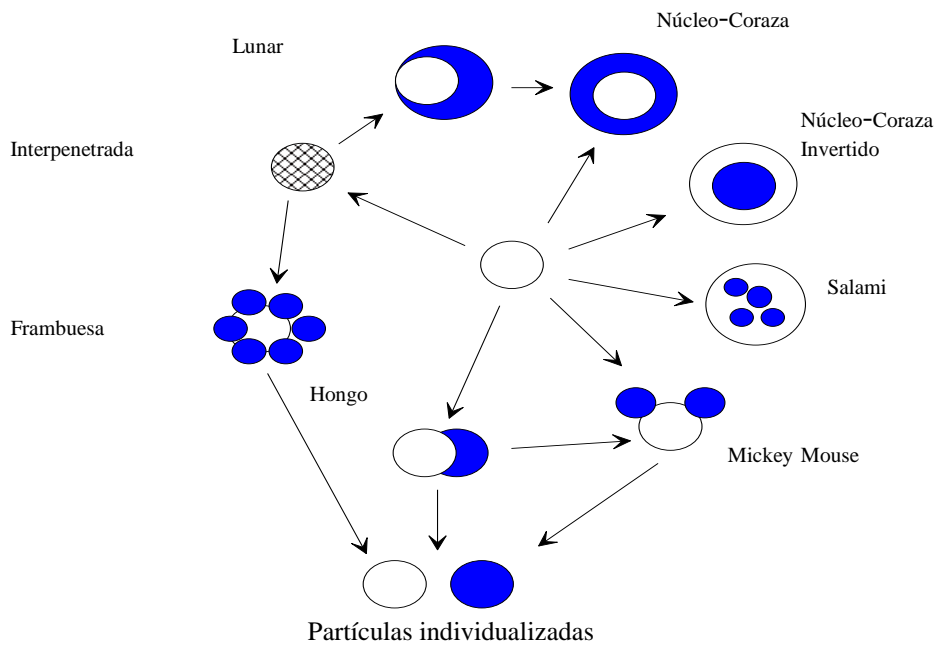


Figura 1.17 Morfologías a partir de la copolimerización.



## SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA'S BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



Las diferentes morfologías que se pueden obtener las podemos observar en la figura 1.13. Por ejemplo una partícula compuesta de PABu/MMA de composición 70/30 sintetizada a una temperatura de 25°C posee una morfología núcleo-coraza y la misma partícula sintetizada a 72°C es del tipo interpenetrada debido a que el efecto de la temperatura le permite penetrar en el núcleo de PABu. Dentro de las morfologías de mayor interés se encuentran las Núcleo-Coraza ya que estas al poseer un núcleo suave la película formada con este polímero tiene flexibilidad y además su capa externa (coraza) rígida le confiere resistencia mecánica [37]. La influencia que tienen los factores fisicoquímicos y cinéticos interviene en la siguiente serie de procesos paralelos [37];

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

Durante el proceso de migración el tamaño de los aglomerados puede variar debido a;

- ✓ Polimerización del monómero dentro del aglomerado.
- ✓ Difusión del polímero desde o hacia el aglomerado.
- ✓ Coagulación con otros aglomerados.

Por otro lado, estudios recientes muestran que tanto el surfactante como el iniciador utilizado tienen efecto en la morfología del látex [38]. La existencia de surfactante en la interfase polímero/agua afecta la tensión interfacial y por lo tanto, la morfología de la partícula formada. Así mismo, el iniciador utilizado afecta la polaridad de la superficie de la partícula, la cual afecta la tensión interfacial entre la fase acuosa y la fase polimérica, afectando de esa manera la morfología de las partículas del látex. La relación que tienen variables como tamaño y morfología de partícula, concentración de ácido acrílico y potencial zeta con el desempeño y uso final de los adhesivos sensibles a la presión son analizadas en este trabajo, para ello se sintetizaron una serie de látex poliméricos mediante polimerización en emulsión, variando el tamaño de las partículas, la cantidad de ácido acrílico y la morfología. La metodología de síntesis y de caracterización de los materiales obtenidos se presenta en el siguiente capítulo.



*CAPITULO II*

**MATERIALES Y  
METODOS  
EXPERIMENTALES**

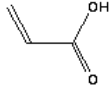
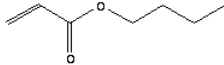
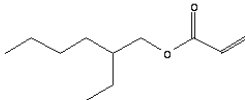
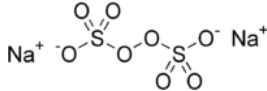
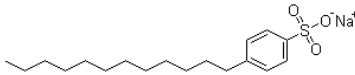


En este capítulo se presentan los materiales utilizados en la síntesis y caracterización de los adhesivos sensibles a la presión funcionalizados con ácido acrílico, también se describen las técnicas y equipos utilizados en la caracterización y medición de las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos.

## II.I- Polimerizaciones

Los látex obtenidos se sintetizaron mediante co-polimerización en emulsión de acrilato de butilo (ABu), 2-etil hexil acrilato (2EHA) y ácido acrílico (AA) todos en grado industrial. El iniciador utilizado en las polimerizaciones fue persulfato de sodio (Baker) grado reactivo, y el tensoactivo empleado en la síntesis fue el dodecilbencensulfonato de sodio grado reactivo. La fase dispersante utilizada fue agua bi-destilada. En la tabla 2.1 podemos ver algunos datos sobre los reactivos utilizados en la síntesis de los látex poliméricos.

Tabla 2.1 Reactivos de síntesis.

Nombre	CAS	Formula	Estructura
Ácido acrílico	79-10-7	$C_3H_4O_2$	
Acrilato de butilo	141-32-2	$C_7H_{12}O_2$	
2-Etil hexil acrilato	103-11-7	$C_{11}H_{20}O_2$	
Persulfato de Sodio	7775-27-1	$Na_2S_2O_8$	
Dodecilbencen sulfonato de sodio	25155-30-0	$C_{18}H_{29}NaO_3S$	



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA

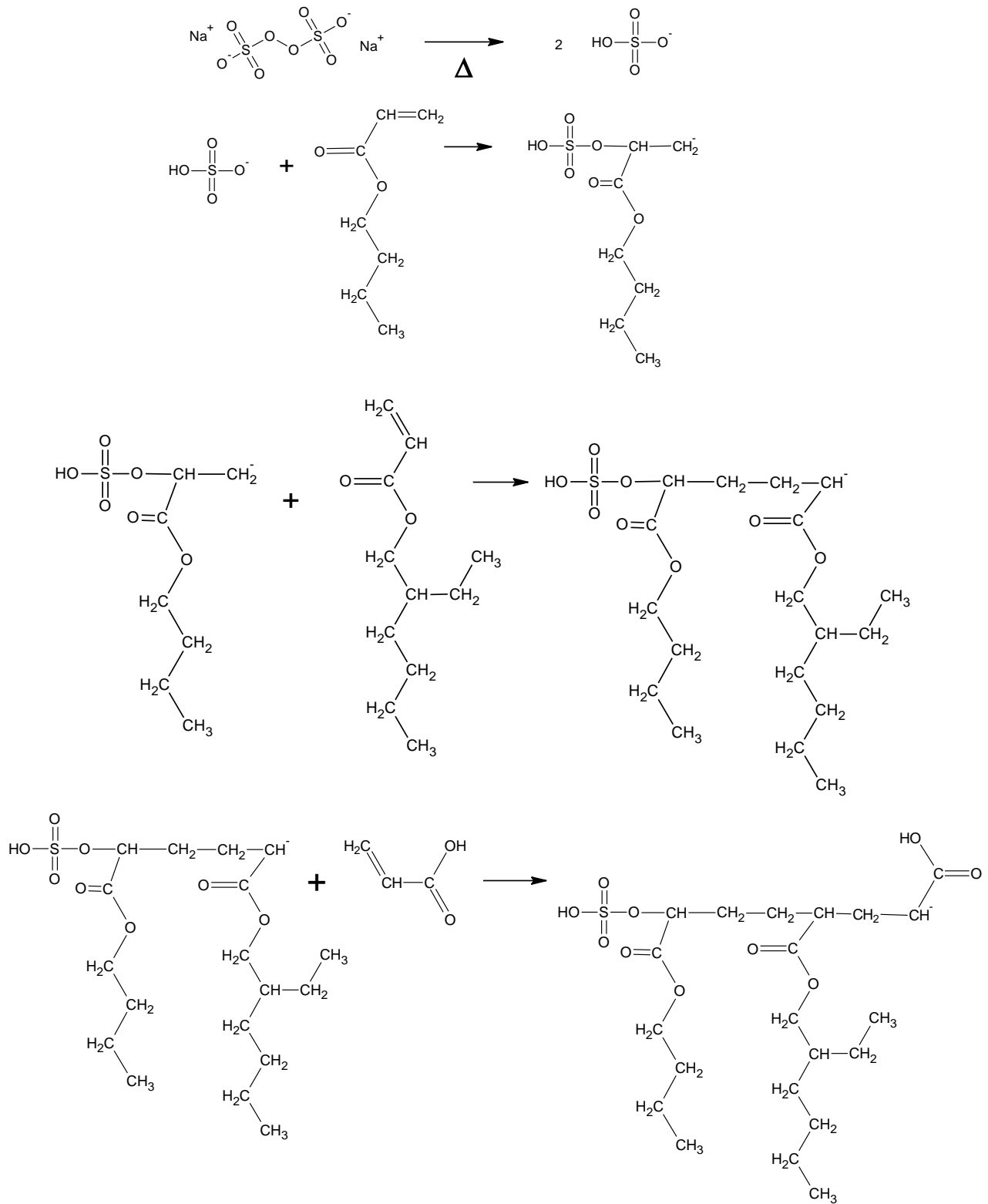


Figura 2.1. Esquema general de reacciones de polimerización.



## II.II- Proceso por Lotes

La síntesis de los adhesivos sensibles a la presión se llevó a cabo mediante un proceso semicontinuo operado en condiciones de defecto de monómero. En la figura 2.1 se muestra el esquema del sistema de reacción, el cual consiste en un reactor de vidrio enchaquetado de 1L de capacidad con una válvula de descarga, un condensador de reflujo, una línea de nitrógeno y un baño térmico para el control de temperatura.

Los reactivos mostrados en la tabla 2.1 se adicionaron al reactor excepto la solución de iniciador. Se inició la agitación a 300 rpm para formar la emulsión a una temperatura de 25 °C. Se inicia la rampa de calentamiento a una velocidad de 3 °C por minuto hasta llegar a una temperatura de 75 °C y se adiciona la solución de iniciador para iniciar la reacción. Una vez que se agrega la solución de iniciador se toman muestras del reactor por medio de la válvula de descarga en charolas de aluminio previamente pesadas y se le agregan unas gotas de hidroquinona para detener la reacción y evitar errores en los cálculos de conversión.

Las muestras se toman cada cinco min durante los primeros 40 min y posteriormente se toman cada 10 min durante 50 min y después se espacian a 20 min hasta que termine la reacción. Las muestras tomadas en las charolas de aluminio se someten a un tratamiento térmico en una estufa a 80 °C durante 20 min y son pesadas para determinar el grado de conversión de la reacción. La secuencia de toma de muestras a lo largo del proceso, se debe a las diferentes etapas de reacción de la polimerización en emulsión vía radicales libres en las cuales los cambios en la conversión son más rápidos en la etapa de iniciación posteriormente en la etapa de propagación y en la etapa de terminación. El final de la reacción se determinó cuando la conversión del proceso permaneció constante respecto del tiempo.

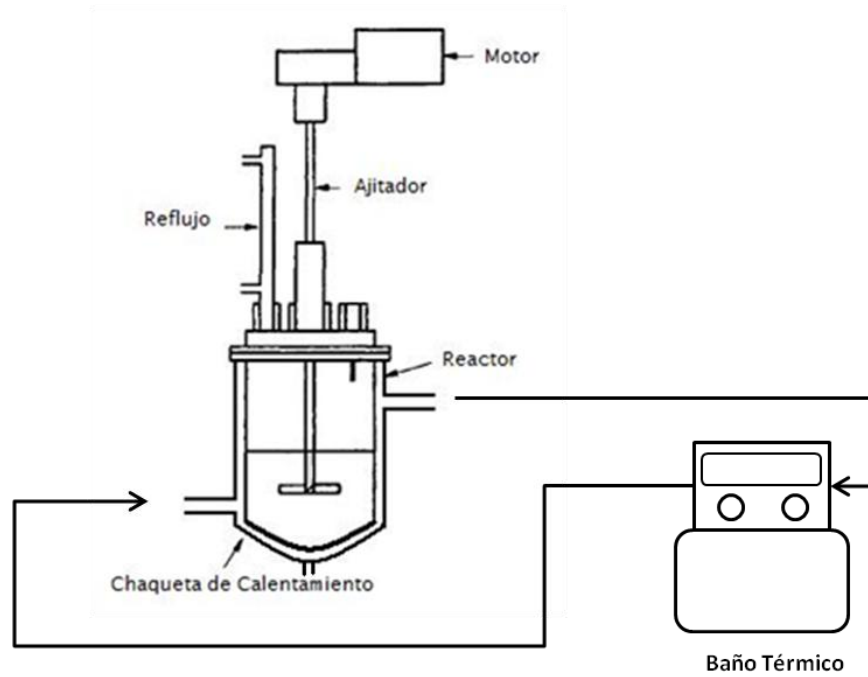


Figura 2.2 Esquema de reacción del proceso por lotes.

Para alcanzar las condiciones de defecto de monómero es necesario controlar la velocidad de adición de la pre-emulsión al reactor con el objeto de obtener partículas monodispersas (distribución de tamaños o  $IP \approx 1.0$ ), lo que implica que:

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

Donde  $m_M$  es la masa de monómero y  $t$  es el tiempo. De esta manera realizando un balance global de masa para un reactor semicontinuo respecto del monómero obtenemos;

$$\begin{aligned} & \text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generacion} - \text{Consumo} = \text{Acumulacion} \\ & F_{Me} - 0 + 0 - r_P V_{rxn} = \frac{dm_M}{dt} \end{aligned} \quad (2.2)$$



Donde  $F_{Me}$  es la velocidad de adición al reactor,  $r_p$  es la velocidad de reacción de la etapa de propagación y  $V_{rxn}$  es el volumen de reacción. Reacomodando la ecuación 2.2 tenemos:

$$\frac{F_{Me}}{V_{rxn}} = r_p \quad (2.3)$$

Para poder operar el proceso en condiciones de defecto de monómero debemos cumplir con la condición de;

$$\frac{F_{Me}}{V_{rxn}} < r_p \quad (2.4)$$

La determinación de  $r_p$  se realizó mediante la polimerización de acrilato de butilo y 2 etil hexil acrilato mediante un proceso por lotes. El cálculo de la velocidad de propagación y la formulación empleada para tal objeto se basaron en trabajos realizados por Corea y cols. [39].

Tabla 2.1 Formulación para proceso por lotes.

Reactivo	Cantidad
Monómero	120 gr.
Solución de NaSO <sub>4</sub> (1.2%)	50 gr.
Sol'n de Tenso Act. (2.4%)	150 gr.
Agua	300 gr.
Masa total	620 gr.
Tasa de sólidos	19.35%

## II.III Proceso Semicontinuo

### II.III.I Látex Núcleo-Coraza

Una vez determinada la velocidad de adición al reactor semicontinuo se procedió a la síntesis de los materiales poliméricos.





# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



Los látex núcleo-coraza se sintetizaron en proporción 70/30 %p/p del total del material. La síntesis se realizó en un proceso en dos etapas donde se varió el diámetro final de la partícula y la concentración de ácido acrílico (0, 1, 3, y 5 %p).

La formulación para la síntesis de los látex núcleo-coraza con 1%p de ácido acrílico se presenta como ejemplo en la tabla 2.2. El total de las formulaciones se encuentra en el anexo correspondiente. El criterio seguido en las formulaciones se basó en variar la cantidad de monómero sintetizado en una primera etapa (semilla) con el fin de obtener diferentes diámetros promedio de partícula y se varió la concentración de ácido acrílico de 0 a 5 %p para cubrir el rango de aplicación del material y debido a que a mayores concentraciones el material pierde estabilidad y precipita. El contenido de sólidos del material está dentro del rango de aplicación industrial.

Tabla 2.2 Formulación para los látex núcleo coraza con 1 % de ácido acrílico y un tamaño promedio de partícula de 400 nm.

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	5.0 g	89.5 g	37.2 g
2-EHA	-	89.5 g	37.2 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	2.60 g

Para la síntesis de los látex con morfología núcleo coraza el proceso de síntesis fue de la siguiente manera: en una primera etapa se sintetizó la semilla de acrilato de butilo adicionando los componentes correspondientes a la columna de reactor (Tabla 2.2) en la formulación exceptuando la solución de iniciador. Se inicia la agitación a 300 rpm con el objeto de formar la emulsión y se inyecta un flujo de nitrógeno para asegurar la atmósfera inerte. Una vez que se alcanza la temperatura de reacción de 75 °C, se agrega la solución de iniciador para que comience la reacción. El proceso se ilustra en la figura 2.3.

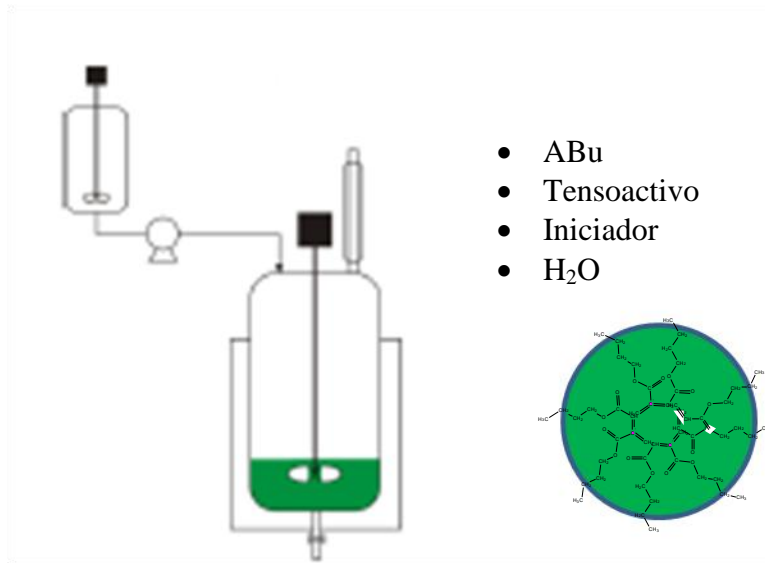


Figura 2.3 Síntesis de semilla

Una vez preparada la semilla, se preparó la primera adición de acuerdo a las cantidades mostradas en la tercer columna de cada formulación (Tanque de adición 1) y se inicia la primera adición al reactor a una velocidad de 1.7 ml/min, la cual es menor a la determinada mediante los datos obtenidos del proceso por lotes para las condiciones de defecto de monómero (Figura. 2.4). La composición de los monómeros para la síntesis fueron 50/50 %p.

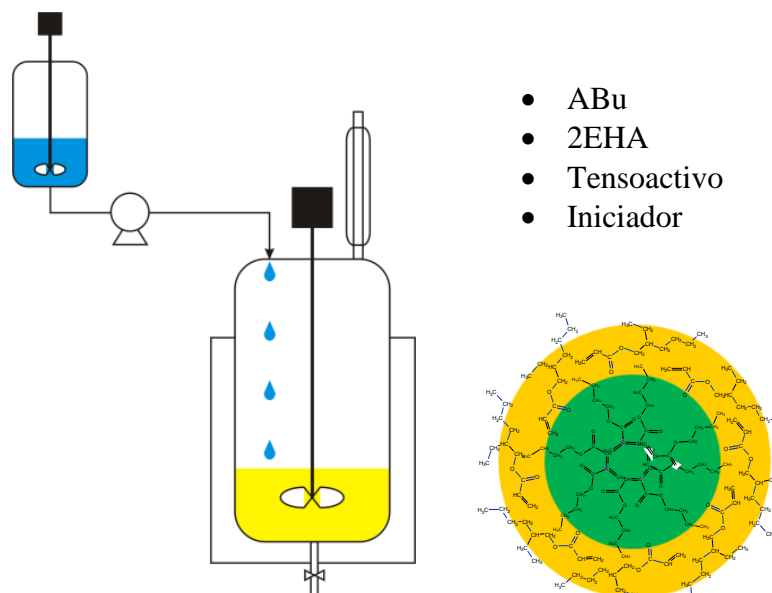


Figura 2.4 Síntesis del núcleo de los látex poliméricos.

Terminado el núcleo, se prepara la segunda adición mediante el mezclado de los componentes presentes en la cuarta columna de las formulaciones (Tanque de adición 2). En esta parte se prepara la coraza de poli(acrilato de butilo-co-acrilato de 2-etil hexil-co- ácido acrílico). La concentración del ácido acrílico se varió en la corza en 0, 1, 3 y 5 %p. Esta etapa se muestra de manera esquemática en la figura 2.5.

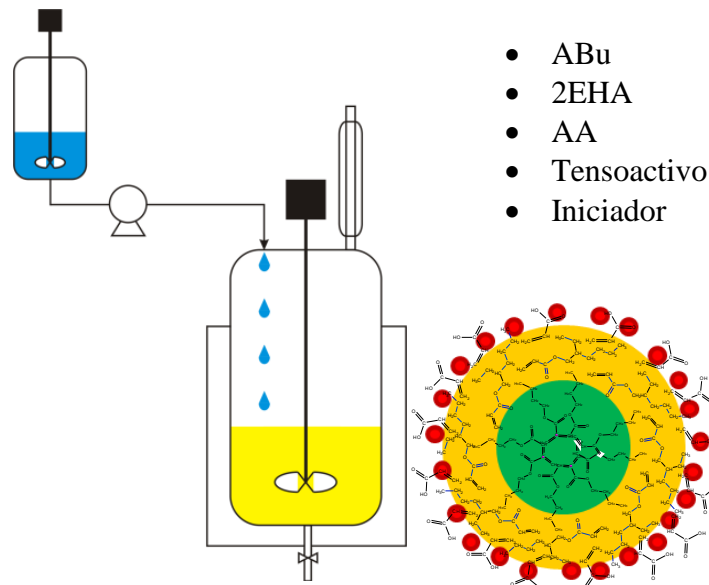


Figura 2.5 Síntesis de la coraza de los látex poliméricos.

Al terminar la segunda adición se deja pasar 30 min y se adiciona una cantidad de iniciador para asegurar que no haya monómero residual presente en el material sintetizado y se mantienen en el sistema a las mismas condiciones durante otros 30 min.

## II.III.II Látex Homogéneos

Para el caso de la síntesis de los látex con morfología homogénea, la síntesis se llevó a cabo en el mismo sistema de reacción utilizado para la síntesis de los látex núcleo-coraza. Se utilizaron las formulaciones correspondientes para cada tamaño de partícula y concentración de ácido acrílico. La formulación correspondiente al 1 % de ácido acrílico y 400 nm de tamaño promedio de partícula se muestra como ejemplo en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Formulación para los látex homogéneos con 1 % de ácido acrílico y un tamaño promedio de partícula de 350 nm.

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	2.5 g	126.7 g
2-EHA	2.5 g	126.7 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	2.6g

La síntesis de estos látex se realizó de la siguiente manera: en una primera etapa se sintetizó la semilla de acrilato de butilo adicionando los componentes correspondientes a la columna de reactor en la formulación, exceptuando la solución de iniciador. La velocidad de agitación se fijó en 300 rpm. Se aseguró una atmósfera inerte con la inyección de nitrógeno al sistema. La temperatura de reacción fue de 75 °C y se controló mediante un baño térmico. Una vez que se alcanzó la temperatura deseada se agregó la solución de iniciador para comenzar la reacción. La figura 2.6 presenta de manera esquemática el sistema de reacción.

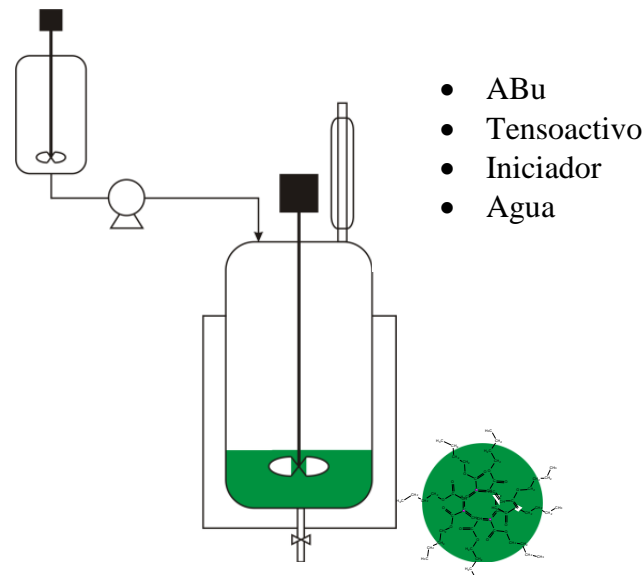


Figura 2.6 Síntesis de semilla para látex homogéneo.

Terminada la síntesis de la semilla, se prepara la emulsión en el tanque de adición con las cantidades mostradas para cada formulación en la tercera columna (Tanque de adición 1). Se inicia la adición al reactor a una velocidad menor de  $2.1 \text{ cm}^3/\text{min}$  para asegurar la operación en condiciones de defecto de monómero (Fig. 2.7). Una vez que se termina la adición de la pre-emulsión se mantiene el sistema a la misma temperatura durante 30 min y se adiciona una cantidad de iniciador para asegurar que el monómero residual reaccione por completo y se dejar el sistema a las mismas condiciones durante otros 30 min antes de descargar el reactor.

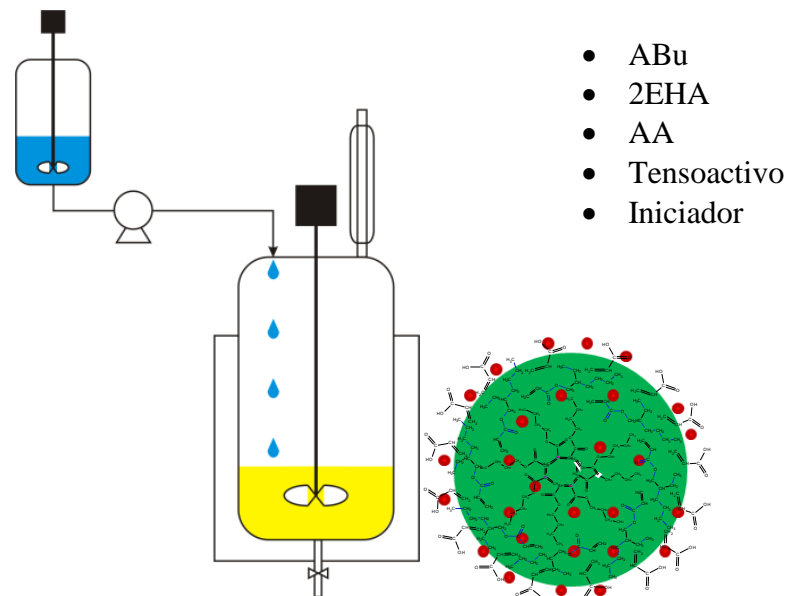


Figura 2.7 Síntesis de las partículas homogéneas.

## II.IV Métodos de Caracterización

### II.IV.I Análisis Gravimétrico

El análisis gravimétrico se aplicó a todos los materiales sintetizados. El procedimiento fue:

- 1.- Se cortan y pesan rectángulos de papel aluminio (p1)
- 2.- Se coloca un volumen determinado de látex (de 0.1 ml hasta 1.0 ml) en las canastillas formadas de papel aluminio con incrementos de 0.1ml y se pesan (p2)
- 3.- Se colocan las canastillas con el látex en una estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min.



4.- Una vez que se seco el látex se pesan las canastillas (p3).

5.- Se determinan las masas de látex y de polímero en cada canastilla mediante las siguientes ecuaciones:

$$w_L = p_1 - p_2 \quad 2.5$$

$$w_p = p_1 - p_3 \quad 2.6$$

6.- Los datos obtenidos de esta manera se graficaron y mediante un ajuste lineal se obtiene la tasa de sólidos ( $t_s$ ) para cada material con la siguiente fórmula:

$$w_p = t_s \times w_L \quad 2.7$$

El procedimiento descrito anteriormente se aplicó para todos los materiales sintetizados.

## II.IV.II Dispersión Dinámica de Luz

### II.IV.II.I Tamaño de Partícula

La dispersión dinámica de luz (también conocida como espectroscopia de correlación de fotones o dispersión cuasi-elástica de luz) es una técnica para medir el tamaño de las partículas en la región de sub-micras. Mide el movimiento browniano de las partículas causado por el bombardeo de las moléculas del solvente que se encuentran alrededor de las partículas. Entre más grandes sean las partículas, el movimiento browniano será menor. Dentro de las variables que tienen una influencia directa en el fenómeno están la temperatura que debe permanecer estable durante la medición y la viscosidad del medio.

El equipo utilizado es de la marca Malvern modelo Zetasizer Nano Series. Las muestras de látex fueron preparadas a una tasa de sólidos de 10 ppm con agua bi-distilada a 25 °C, posteriormente se coloca 5 cm<sup>3</sup> de muestra en la celda porta muestra del equipo y se procede a la medición. Detalles del fundamento se encuentran en la sección correspondiente del anexo A.



## II.IV.II.II Potencial Zeta ( $\zeta$ )

El potencial zeta es una propiedad física que exhibe cualquier partícula en suspensión e indica el grado de estabilidad coloidal del sistema además de poder relacionarla con las propiedades mecánicas de ciertos materiales poliméricos. Bajo ciertas circunstancias, las partículas en una dispersión pueden adherirse unas a otras y formar agregados que crecen en tamaño conforme se adhieren más partículas. Al proceso de formación de agregados se le llama floculación y puede que éstos agregados sedimenten y ocurra la separación de fases. Si los agregados cambian a una forma más densa, el proceso se llama coagulación y puede ocurrir la separación de fases por sedimentación. Estos fenómenos se deben a la existencia de una carga neta en la superficie de las partículas, la cual en un determinado medio afecta la distribución de iones en la zona que rodea la interfase con carga opuesta a la de la partícula suspendida por lo que se puede decir, que existe una doble capa eléctrica alrededor de cada partícula [40]. Una de las consecuencias de la existencia de cargas eléctricas alrededor de las partículas es que interactúan con campo eléctrico aplicado, y estas interacciones se definen como efectos electrocinéticos. Existen cuatro tipos de efectos dependiendo de la forma en la que se induce el movimiento:

*Electroforésis*; movimiento de partículas cargadas relativo al líquido en el cual están suspendidas bajo la influencia de un campo eléctrico.

*Electroósmosis*; movimiento de un líquido relativo a una superficie estacionaria cargada bajo la influencia de un campo eléctrico.

*Potencial de flujo*; el campo eléctrico se genera cuando un fluido fluye a través de una placa cargada estacionaria.

*Potencial de sedimentación*; el campo eléctrico se genera cuando las partículas cargadas se mueven respecto del líquido estacionario en el cual se encuentran suspendidas.

La preparación de las muestras para la determinación del potencial zeta se muestra a continuación:

Se hace una dilución a 10 ppm de sólidos con agua bi-destilada.

Se colocan 5 cm<sup>3</sup> de la dilución en la celda para medir potencial.

Se coloca la celda con la muestra en el equipo e inicia la medición a 25 °C.



El equipo utilizado para la determinación del potencial zeta es de la marca Malvern Instruments modelo Zetasizer Nano Series y se encuentra en el Laboratorio de Investigación en Ingeniería Química Ambiental de la ESIQIE IPN.

## II.IV.II.III Peso Molecular

El peso molecular es una variable muy importante en los polímeros ya que está relacionada directamente con sus propiedades físicas. En general podemos decir que los polímeros tienen pesos moleculares que van desde 100 hasta millones [41]. Existe una gran variedad de métodos para determinar o estimar el peso molecular de macromoléculas, entre los cuales se encuentran cromatografía de permeación de gel (GPC), cromatografía de líquidos de alto desempeño (HPLC), ultracentrifugación (UC), espectroscopía de masas (MS), dispersión estática de luz (SLS), y dispersión dinámica de luz (DLS). Dentro de la categoría de peso molecular absoluto UC, MS y SLS son las únicas técnicas que nos pueden dar el valor absoluto de peso molecular, es decir, en ausencia de un estándar de calibración. Las técnicas restantes solo dan una estimación del peso molecular, por comparación de la propiedad medida con la misma propiedad medida para una serie de estándares de cierta similitud. La técnica utilizada para la determinación de los pesos moleculares en este trabajo es la Dispersión Estática de Luz (DEL) la cual es una técnica utilizada para caracterizar las moléculas en solución. La preparación de las muestras es como sigue:

Se preparan 3 diluciones de polímero agua bi-destilada a concentraciones de 5, 10 y 15 ppm.

Se coloca en una celda porta muestra 5 ml de la molécula prueba (Tolueno).

Se coloca en otra celda porta muestra 5 ml del solvente utilizado en las diluciones (Agua bi-destilada).

Se inicia el procedimiento de medición según lo indica el equipo.

El equipo utilizado para la determinación del potencial zeta es de la marca Malvern Instruments modelo Zetasizer Nano Series y se encuentra en el Laboratorio de Investigación en Ingeniería Química Ambiental de la ESIQIE IPN.





Una descripción más detallada del fundamento de la técnica y del procedimiento de medición se encuentra en la sección del apéndice correspondiente.

## II.IV.III Propiedades Mecánicas

Las principales pruebas que caracterizan el desempeño de los PSA's, se basan en el mecanismo de adhesión y desprendimiento del material y éstas son pelaje, sensibilidad a la presión y esfuerzo de corte. Estas pruebas se realizan comúnmente en cintas de 25.4 mm (1.0 pulgadas) de ancho preparadas mediante un recubrimiento preciso de 0.025-0.050 mm de espesor del adhesivo (seco) en un soporte estándar, como una delgada película de poliéster de 0.025-0.050 mm, ya que la película de poliéster elimina las posibles contribuciones ocultas del material a las mediciones del adhesivo [8]. Las pruebas de los PSAs requieren los mismos protocolos de medición de todos los adhesivos como, preparación cuidadosa de las muestras, sustratos limpios y reproducibles, conocimiento de que los resultados obtenidos son los esperados, etc. Los PSA's son materiales visco elásticos, por lo tanto los resultados son muy sensibles a la velocidad a la que se llevan a cabo las pruebas y a las condiciones ambientales de temperatura y humedad. Para reducir los efectos de la temperatura y la humedad del ambiente, los estándares de la American Estándar for Testing and Materials (ASTM) y la Pressure Sensitive Test Council (PSTC) fijaron las condiciones de prueba a 23°C y 50% de humedad relativa.

Los procedimientos para la evaluación de los materiales sintetizados en este trabajo son los establecidos por la ASTM y sus normas se muestran a continuación para cada propiedad.

Pelaje; D3330/D 3330M-04

Sensibilidad a la Presión; D 6195-03

Esfuerzo de corte; D 3654/D 3654M-02

Los equipos utilizados para la evaluación de las propiedades mecánicas de pelaje y sensibilidad a la presión se muestra en la figura 2.8 y para la prueba de esfuerzo de corte en la figura 2.9.



Figura 2.8.- SINTEC 1/S de MTS



Figura 2.9.- 8 Bank Oven-HT-8 de Chemsultants Intenational

## II.IV.IV Espectroscopia Infrarrojo

El espectro de vibración (IR o Raman) es el resultado de interacciones de los movimientos vibracionales de una molécula con radiación electromagnética. La región del espectro del infrarrojo abarca la radiación con número de onda comprendidos entre  $12.800$  y  $10\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a la longitud de onda de  $0.78$  a  $1.000\text{ }\mu\text{m}$ . Por razones de instrumentación de los



equipos y de aplicación de la técnica se divide al espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano tabla 2.5 [42, 43].

Tabla 2.5. Regiones del espectro infrarrojo

Región	Intervalo de longitud de onda ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Intervalo de número de onda ( $\nu$ ), $\text{cm}^{-1}$	Intervalo de frecuencias ( $\nu$ ), Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12,800 a 4,000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Medio	2.5 a 50	4,000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1,000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

El procedimiento de preparación de la muestra depende de su estado de agregación. En este trabajo se prepararon las muestras en estado sólido mediante el procedimiento siguiente.

- \* Se toman  $5 \text{ cm}^3$  de látex y se colocan en una estufa a  $80^\circ\text{C}$  durante 30 min.
- \* Una vez obtenido el polímero seco, se toma una muestra de 1 mg y se mezcla con 100 mg de polvo de KBr; se tritura la mezcla en un mortero hasta alcanzar un tamaño de partícula de 2 a 5 micras para evitar las pérdidas de radiación por dispersión.
- \* La mezcla se comprime a  $700\text{-}1000 \text{ kg/cm}^2$  para dar un disco transparente.
- \* Se coloca el disco en la trayectoria del haz del instrumento para su análisis espectroscópico.

## II.IV.V Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

EL microscopio electrónico de transmisión (MET) opera bajo el mismo principio del microscopio de luz con la diferencia de que la fuente de luz es una fuente de electrones, lo que le proporciona una resolución mucho mayor. Este incremento en la resolución permite el estudio de objetos de tamaños en el rango de 5-80 nm, como virus y macromoléculas.

Los polímeros al igual que las muestras biológicas, tienen números atómicos bajos, muestran baja dispersión, y por lo tanto tienen bajo contraste en MET, además de que son altamente sensibles al haz, lo que debe ser tomado en cuenta. Los métodos de preparación de muestras de polímeros para análisis por MET son una combinación de los métodos desarrollados para materiales biológicos y metálicos adaptados para macromoléculas.

El procedimiento de preparación de la muestra de látex en este trabajo fue:



- ✓ Se toma 1 ml de látex y se diluye hasta 10 ppm con agua bidestilada.
- ✓ Se coloca una gota de la dilución del polímero sobre la celda del MET y se deja secar a temperatura ambiente por aproximadamente 15 minutos.
- ✓ Se coloca la celda en el microscopio y se procede a su análisis.

Información más detallada sobre el manejo del equipo y fundamento de la técnica se muestra en la sección correspondiente del anexo A.

## II.IV.VI- Titulación y pH-Metría

El pH es una unidad de medida de la acidez o alcalinidad de una solución, y es expresada como el logaritmo negativo de la concentración del ion  $H^+$ .

$$pH = -\log [H^+]$$

La escala de pH va desde pH=0 que representa un grado de acidez extremo, hasta un pH=14 que representa un grado alcalino extremo y un pH=7 que es un grado neutro. Para medir un valor de pH es necesario tener dos electrodos, uno de referencia y otro de medición. El fundamento bajo el cual esto opera es el siguiente. Cuando dos metales son puestos en contacto uno con el otro, ocurre una diferencia de voltaje debida a la diferencia en la movilidad de los electrones. Cuando un metal es puesto en contacto con una solución de sales o ácidos, se produce un potencial eléctrico similar. De manera similar, se desarrolla un potencial eléctrico cuando un líquido es puesto en contacto con otro, pero se requiere de una membrana para mantener los líquidos separados[44, 45].

Las mediciones de pH de los látex sintetizados en este trabajo se llevaron a cabo con un pH metro marca Corning modelo 340 y se realizaron de manera directa sin dilución de los látex y previa calibración del equipo.

Las mediciones de pH se realizaron siguiendo el procedimiento marcado por el fabricante del pH metro, cuyos pasos se indican a continuación.

Preparación del electrodo: Sacar el electrodo de la solución de KCl y checar el nivel de solución en el electrodo.

Presionar Calibrar y colocar el electrodo en la solución buffer (pH 7.0) y presionar leer hasta que la medición se estabilice y deje de parpadear.



## SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



Sacar el electrodo de la solución buffer, enjuagarlo con agua destilada y secarlo con una toalla de papel seca.

Repetir el procedimiento para las soluciones buffer de pH 4 y 10.

Medición de una muestra: introducir el electrodo en la solución a medir, presionar leer y esperar a que la lectura se estabilice.

Limpia el electrodo con agua destilada, secar y colocar el electrodo en una solución de KCl.

Para corroborar los resultados y hacer la determinación de los coeficientes de partición se titularon los látex con una solución de NaOH siguiendo el procedimiento siguiente:

- ✓ Se pesa un pellet de NaOH y se disuelve en 100 ml de agua destilada.
- ✓ Se valora la solución de NaOH con una solución de un patrón primario (Biftalato de Potasio).
- ✓ Se hacen diluciones de la solución de NaOH para titular los látex.

Las muestras de látex se prepararon de la siguiente manera.

- ✓ Se toma 1 ml de látex y se le añaden 3 ml de Hexano, para separar la fase orgánica de la acuosa se coloca la muestra en un ultrasonido durante 10 min.
- ✓ Se procede a la titulación con las soluciones de NaOH.

El fundamento detallado de pH-metría se muestran en la sección correspondiente, en el anexo A.



*CAPITULO III*

**RESULTADOS Y  
DISCUSION**



En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis de los látex mediante proceso por lotes y mediante proceso semicontinuo, así como también los resultados de la caracterización de los látex mediante dispersión dinámica y estática de luz, propiedades mecánicas, microscopia de transmisión de electrones y pH metría. El potencial zeta demuestra la relación de la concentración de ácido acrílico en las partículas con las propiedades mecánicas que a su vez controlan el desempeño y la aplicación final del material polimérico. Las medidas de diámetro de partícula muestran el efecto que tiene la superficie total de contacto del adhesivo en las propiedades mecánicas. Finalmente los resultados de pH metría y coeficientes de distribución proporcionan información acerca de la densidad de carga en la superficie de las partículas.

## III.I Síntesis de Látex (Proceso por Lotes)

Se realizó la síntesis del homo-polímero de ABu mediante un proceso por lotes con el objetivo de determinar la velocidad de reacción, el proceso se llevó a cabo a una tasa de sólidos de 19.35 % p de sólidos para una cantidad de 620 g de látex y a una temperatura de 75°C. El procedimiento para obtener la velocidad de reacción consiste en tomar muestras del reactor cada determinado tiempo agregándoles unas gotas de hidroquinona para detener la reacción y se procede a determinar el contenido de sólidos de la muestra mediante el método gravimétrico, utilizando las ecuaciones 2.5, 2.6, 2.7. El avance de reacción se determinó mediante la ecuación 3.1 graficándose en función del tiempo para obtener la velocidad de reacción en la etapa de propagación (figura 3.1).

$$X = \frac{\%S_t}{\%S_f} \quad 3.1$$

Donde

$S_t$  Tasa de sólidos a un tiempo t

$S_f$  Tasa de sólidos final

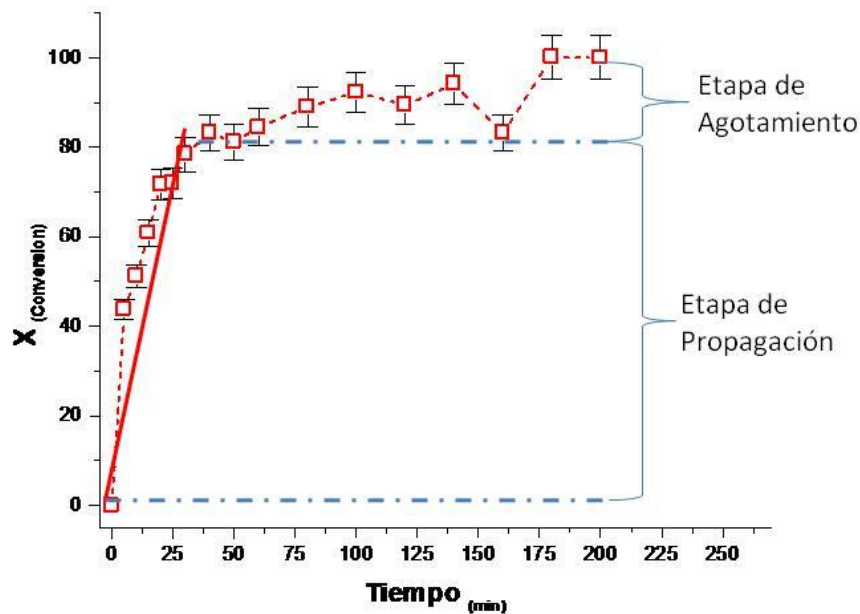


Figura 3.1 Conversión Vs tiempo de la reacción en proceso por lotes.

De la gráfica de conversión Vs tiempo podemos notar que se observan las etapas de propagación y agotamiento de manera clara, la etapa de nucleación no se observa a detalle ya que esta ocurre en un tiempo muy corto, cabe mencionar que en esta etapa es donde se forman las partículas de polímero. El punto de inflexión de la curva de reacción nos indica la terminación de la etapa de crecimiento que significa que las gotas de monómero han desaparecido y por lo que la velocidad de reacción disminuye. La etapa de terminación comienza aproximadamente a los 40 minutos y nos indica que la reacción continúa debido a la difusión del monómero remanente en el sistema de reacción.

### III.II.- Síntesis de Látex Mediante Proceso Semicontinuo

La característica más importante del proceso semi-continuo es la introducción controlada del monómero al reactor, ya que esto facilita el control sobre el curso de la polimerización, la velocidad de generación de partículas, las propiedades y la morfología de las partículas poliméricas formadas. Existen diferentes estrategias desarrolladas para la introducción del





monómero:

*Adición del monómero;* incluye la dosificación de la adición del monómero. Por lo tanto el monómero es alimentado una vez que la reacción ha comenzado en una manera predeterminada, usualmente con una bomba dosificadora.

*Adición de una emulsión;* incluye la adición de una emulsión preparada de monómero, agua y emulsificante de la formulación. Después de que la reacción ha comenzado, la emulsión con monómero es alimentada al reactor de una manera programada [24, 37].

La velocidad máxima de polimerización  $R_p^{\max}$ , ocurre cuando la concentración de saturación de monómero en las partículas  $[M]_p^{\max}$  se alcanza. Para todos los procesos semicontinuos, la velocidad a la cual se introduce el monómero al reactor  $R_m$ , es de crucial importancia ya que ésta controla la disponibilidad de monómero para la polimerización y por lo tanto, la concentración de monómero  $[M]_p$  en las partículas. Para lo anterior podemos considerar dos escenarios;

$R_m > R_p^{\max}$ . Lo cual nos lleva a  $[M]_p = [M]_p^{\max}$  que se traduce en una velocidad máxima de polimerización y un exceso en la generación de calor y por lo tanto un derrame del contenido del reactor. Bajo estas condiciones de inundación de monómero  $R_m = R_p^{\max}$  y la polimerización en proceso semicontinuo es esencialmente igual en la reacción de polimerización en lote.

$R_m < R_p^{\max}$ . Esta situación es de gran significado y define lo que se conoce como condiciones de defecto de monómero. Bajo estas condiciones, la concentración de monómero en las partículas cae debajo del valor de la concentración de saturación y es controlada directamente por  $R_m$ .

El procedimiento para la determinación de la velocidad máxima de adición al reactor en este trabajo comienza con un balance de materia en el reactor.

$$E - S + G - C = A \quad 3.2$$

Donde

E; Entrada

C; Consumo

S; Salida

A; Acumulación

G; Generación

Aplicando el balance respecto del monómero tenemos;



$$F_{j0} - 0 + 0 - r_p V_{rxn} = \frac{dN_j}{dt} \quad 3.3$$

Donde

$F_{j0}$ ; velocidad de adición de monómero

t; tiempo [segundos]

[ $L \text{min}^{-1}$ ]

$V_{rxn}$ ; volumen del reactor [L]

$r_p$ ; velocidad de reacción [ $\text{g}_{\text{monómero}} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ]

$N_j$ ; masa de monómero [ $\text{g}_{\text{monómero}}$ ]

Para alcanzar la condición de defecto de monómero (Starved Feed), es necesario que la velocidad de adición al reactor  $R_m$  sea menor que la velocidad de polimerización para evitar la acumulación de monómero en el sistema, por lo tanto;

$$\frac{F_{j0}}{V_{rxn}} \ll r_p \quad 3.4$$

Para realizar el cálculo de la velocidad de adición al reactor es necesario determinar la velocidad de reacción mediante el proceso por lotes, utilizando la figura 3.1. Tomando en cuenta que en la etapa de propagación es donde se consume la mayor cantidad de monómero, las etapas de iniciación y terminación pueden ser despreciadas, tomando en cuenta la consideración anterior utilizamos la ecuación de la velocidad de reacción en función de la conversión [46];

$$-r_p = C_{M0} \frac{dX}{dt} = C_{M0} \frac{(x_1 - x_0)}{(t_1 - t_0)} \quad 3.5$$

Donde

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

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

$dX/dt$ ; pendiente de la curva de conversión Vs tiempo de la etapa de propagación [ $\text{min}^{-1}$ ]

Sustituyendo valores en la ecuación anterior tenemos;

$$-r_p = \left( \frac{120 \text{g}_{\text{Monomero}}}{620 \text{g}_{\text{Latex}}} \right) * \left( \frac{0.9255 - 0.0}{800 - 0.0} \right) \text{min}^{-1} = 0.002239 \frac{\text{g}_{\text{Monomero}}}{\text{g}_{\text{Latex}} \text{min}}$$

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



$$q = \frac{r_p * V_{rxn}}{[M]_0} \quad 3.6$$

Donde

$q$ ; velocidad de adición del monómero [ $\text{g min}^{-1}$ ]

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

$V_{rxn}$ ; volumen efectivo de reacción [ $\text{g}$ ]

$[M]_0$ ; concentración inicial de monómero [ $\text{g}_{\text{monómero}} \text{g}_{\text{pre-emulsión}}^{-1}$ ]

Sustituyendo valores en la ecuación 3.6 tenemos;

$$q = \frac{0.002239 \frac{\text{g}_{\text{monómero}}}{\text{g}_{\text{látex}} \text{min}}}{\frac{261 \text{g}_{\text{monómero}}}{409 \text{g}_{\text{pre-emulsión}}}} * 609.5 \text{g}_{\text{Latex}} = 2.1386 \frac{\text{g}_{\text{pre-emulsión}}}{\text{min}}$$

El flujo de alimentación al reactor calculado fue de  $2.1386 \text{ g}_{\text{pre-emulsión}}/\text{min}$ , las velocidades de adición en el proceso de síntesis se trabajaron a un valor por debajo del calculado para asegurar el control del proceso y las características de las partículas poliméricas diseñadas en cada formulación.

Una vez que se determinó la velocidad de adición para el proceso semicontinuo, se sintetizaron los látex homogéneos y núcleo-coraza, a una temperatura de reacción de  $75^\circ\text{C}$  controlada mediante un baño térmico y una rampa de calentamiento de  $3^\circ\text{C}$  por minuto. El flujo de nitrógeno se mantuvo desde el calentamiento y a lo largo del proceso para asegurar la atmósfera inerte.

Se obtuvieron una serie de látex poliméricos funcionalizados con 0, 1, 3 y 5%p de AA, con morfología homogénea y núcleo-coraza. La cantidad de grupos carboxílicos en la superficie de las partículas fue mayor en el caso de las partículas núcleo-coraza que para las partículas homogéneas ya que el ácido se adicionó en la segunda etapa del proceso de síntesis y se comprobó con los resultados de las propiedades mecánicas y las mediciones de pH de los materiales. Todos los látex se sintetizaron a tasas de sólidos mayores al 40 %p, ya que la aplicación de estos materiales a nivel industrial se lleva a cabo a estas condiciones.

## III.III- Técnicas de Caracterización

### III.III.I- Diámetro de Partícula y Potencial Zeta

Los látex poliméricos funcionalizados con AA se caracterizaron mediante la técnica de dispersión de luz. Se midieron los diámetros promedio de partícula en función de la concentración de ácido acrílico en las partículas y de la cantidad de monómero agregado en la semilla. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 3.2 y 3.3. Como se puede observar, a medida que se aumenta la cantidad de monómero sintetizado como semilla, el tamaño final de las partículas aumenta, este comportamiento se observa para ambas morfologías de partícula, y se debe a que la cantidad de semilla sintetizada al inicio del proceso determina el tamaño final de la partícula polimérica. Cabe mencionar que se observan diferencias en el orden de tamaños para 3 y 5 % de AA a 10 y 0 gr de monómero respectivamente, imputables a errores experimentales. Se puede notar también que existe cierta variación en función de la cantidad de AA en la partícula, dicho efecto será tratado con más detalle en secciones posteriores.

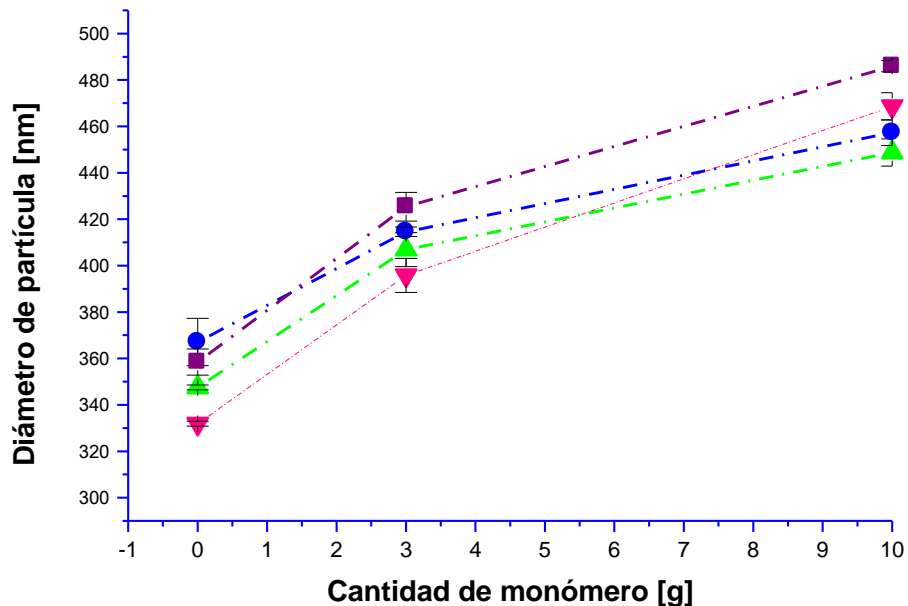


Figura 3.2 Gráfica de Tamaño promedio de partícula en función de la cantidad de semilla para látex núcleo-coraza a diferentes concentraciones de AA 0%p (▼), 1%p (▲), 3%p (●), 5%p (■).

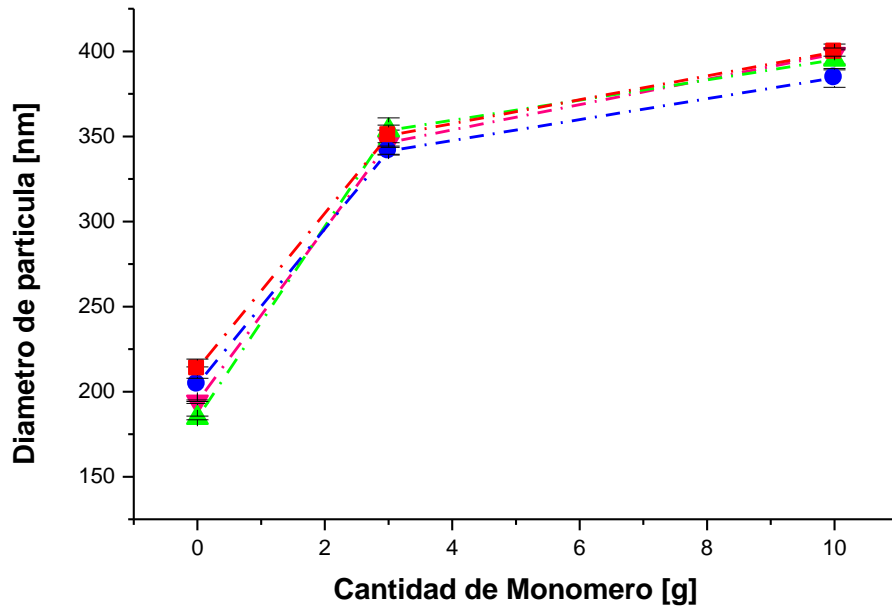


Figura 3.3 Gráfica de Tamaño promedio de partícula en función de la cantidad de monómero. para látex homogéneos a diferentes concentraciones de AA 0%p (▼), 1%p (▲), 3%p (●), 5%p (■). El contenido de sólidos de los látex sintetizados se muestra en la tablas 3.1 para los homogéneos y 3.2 para los núcleo coraza, donde se puede ver que la tasa de sólidos es mayor a 41.4 % peso para todas las muestras de los látex homogéneos y mayor al 42.5 % peso para los materiales núcleo-coraza, lo cual nos indica que el material se encuentra dentro del rango de aplicación industrial que va de 40-80 % en el contenido de sólidos.

Tabla 3.1. Resultado de gravimetría e índice de polidispersidad para látex homogéneos.

Latex	% AA	%-Sólidos	I-P
<b>200 nm</b>	0	42.009	1.068
	1	42.013	1.065
	3	41.439	1.055
	5	42.786	1.025
<b>350 nm</b>	0	40.897	1.035
	1	41.358	1.073
	3	40.647	1.056
	5	42.616	1.021
<b>400 nm</b>	0	41.675	1.053
	1	42.380	1.055
	3	42.454	1.066
	5	41.766	1.035



Tabla 3.2. Resultado de gravimetría e índice de polidispersidad para látex núcleo-coraza.

Latex	% AA	%-Solidos	I-P
<b>350 nm</b>	0	43.608	1.051
	1	43.367	1.053
	3	43.613	1.057
	5	43.394	1.021
<b>400 nm</b>	0	43.669	1.053
	1	43.427	1.051
	3	43.634	1.049
	5	43.289	1.023
<b>450 nm</b>	0	42.675	1.057
	1	42.895	1.055
	3	43.126	1.025
	5	42.557	1.022

Así mismo se observa que el índice de poli-dispersidad (I-P) es menor al 1.1 para todos los látex sintetizados, debido a ello se espera un comportamiento homogéneo de sus propiedades. Los materiales se consideran mono-dispersos una vez que su I-P es menor a 1.1[47] por lo que se consideran materiales mono-dispersos. En las figuras 3.4-5 se observa el comportamiento del potencial zeta respecto del tamaño promedio de partícula, el cual muestra una tendencia de disminución del potencial conforme el tamaño de partícula aumenta, lo anterior debido a que el área superficial específica del material disminuye y con ello la concentración de cargas en la superficie de las partículas también disminuye, provocando con ello una disminución de la estabilidad coloidal del sistema. Considerando que la zona de inestabilidad coloidal comprende un rango de valores de potencial zeta de  $\pm 30$  mV. El comportamiento antes descrito se observa para ambas morfologías de partícula sintetizadas en este trabajo.

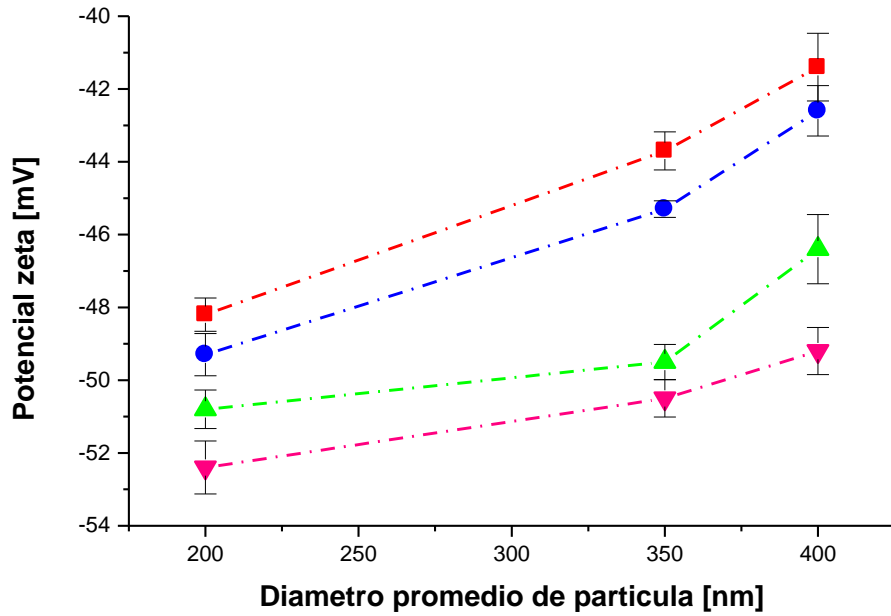


Figura 3.4 Potencial zeta en función del tamaño promedio de partícula para los látex de morfología homogénea, a diferentes concentraciones de AA 0%p (▼), 1%p (▲), 3%p (●), 5%p (■).

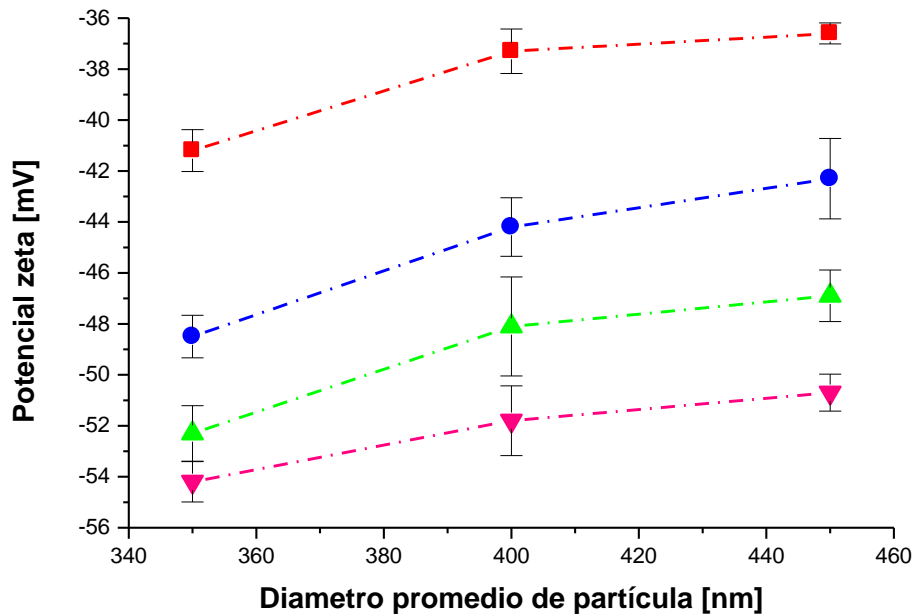


Figura 3.5 Potencial zeta en función del diámetro promedio de partícula para los látex de morfología núcleo-coraza, a diferentes concentraciones de AA 0%p (▼), 1%p (▲), 3%p (●), 5%p (■).

## III.III.I.II-Influencia de la Concentración del Ácido Acrílico

### III.III.I.III.- Partículas Homogéneas

El comportamiento del material polimérico respecto del potencial zeta en función del contenido de ácido acrílico para un tamaño de partícula promedio se observa en la figura 3.6, donde se muestra una tendencia de disminución del potencial zeta a medida que se aumenta el contenido de AA en las partículas debido a que la concentración de cargas en la superficie aumenta, acercándose a la zona de inestabilidad ( $\pm 30$  mV) conforme se aumenta la cantidad de AA.

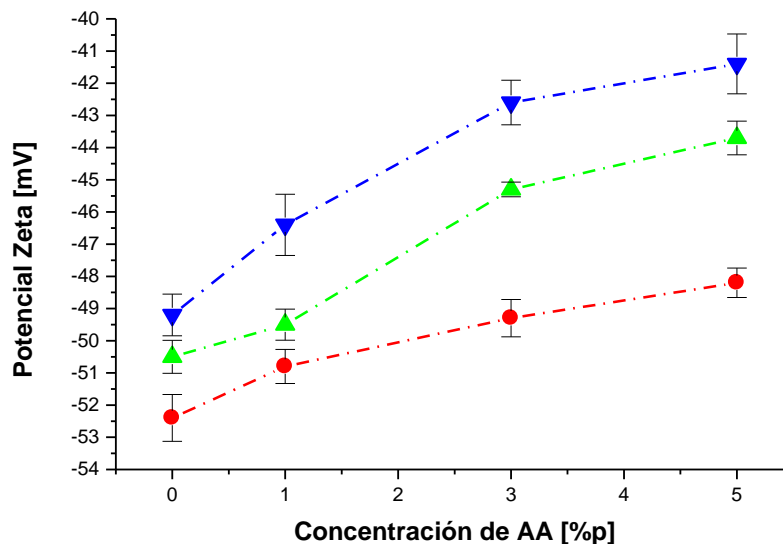


Figura 3.6 Gráfica de Potencial zeta en función de la concentración de AA para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula 200 nm (●), 350 nm (▲), 400 nm (▼)

### III.III.I.IV.- Partículas Núcleo-Coraza

Para los látex con morfología de núcleo-coraza se observa la misma tendencia de disminución del potencial zeta respecto de la concentración de AA a un tamaño promedio de partícula (Figura 3.7). La tendencia en este caso es más pronunciada que la de las partículas homogéneas debido a



que la concentración del AA en las partículas núcleo-coraza es mayor en la superficie.

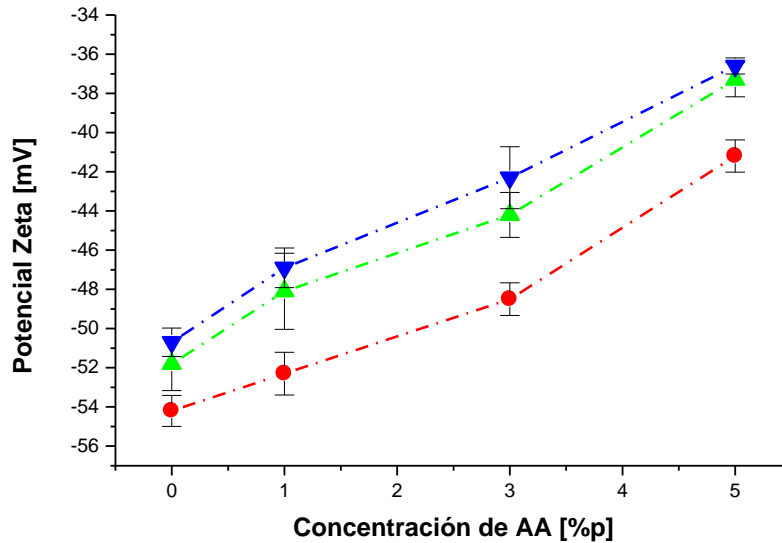


Figura 3.7 Gráfica de Potencial zeta en función de la concentración de AA para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula 350 nm (●), 400 nm (▲), 450 nm (▼).

### III.III.II.- Pesos Moleculares

El peso molecular de un polímero es de gran importancia en la caracterización de un material polimérico ya que se relaciona directamente con las propiedades físicas del mismo. Podemos decir de manera general que, lo que define un peso molecular óptimo de un material depende en gran medida de su estructura química y de la aplicación para la cual son diseñados [12, 41]. Los resultados referentes a la medición del peso molecular de los materiales sintetizados en este trabajo se muestran en la figura 3.8.

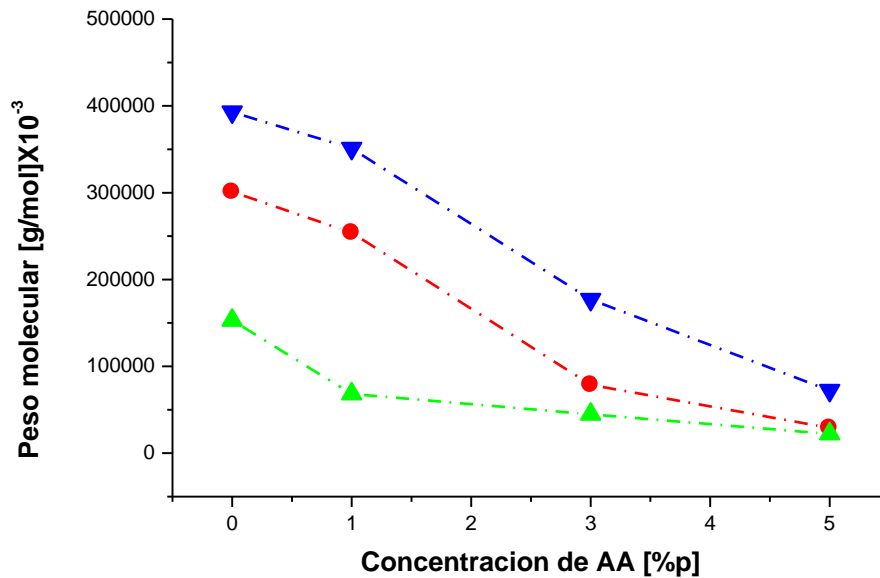


Figura 3.8 Peso molecular promedio en función de la concentración de AA para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula 200 nm (●), 350 nm (▲), 400 nm (▼).

Se puede ver que a medida que se aumenta la cantidad de AA en la partícula, el peso molecular promedio del polímero disminuye para todos los diámetros promedio de partícula. Lo anterior debido a que al aumentar la cantidad de AA en el sistema y siendo este mas soluble en el agua que el ABu y el 2-EHA, 100 %, 2-7 g/l y menos de 0.5 g/l respectivamente, la cantidad de radicales disponibles para continuar una cadena polimérica disminuye y por consecuencia el peso molecular también se ve afectado [48].

Respecto de los látex con morfología núcleo-coraza el comportamiento es diferente ya que a medida que se aumenta la cantidad de AA en las partículas el peso molecular promedio del polímero aumenta, cabe mencionar que en el proceso de síntesis de este tipo de morfología el AA se adiciona en la última etapa del proceso, por lo que este factor no tiene mucha influencia sobre el peso molecular del polímero, debido a que la solubilidad del AA en el agua es mayor que la de los monómeros y compite en la captación de los radicales sulfatos generados en la fase acuosa en la última etapa del proceso. Cabe mencionar que para poder analizar este efecto más a fondo se requiere la determinación de la distribución de pesos moleculares mediante la técnica de

cromatografía de permeación por gel (GPC). Así mismo se observa que existe una relación del peso molecular con el tamaño promedio de partícula para látex núcleo-coraza, ya que a medida que aumenta el tamaño de la partícula el peso molecular del polímero también aumenta a una concentración de AA constante, sin embargo dicha relación no se encuentra reportada en la literatura por lo que se requiere de estudios más detallados para establecer dicha relación.

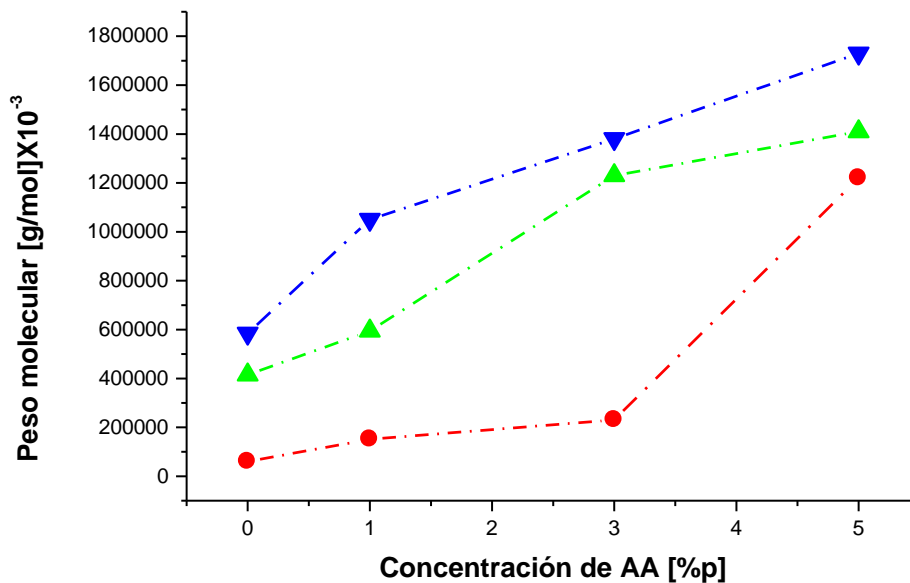


Figura 3.9 Peso molecular promedio en función de la concentración de AA para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula 350 nm (●), 400 nm (▲), 450 nm (▼).

### III.III.III.- Espectroscopia Infrarrojo

La técnica de espectroscopia infrarrojo se utilizó en este trabajo con fines de comprobar la presencia de los grupos funcionales del material sintetizado. Los espectros de los monómeros por separado se muestran en las figuras 3.10 y 3.11 donde se observan las bandas de absorción características de cada monómero. Las bandas de absorción características de los polímeros acrílicos se muestran en la tabla 3.3 [49, 50]:

Tabla 3.3. Bandas de absorción de los polímeros acrílicos.

Vibraciones de tensión			Vibraciones de flexión		
Rango $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Asignación	Rango $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Asignación
2850-3000	Fuerte	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> y CH dos o tres bandas	1370-1390	Media	CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub> Deformación
1735-1750	Fuerte	C=O	780-850	Media	=C-H y =CH <sub>2</sub> flexión fuera del plano
1630-1680	Variable	C=C Simétrico			
1150-1200	Fuerte	C-O			
1175-1250	Fuerte	O-C-C			

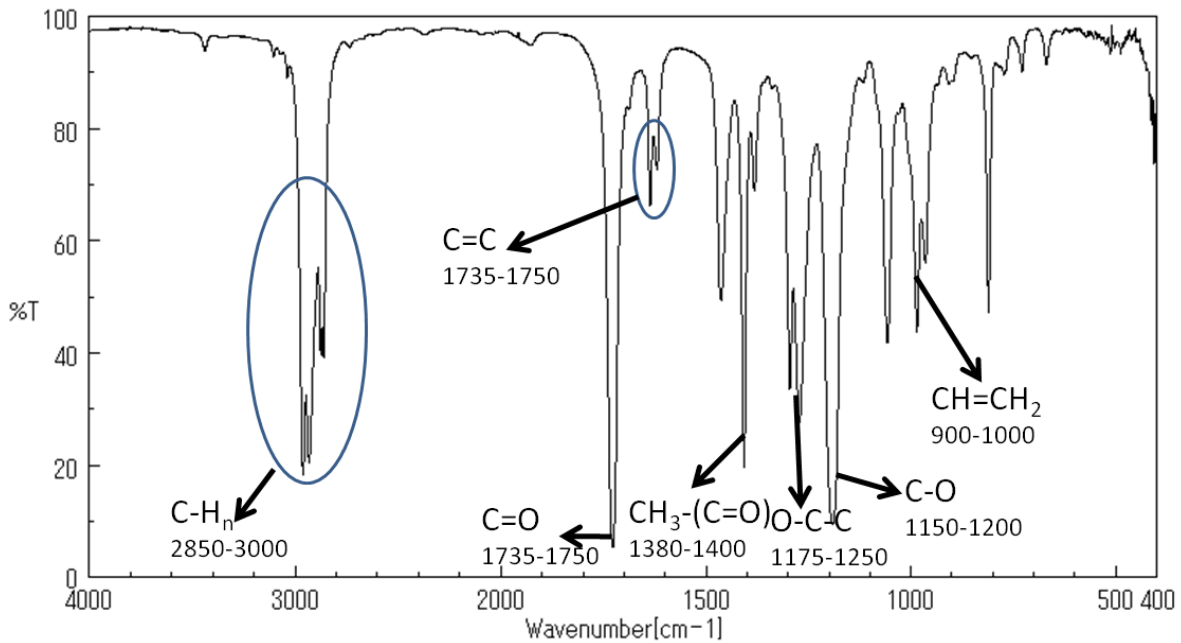
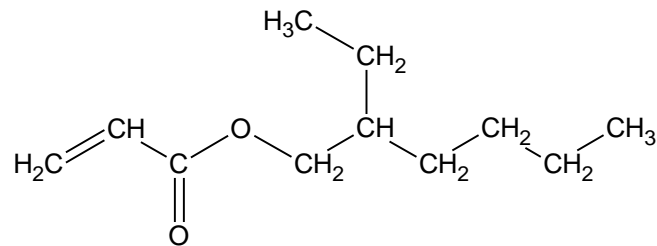


Figura 3.10 Espectro IR de 2-Etilhexil acrilato <sup>[51]</sup>



2-Etil Hexil Acrilato

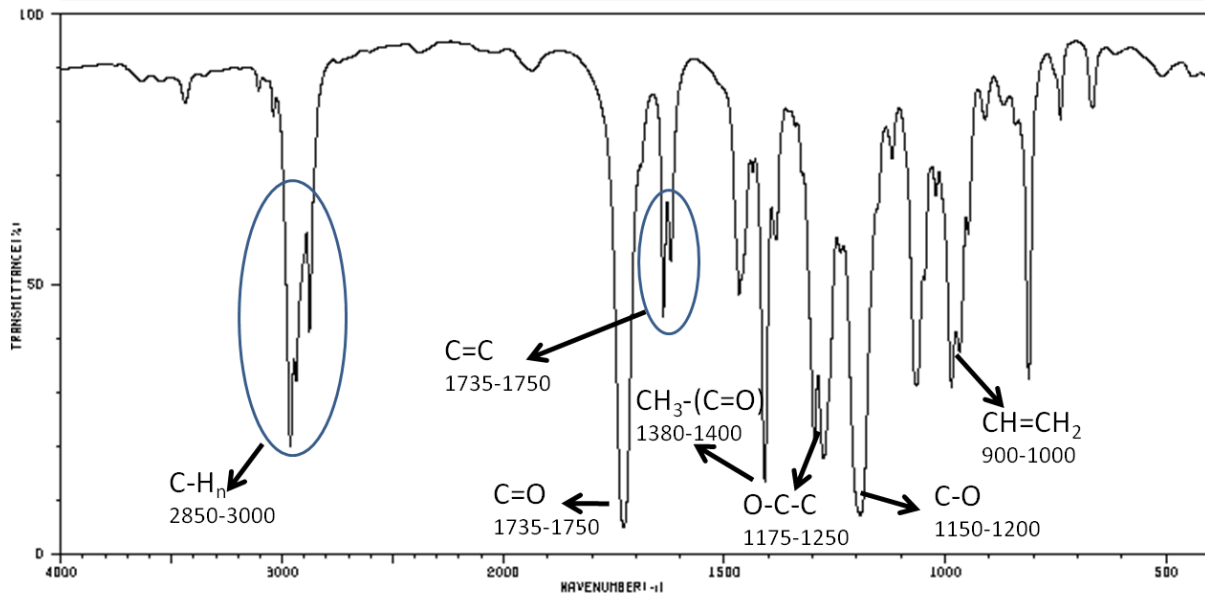
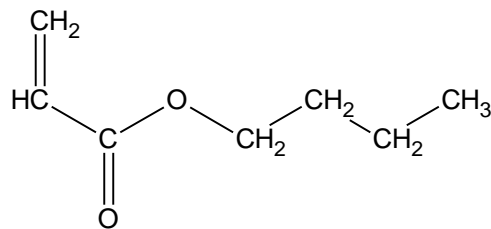


Figura 3.11 Espectro IR del acrilato de butilo <sup>[51]</sup>.



Acrilato de Butilo

### III.III.III.I.- Partículas Homogéneas

El espectro correspondiente al látex de 200 nm de tamaño de partícula promedio y 3% de AA se muestra en la figura 3.11. Podemos observar los picos característicos de este tipo de polímeros que son;

2930-2880.- Característico de los polímeros ramificados, debido a la tensión en el enlace C-H.

1739.- Característico de los ésteres, resultado de la tensión en el enlace C=O.

1460.- Correspondiente al enlace CH<sub>3</sub>-C que se presenta en la estructura del polímero.

1250-1169.- Acrilatos CO-OR tensión en el enlace C-O y presenta dos bandas.

También comprobamos la presencia del ácido acrílico por las siguientes bandas de absorción:

3446.72-3190.- Que corresponde a la tensión del enlace CO-OH del ácido carboxílico que se

muestra como un pico amplio.

955.- Correspondiente a la flexión fuera del plano del enlace O-H del AA.

Un resumen de dichas bandas de absorción se muestra en la tabla 3.4.

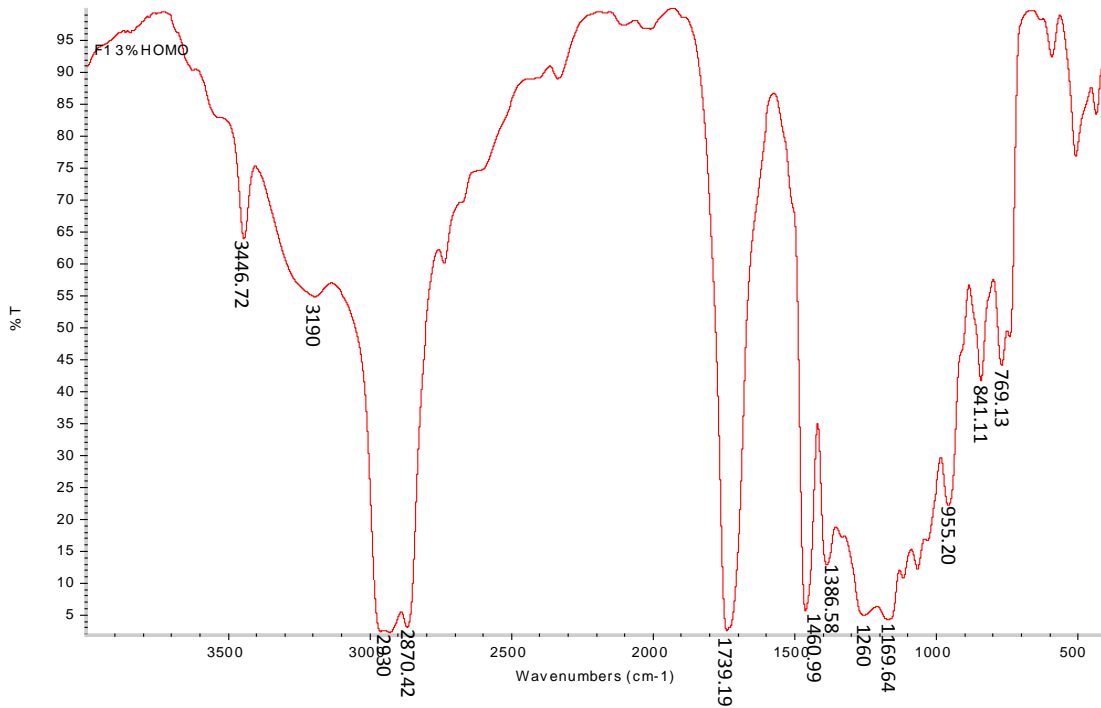


Figura 3.12 Espectro de absorción de IR correspondiente al látex con 3% de AA y un tamaño promedio de partícula de 200 nm.

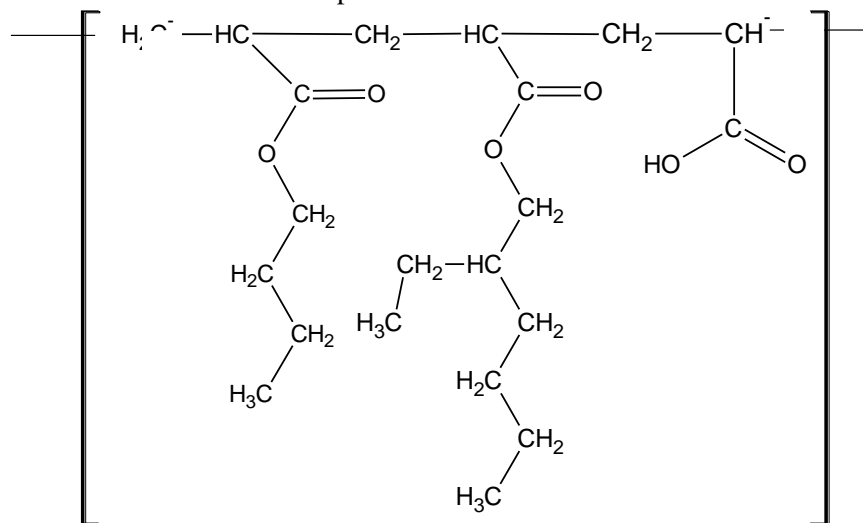


Figura 3.13. Estructura química del polímero.



## III.III.III.II.- Partículas Núcleo-Coraza

El espectro correspondiente al látex de 350 nm de tamaño de partícula promedio y 3% de AA se muestra en la figura 3.14. Podemos observar los picos característicos de este tipo de polímeros como que son;

2930-2880  $\text{cm}^{-1}$ .- Característico de los polímeros ramificados, debido a la tensión en el enlace C-H.

1742  $\text{cm}^{-1}$ .- Este pico es característico de los ésteres, y es el resultado de la tensión en el enlace C=O.

1460  $\text{cm}^{-1}$ .- Referente al enlace  $\text{CH}_3\text{-C}$  que se presenta en la estructura del polímero.

1250-1169  $\text{cm}^{-1}$ .- Acrilatos CO-OR tensión en el enlace C(=O)-O y presenta un patrón de dos picos de absorción.

La presencia del ácido acrílico se comprueba por la presencia de las siguientes bandas de absorción:

3446.72-3190  $\text{cm}^{-1}$ .- Que corresponde a la tensión del enlace CO-OH del ácido carboxílico que se muestra como un pico más amplio e intenso que el de los látex homogéneos lo que nos indica una mayor intensidad en la interacción y por consecuencia una mayor concentración de cargas [52].

955  $\text{cm}^{-1}$ .- Correspondiente a la flexión fuera del plano del enlace O-H del AA.

En la tabla 3.4 se muestra un resumen de las bandas de absorción de los materiales sintetizados, tanto para las partículas homogéneas como para las núcleo-coraza.

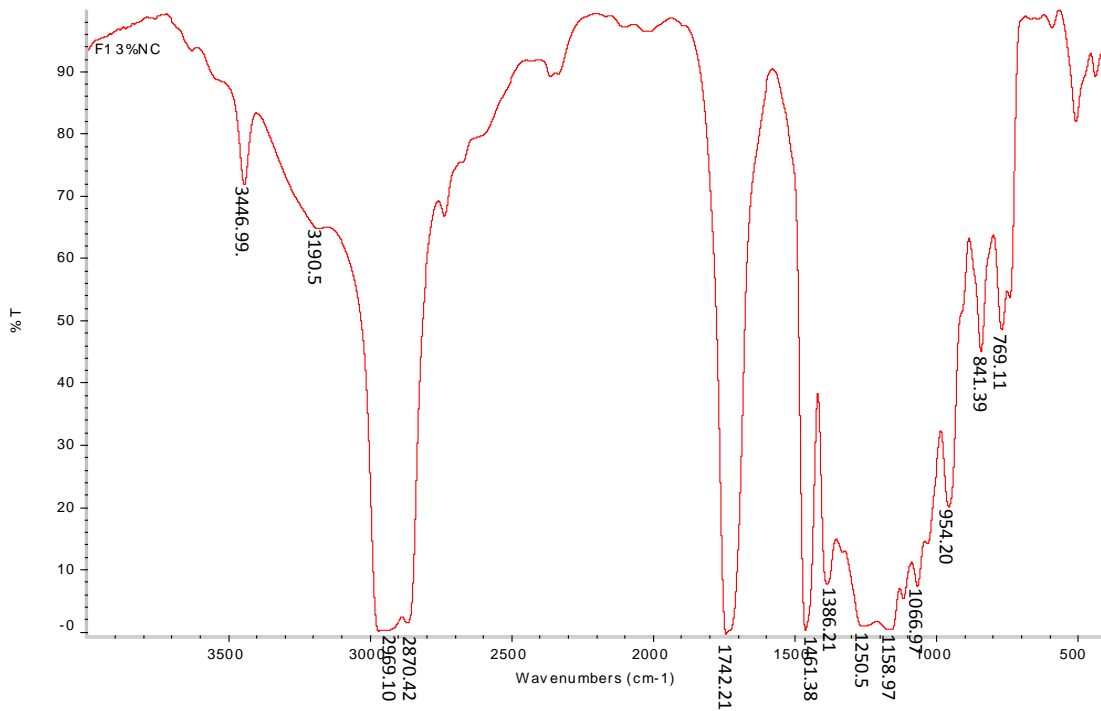


Figura 3.14 Espectro de absorción de IR correspondiente al látex con 3% de AA y un tamaño promedio de partícula de 350 nm.

Tabla 3.4 Resumen de bandas de absorción de los materiales poliméricos.

Vibraciones de tensión			Vibraciones de flexión		
Rango $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Asignación	Rango $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Asignación
3100-3300	Media	CO-OH banda ancha	1370-1460	Fuerte	CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub> Deformacion
2930-2880	Fuerte	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> y CH dos o tres bandas	780-850	Media	=C-H y =CH <sub>2</sub> flexion fuera del plano
1735-1750	Fuerte	C=O	940-980	Media	O-H flexion fuera del plano
1150-1200	Fuerte	C-O			
1175-1250	Fuerte	O-C-C			



## III.III.V- Microscopia Electrónica de Transmisión

Se utilizó la microscopia electrónica de transmisión para caracterizar los látex con morfología homogénea. En la figura 3.15 se presentan la microscopia del látex con morfología homogénea con 1%p de AA.

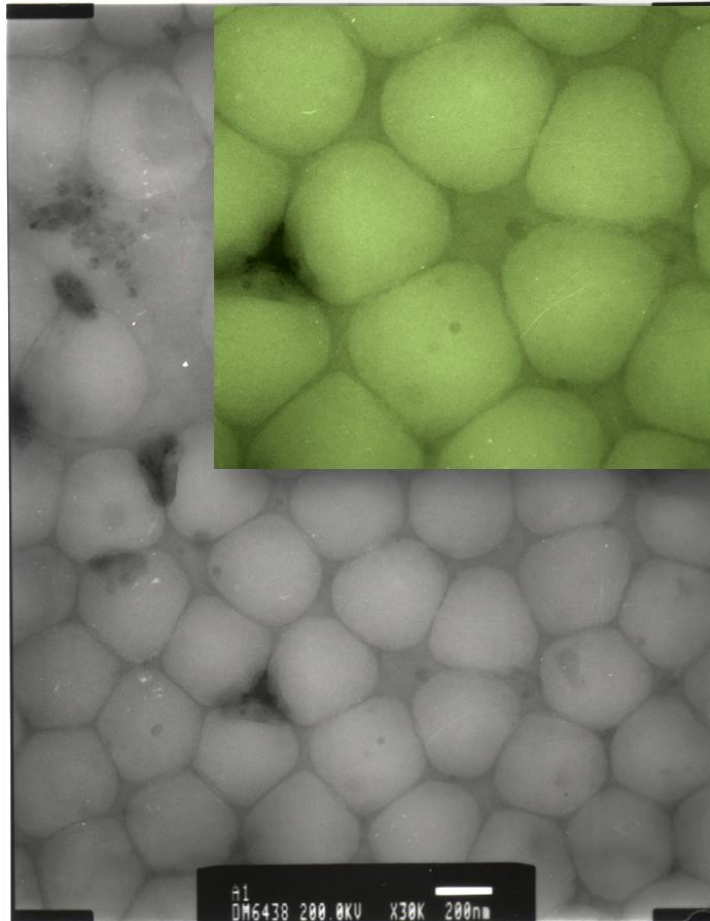


Figura 3.15. Microfotografía de látex con morfología homogénea y un contenido de ácido acrílico del 1 %.

Se puede observar que las partículas poliméricas tienen aproximadamente el mismo diámetro, es decir, su índice de polidispersidad es muy cercano a 1.0, también podemos notar que el diámetro de las partículas se encuentra alrededor de 250 y 300 nm. En la figura 3.16 se muestra la imagen para el mismo látex, observándose inter-difusión entre las partículas debido a que el proceso de filmificación del material ha comenzado y el material está formado una película homogénea, se

observa también la formación de la estructura de película conocida como panal de abeja en la figura 3.15.

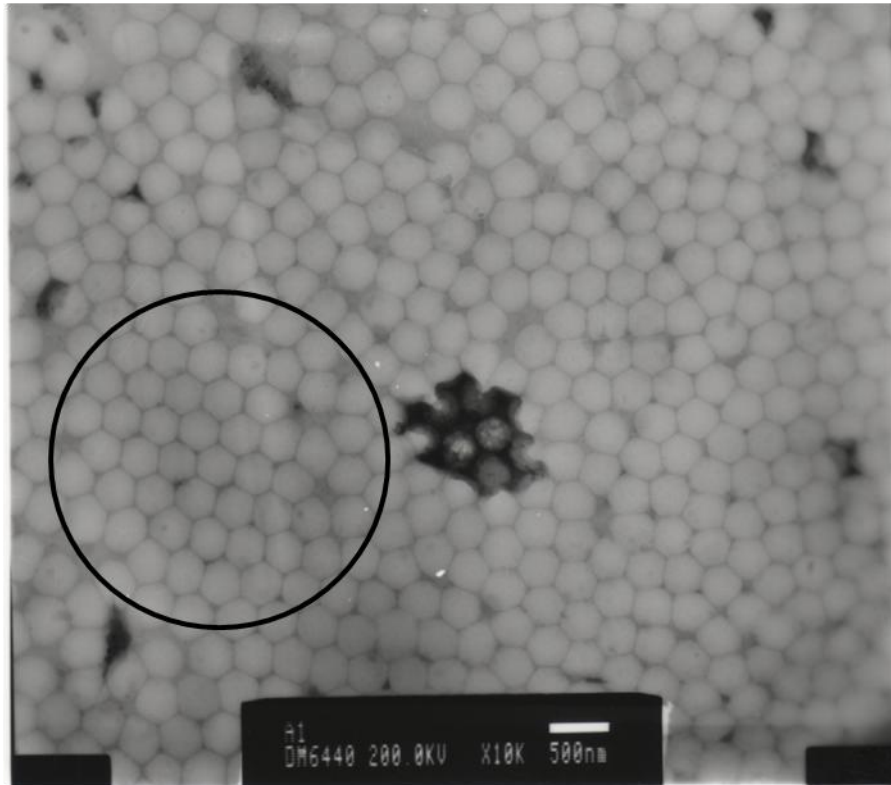


Figura 3.16. Microfotografía del látex con morfología homogénea y un contenido de ácido acrílico del 1 % (Panal de abeja).

Las partículas núcleo-coraza se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión para observar la morfología de las partículas y comprobar su estructura núcleo-coraza. En la figura 3.16 se muestra la imagen de TEM correspondiente al látex con 1 % de AA, donde se observa claramente la estructura de la partícula polimérica.

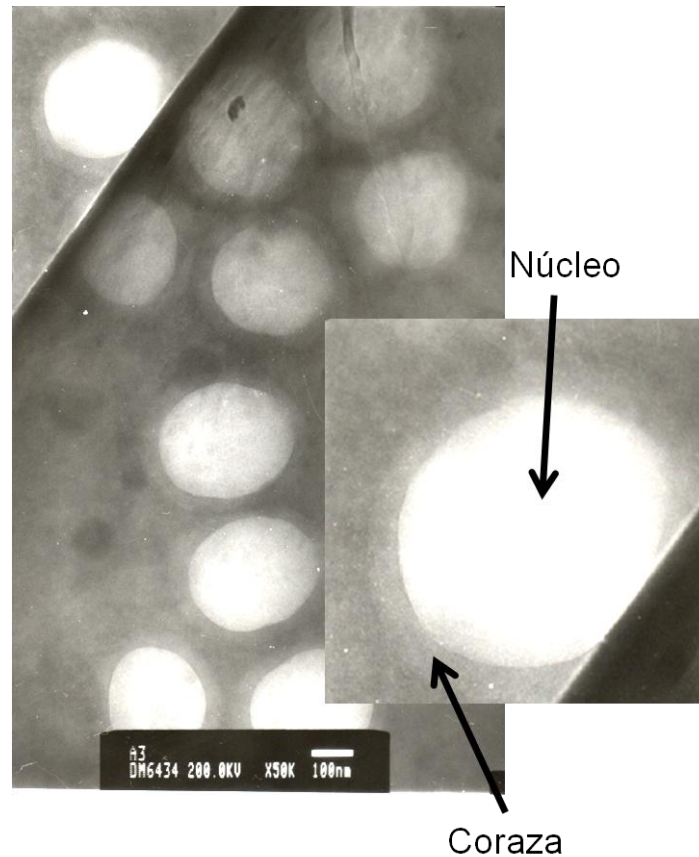


Figura 3.17. Microfotografía del látex con morfología núcleo-coraza y un contenido de ácido acrílico del 1 % (1).

Podemos ver que las partículas tienen una forma esférica de un tamaño aproximado de 250 nm. Las imágenes de MET nos permiten comprobar la morfología de las partículas sintetizadas ya que se observa de manera clara el cambio de contraste referentes al núcleo y la coraza de las partículas. El corte que se observa en las imágenes 3.17 y 3.18 se debe posiblemente a deficiencias en el proceso de preparación de la muestra. Cabe mencionar que las muestras para MET fueron preparadas en ausencia de agente de tinción (Tetróxido de osmio), y otro método de preparación que incluya agente de tinción puede mejorar la resolución y nos permita observar de manera más clara la estructura de estas partículas.

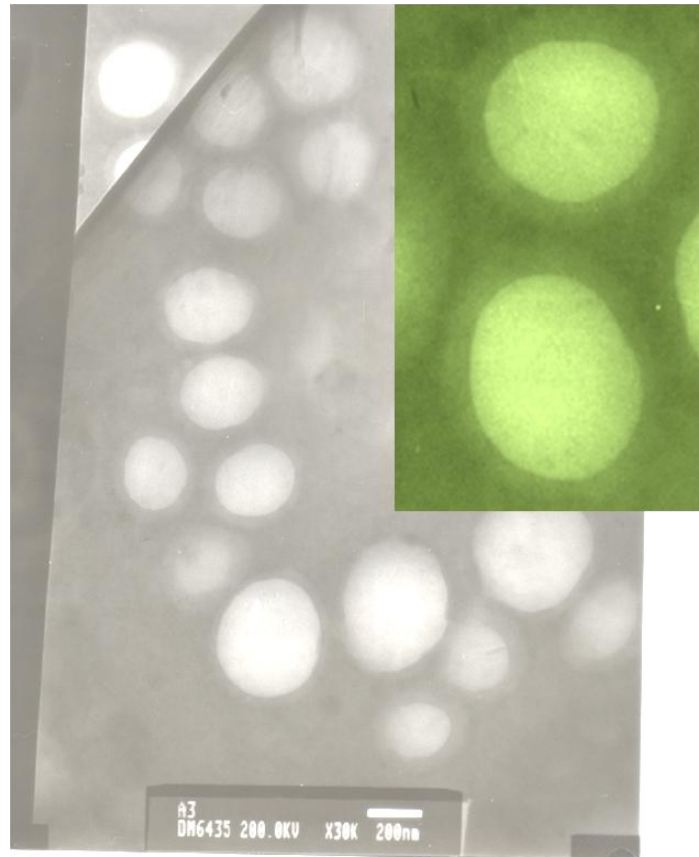


Figura 3.18. Microfotografía del látex con morfología núcleo-coraza y un contenido de ácido acrílico del 1 % (2).

### III.III.V.- Propiedades Mecánicas

Siendo las propiedades mecánicas las que definen el desempeño y uso final de los PSA's, es de importancia mantener un buen balance de estas propiedades en el material para asegurar un buen desempeño. Para desarrollar una nueva aplicación específica de un PSA's o mejorar un proceso existente, es necesario identificar los factores que tienen una influencia notable en el desempeño del material. Las condiciones de reacción afectan las propiedades del látex como la composición del co-polímero, distribución de pesos moleculares y la distribución del tamaño de partícula. Tales propiedades del látex afectarán por lo tanto la reología y el proceso de formación de película del material. Las propiedades mecánicas que describen el desempeño de los PSA's son pelaje, sensibilidad a la presión y esfuerzo de corte.

### III.III.V.I- Pelaje (Peel Adhesion)

La propiedad de pelaje representa la fuerza requerida para remover el adhesivo de una superficie de prueba específica en un ángulo estándar de prueba ( $90^{\circ}$ - $180^{\circ}$ ). Los resultados de la prueba realizada en función del tamaño promedio de partícula a varias concentraciones de AA (0, 1, 3 y 5% p) se presenta en las figuras 3.19-20. Los resultados muestran una tendencia de disminución de la fuerza de pelaje a medida que aumenta el tamaño promedio de partícula, debido a la disminución de la superficie total de contacto del material con la superficie de prueba, además de que sólo el 30% de los grupos carboxílicos se alojan en la partícula de acuerdo a recientes estudios realizados para látex con morfología núcleo-coraza [53]. Se observa también un efecto de la concentración de AA en la propiedad de pelaje, dicho efecto será tratado posteriormente con mayor detalle.

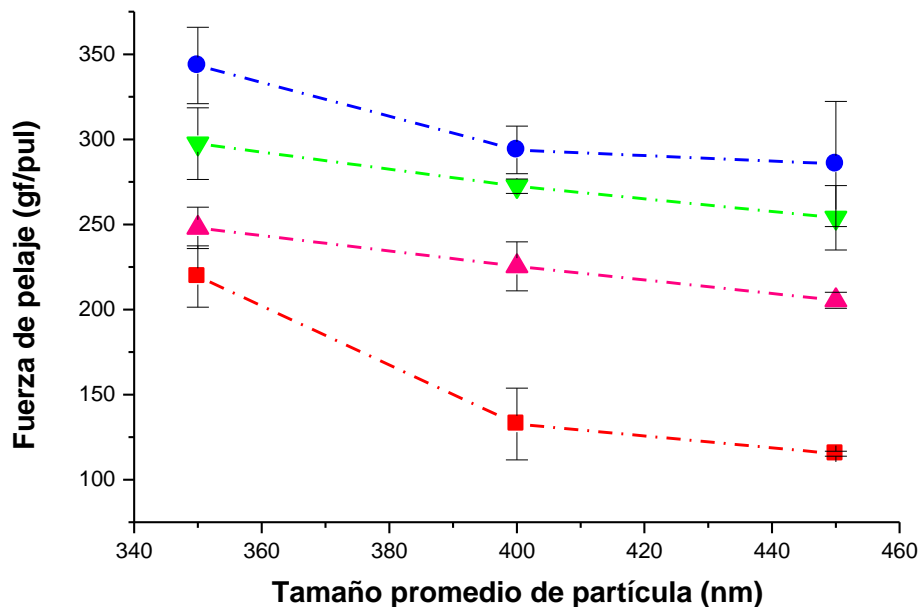


Figura 3.19 Fuerza de pelaje en función del tamaño promedio de partícula para partículas Núcleo-Coraza, a diferentes concentraciones de AA 0%p (▲), 1%p (▼), 3%p (●), 5%p (■).

Respecto de los látex con morfología homogénea se observa una tendencia de disminución de la fuerza de pelaje conforme se aumenta el tamaño promedio de partícula (figura 3.20), aunque con

una variación menos drástica que en el caso de los látex núcleo-coraza, debido principalmente a que la concentración de cargas en la superficie de las partículas es menor en los látex homogéneos ya que los grupos carboxílicos se encuentran distribuidos tanto en el interior como en la superficie de la partícula y además a que la superficie total de contacto disminuye a medida que el tamaño de partícula aumenta [54]. Al igual que los materiales núcleo-coraza se observa en la figura 3.20 un efecto de la concentración de AA sobre la fuerza de pelaje el cual se trata con mayor detalle en la sección III.III.V.I.I.

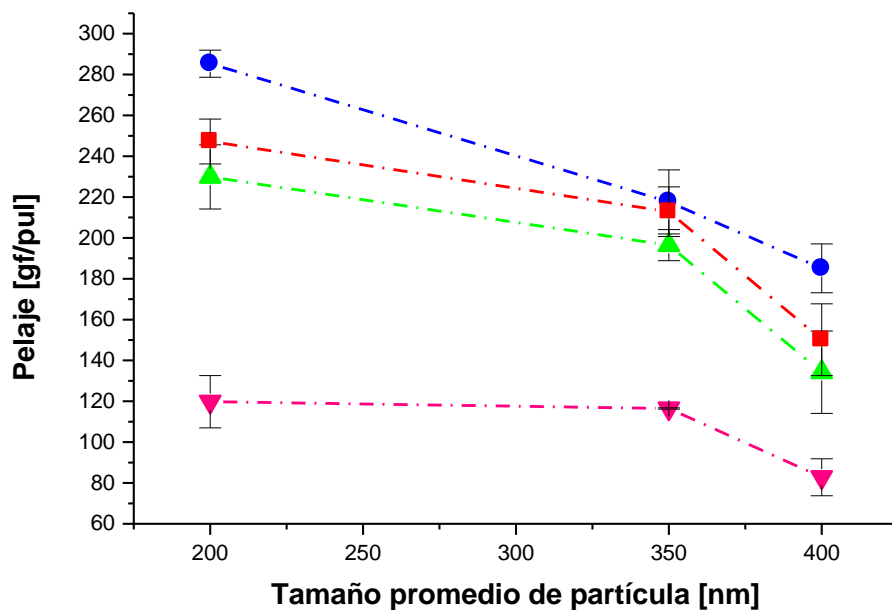


Figura 3.20. Fuerza de pelaje en función del tamaño promedio de partícula para morfología homogénea, a diferentes concentraciones de AA 0%p (▼), 1%p (▲), 3%p (●), 5%p (■).

### III.III.V.I.I.- Influencia del AA y Potencial Zeta en el Pelaje

Las mediciones del potencial zeta se realizaron mediante la técnica de dispersión de luz que aplica el fenómeno de electroforesis para poner las partículas en movimiento y se mide la velocidad de las partículas mediante la dispersión de la luz, en un equipo de Malvern Instruments [55].

Los resultados correspondientes a las partículas homogéneas se muestran en las figuras 3.21-22, donde podemos ver el comportamiento del material respecto de la propiedad de pelaje, se puede observar que a medida que se aumenta la concentración de AA y disminuye el potencial zeta, la fuerza de pelaje aumenta llegando a un máximo después del cual disminuye el pelaje. Este comportamiento se debe principalmente a que este tipo de monómeros polares proveen sitios para enlaces de hidrógeno que incrementan la fuerza cohesiva del material y su interacción con la superficie de prueba, pero existe un límite donde las interacciones entre partículas son mayores que las interacciones partícula-sustrato debido al aumento de cargas (AA) en la superficie de las partículas, lo que hace que disminuya la propiedad de pelaje [7, 8, 56].

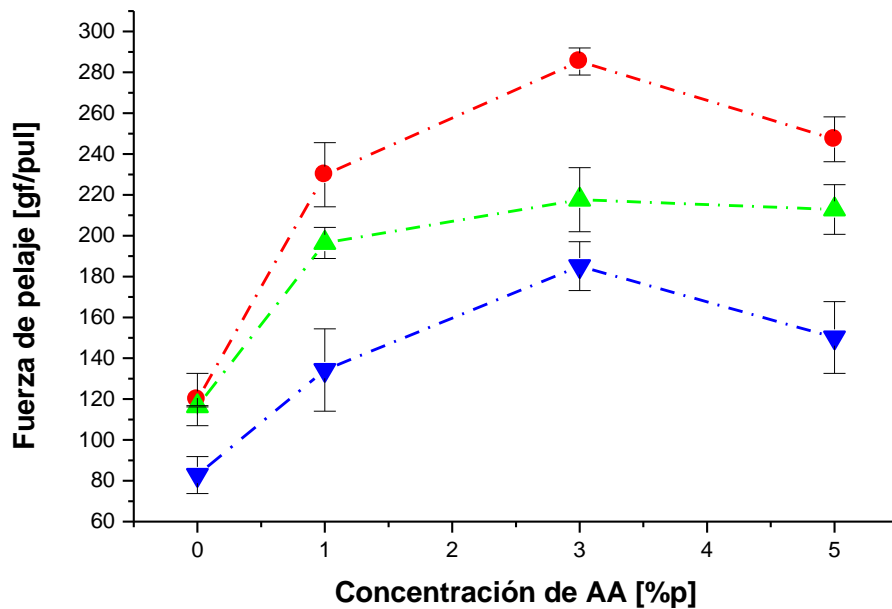


Figura 3.21 Gráfica de fuerza de pelaje en función de la concentración de AA para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula 200 nm (●), 350 nm (▲), 400 nm (▼)



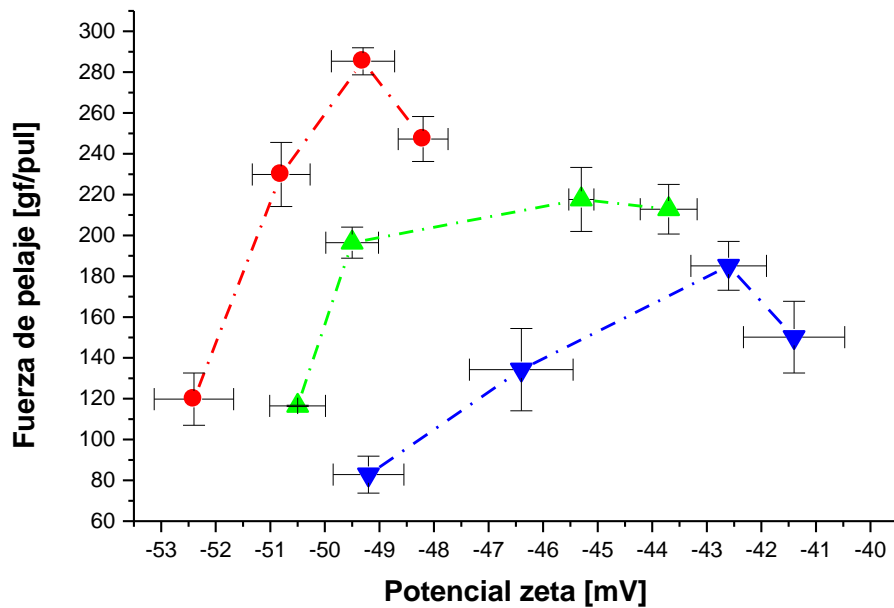


Figura 3.22 Gráfica de fuerza de pelaje en función del potencial zeta para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula 200 nm (●), 350 nm (▲), 400 nm (▼)

Los resultados del análisis mediante dispersión de luz para el potencial zeta y de fuerza de pelaje para las partículas con morfología núcleo-coraza se muestran en las figuras 3.23-24. Donde se puede notar el comportamiento de la propiedad mecánica respecto del potencial zeta y de la concentración de AA.

Podemos notar que en esta morfología de partícula los cambios en la propiedad de pelaje son más rápidos, y se observa un aumento en la propiedad de pelaje conforme la concentración de AA aumenta y el potencial zeta aumenta, el máximo se presenta a la concentración de 3%p de AA y a valores de 46.5-44 mV en el potencial zeta. La disminución en la propiedad de pelaje a la concentración de 5 %p de AA se debe principalmente a la densidad de cargas en la superficie de las partículas, las cuales presentan una interacción electrostática mayor con otras partículas que con la superficie de prueba, acercándose al potencial zeta de inestabilidad coloidal [2]. Estudios recientes sugieren que la incorporación de un componente con una Tg mayor (AA) mejora la propiedad de pelaje hasta un punto donde el adhesivo se vuelve muy rígido y los enlaces que forma con la superficie son más débiles y por lo tanto la propiedad de pelaje disminuye [57].



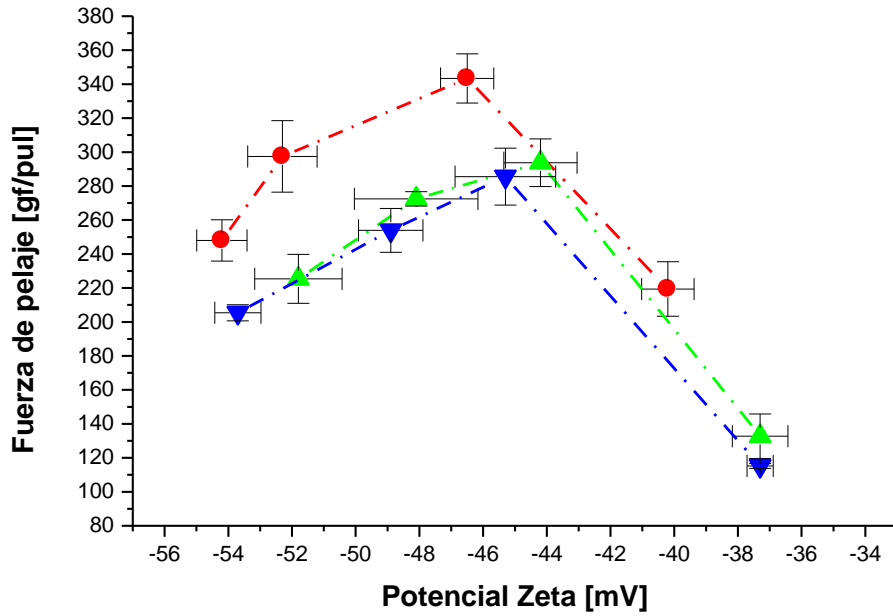


Figura 3.23 Gráfica de fuerza de pelaje en función del potencial zeta para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula 350 nm (●), 400 nm (▲), 450 nm (▼)

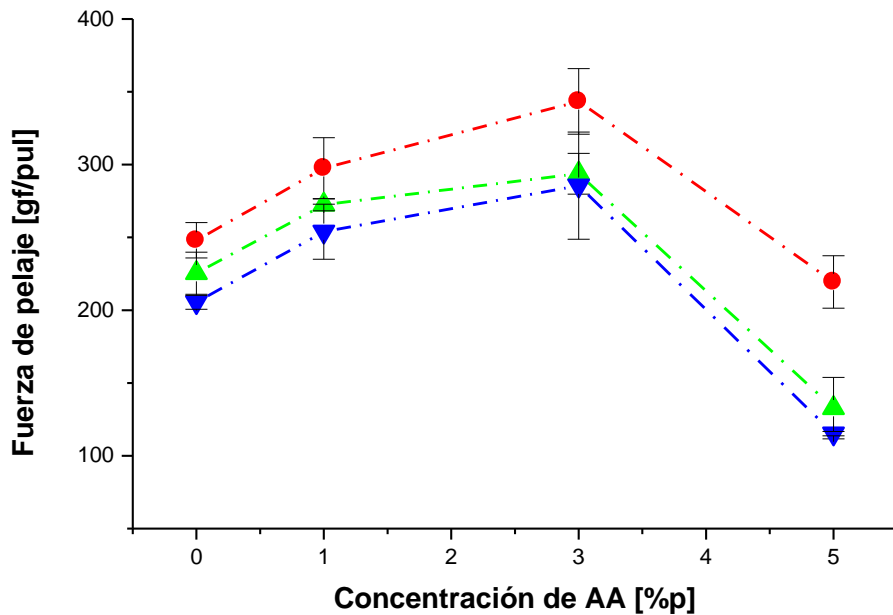


Figura 3.24 Gráfica de fuerza de pelaje en función del potencial zeta para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula 350 nm (●), 400 nm (▲), 450 nm (▼)

### III.III.V.II.- Esfuerzo de Corte (Shear Adhesion)

Esta propiedad se relaciona con la resistencia de la estructura interna del material, el tamaño de partícula y el peso molecular del polímero ya tienen un impacto directo en esta propiedad como se muestra en los resultados de este trabajo (gráficas 3.25-26). La propiedad de esfuerzo de corte aumenta a medida que el tamaño de partícula se incrementa para ambas morfologías, debido principalmente a que la superficie total de contacto del material disminuye y afecta directamente la distribución de cargas en la superficie de las partículas [57, 58]. Además se puede notar que la morfología núcleo-coraza alcanza valores mayores de esfuerzo de corte debido a que posee un núcleo rígido lo que le confiere una mayor cohesión al material [59]. Es importante mencionar que la cohesión del material tiene una influencia específica en el proceso de desprendimiento del adhesivo, el cual se lleva a cabo sin dejar residuos del adhesivo en la superficie de prueba para los materiales con estructura núcleo-coraza, lo que nos indica la buena cohesión del material.

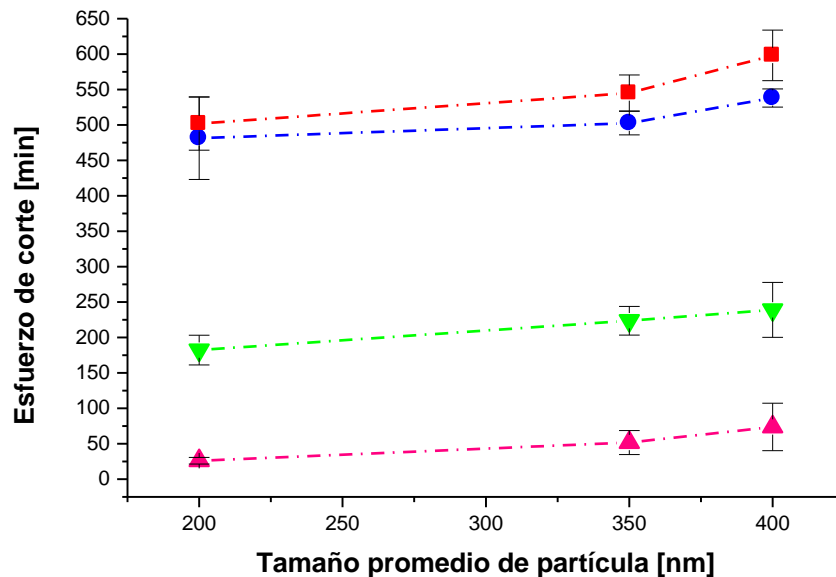


Figura 3.25. Esfuerzo de corte en función del tamaño promedio de partícula para morfología homogénea, a diferentes concentraciones de AA 0%p (▼), 1%p (▲), 3%p (●), 5%p (■).

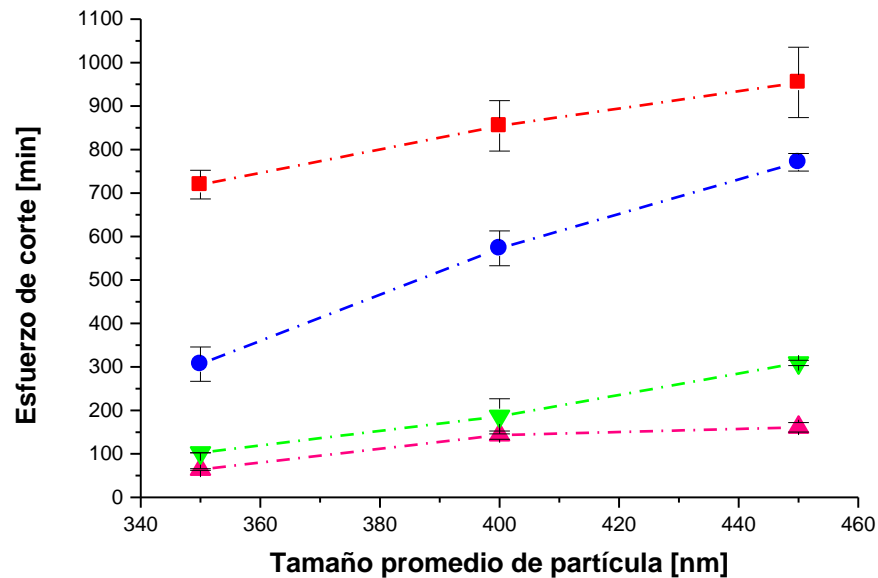


Figura 3.26. Esfuerzo de corte en función del tamaño promedio de partícula para morfología núcleo-coraza, a diferentes concentraciones de AA 0%p (▼), 1%p (▲), 3%p (●), 5%p (■).

Por otro lado, el proceso de desprendimiento para los materiales homogéneos mostró residuos del adhesivo en la superficie de prueba evidenciando una menor cohesión del material aunado a menores valores de esfuerzo de corte.

### III.III.V.II.I.- Influencia de la Concentración de AA y Potencial Zeta en el Esfuerzo de Corte

La presencia de grupos polares en la superficie de las partículas afecta sus características electrostáticas, modificando también sus propiedades mecánicas como el esfuerzo de corte. En esta sección se muestran las propiedades mecánicas en función de la concentración de AA y del potencial zeta para los diferentes diámetros promedio de partícula obtenidos. En las gráficas 3.27-28 podemos observar el comportamiento la propiedad de esfuerzo de corte en función de la concentración de AA y del potencial zeta. En la figura 3.27 se puede observar que a medida que se aumenta la cantidad de AA la propiedad de esfuerzo de corte aumenta para todos los

diámetros promedio de partícula, debido principalmente a que el grado de enlaces de hidrógeno en las cadenas poliméricas aumenta incrementando la cohesión del material <sup>[7]</sup>. Se observa también que existe un cambio de pendiente a la concentración de 5% p de AA para todos los tamaños de partícula, esto se debe a que al aumentar la densidad de carga en la superficie de las partículas la interacción intra-partícula aumenta y con ello disminuye la interacción con el sustrato y debilitar la cohesión del material.

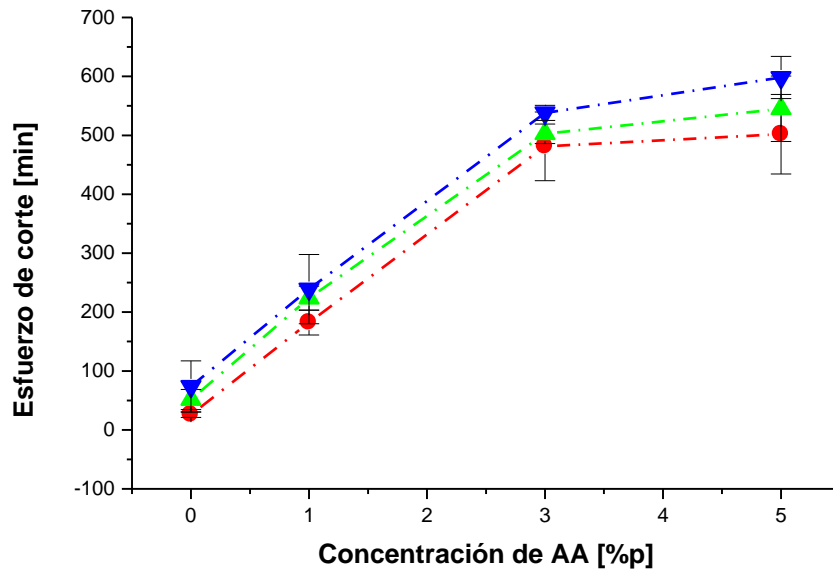


Figura 3.27 Gráfica de esfuerzo de corte en función de la concentración de AA para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula 200 nm (●), 350 nm (▲), 400 nm (▼).

Debido a que el potencial zeta es una propiedad de densidad de carga en la superficie de las partículas en suspensión, al aumentar la concentración de AA el entorno de las partículas se modifica, cambiando el potencial zeta del material de la siguiente manera, a mayor concentración de AA menor potencial zeta y mayor esfuerzo de corte y sobre todo a mayor diámetro de partícula mayor esfuerzo de corte (Figuras 3.25-26). Este comportamiento se muestra en la figura 3.28 para las partículas con morfología homogénea.

Se puede observar también que las partículas con un diámetro promedio de partícula mayor son las que muestran un valor mayor de esfuerzo de corte (600 min) y un valor menor de potencial zeta (41.4 mV), lo cual es debido a que el tamaño de la partícula se asocia con un mayor peso

molecular que significa una longitud de cadena polimérica mayor que le confiere mayor fuerza de cohesión al material y por lo tanto una mayor esfuerzo de corte. Respecto del potencial zeta, al aumentar el tamaño de las partículas, la superficie total de contacto del material disminuye, por lo que el área disponible para la ubicación de las cargas que estabilicen el material y aumenten el potencia zeta del material también disminuye [55].

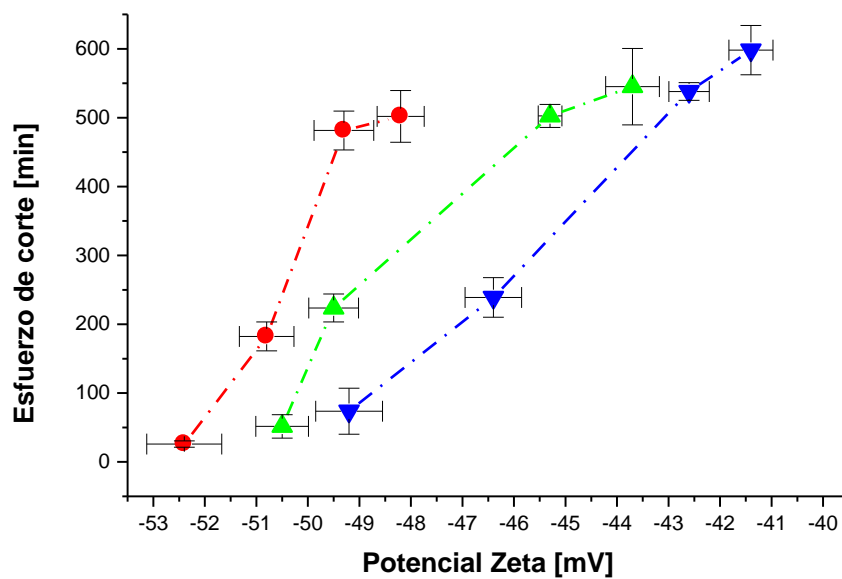


Figura 3.28 Gráfica de esfuerzo de corte en función del potencial zeta para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula 200 nm (●), 350 nm (▲), 400 nm (▼).

Las propiedades cohesivas del material se incrementan por la introducción de grupos polares (AA), que interactúan formando enlaces secundarios que se clasifican en enlaces de hidrógeno, dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido [57]. Para las partículas núcleo-coraza el esfuerzo de corte en función de la concentración de AA y del potencial zeta se muestra en las gráficas 3.29-30. En estas gráficas podemos notar que los resultados tienen la misma tendencia que para los látex homogéneos, es decir, a medida que la concentración de AA aumenta la propiedad de esfuerzo de corte aumenta, por un lado debido a que la concentración de grupos carboxílicos (COOH) en la superficie de las partículas aumenta con lo que la fuerza de interacción entre el sustrato y el adhesivo aumenta. Por otro lado al aumentar la concentración de COOH en las

cadena polimérica, la formación de enlaces del tipo puentes de hidrógeno entre las cadenas poliméricas aumenta lo que le confiere una mayor fuerza de cohesión al material polimérico y lo pudimos comprobar de manera experimental al observar un desprendimiento total del adhesivo de la superficie de prueba, es decir, el material polimérico no dejó residuos sobre la superficie de prueba al desprenderse [2]. El aumento de la propiedad de esfuerzo de corte a medida que el potencial zeta disminuye se explica de la misma manera que para los látex homogéneos.

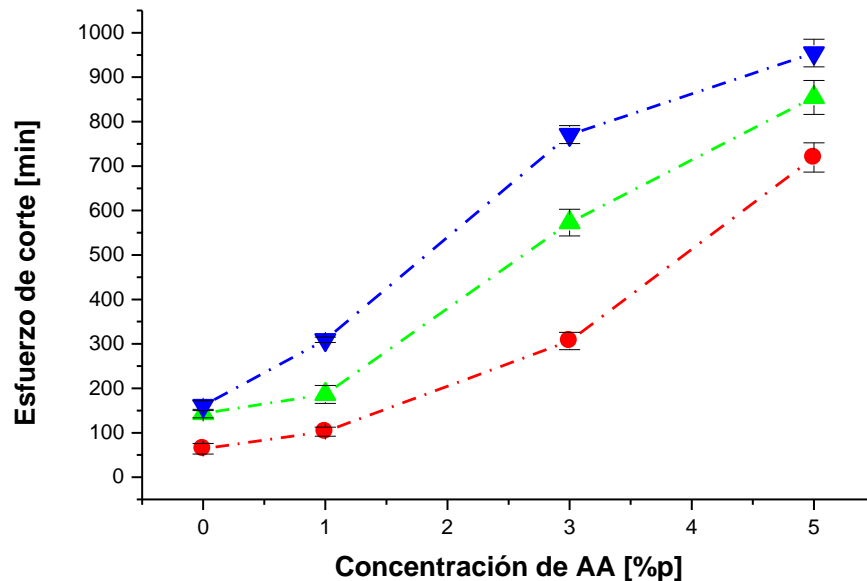


Figura 3.29 Gráfica de esfuerzo de corte en función de la concentración de AA para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula 350 nm (●), 400 nm (▲), 450 nm (▼).

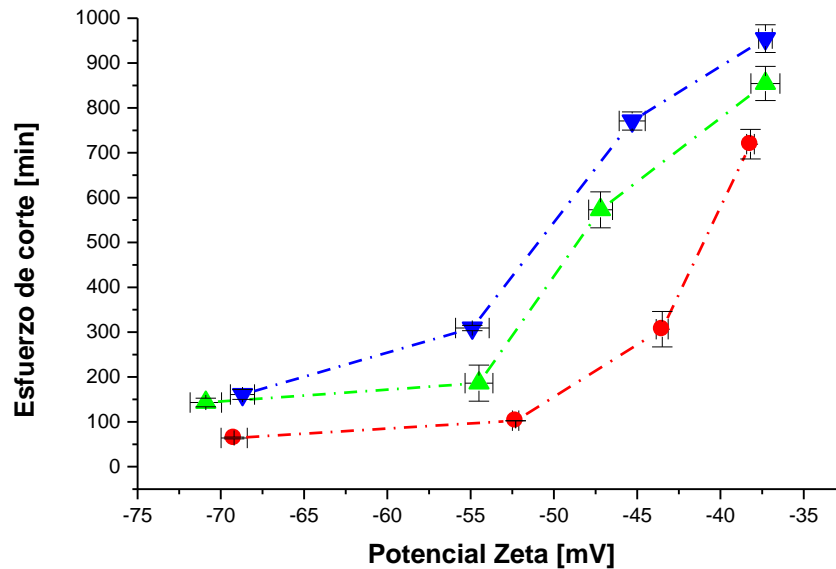


Figura 3.30 Gráfica de esfuerzo de corte en función del potencial zeta para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula 350 nm (●), 400 nm (▲), 450 nm (▼).

### III.III.VI.III- Sensibilidad a la Presión (Loop Tack)

La propiedad de sensibilidad a la presión se relaciona con la Tg del material y la capacidad del material para fluir y formar enlaces físicos con otros materiales debido a una leve presión aplicada durante un breve periodo de contacto. Debido a que la Tg de un material depende también de la flexibilidad de la cadena polimérica, la distribución de pesos moleculares y el grado de entrecruzamiento éstas variables afectarán también esta propiedad. En las figuras 3.31-32 se observa el comportamiento de la sensibilidad a la presión en función del tamaño promedio de partícula. Se observa una disminución de la sensibilidad a la presión a medida que el tamaño de las partículas se incrementa, lo cual se debe primero a que la superficie total de contacto del material disminuye y además a que en el proceso de filmificación la densidad de empaquetamiento es mayor en las partículas pequeñas que en las partículas más grandes [56, 60]. Para los látex con morfología núcleo-coraza se observa la misma tendencia en el comportamiento respecto del tamaño promedio de partícula a concentración de AA constante (figura 3.31).

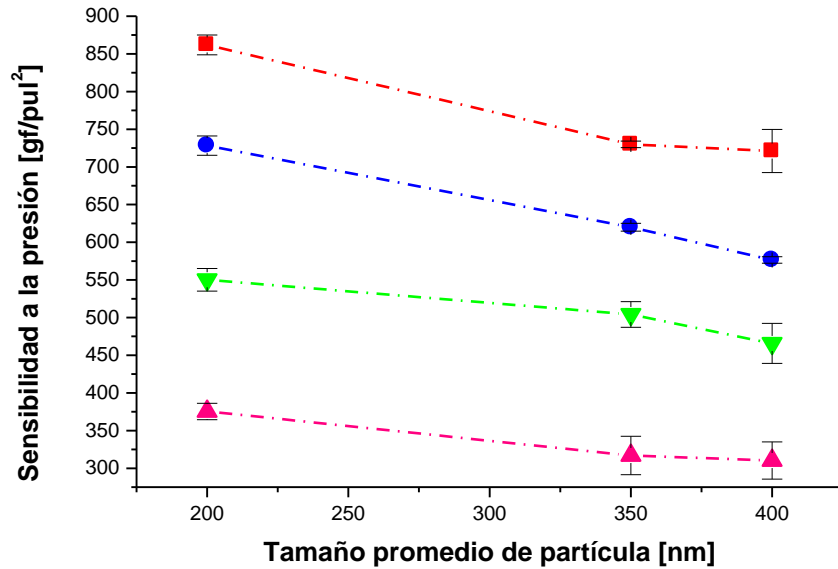


Figura 3.31. Sensibilidad a la presión en función del tamaño promedio de partícula para morfología homogénea, a diferentes concentraciones de AA 0%p (▼), 1%p (▲), 3%p (●), 5%p (■).

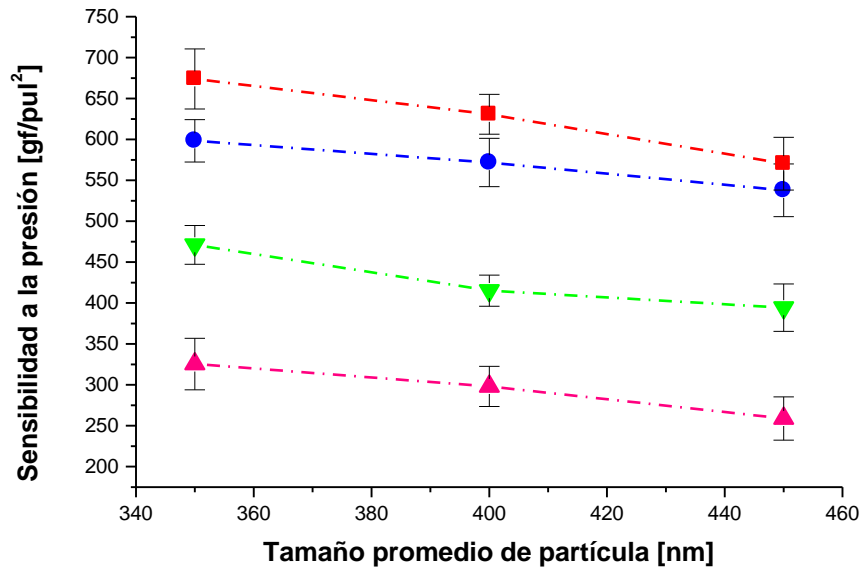


Figura 3.32. Sensibilidad a la presión en función del tamaño promedio de partícula para morfología núcleo-coraza, a diferentes concentraciones de AA 0%p (▼), 1%p (▲), 3%p (●), 5%p (■).





## **III.III.V.III.I- Influencia del AA y Potencial Zeta en la Sensibilidad a la Presión**

Como se mencionó anteriormente esta propiedad es dependiente de la Tg del material, la cual a su vez depende de otros factores como la naturaleza química y composición del co-polímero, de la flexibilidad de la cadena polimérica y la Tg del material. La variación de la propiedad de sensibilidad a la presión respecto de la concentración de AA y del potencial zeta para los látex con morfología homogénea se observa en las figuras 3.33-34, donde se puede ver que a medida que la concentración de AA aumenta la propiedad de sensibilidad a la presión aumenta para todos los tamaños promedios de partícula.

Como se mencionó anteriormente los valores mayores de sensibilidad a la presión los muestran los látex con un menor tamaño promedio de partícula y un mayor valor de potencial zeta al tener una superficie total de contacto mayor, y debido a ello la propiedad es mucho más sensible a los cambios en el potencial zeta y a la sensibilidad a la presión es por ello se ve una tendencia casi lineal para las partículas con menor diámetro promedio de partícula, figura 3.34. Respecto de la variación de la sensibilidad a la presión en función del potencial zeta se observa que a medida que disminuye el potencial zeta la propiedad mecánica aumenta, debido a que la concentración de cargas (COOH) en la superficie de la partícula aumenta.

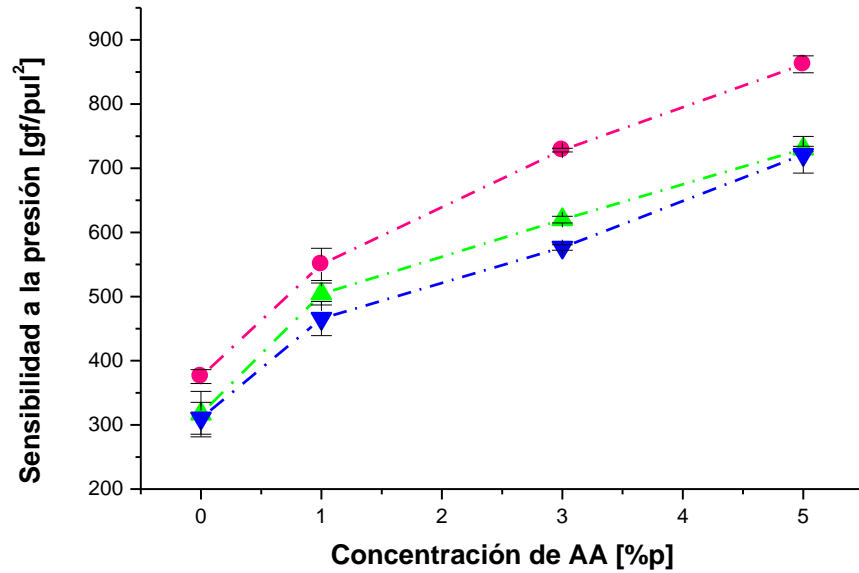


Figura 3.33 Gráfica de sensibilidad a la presión en función de la concentración de AA para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula 200 nm (●), 350 nm (▲), 400 nm (▼).

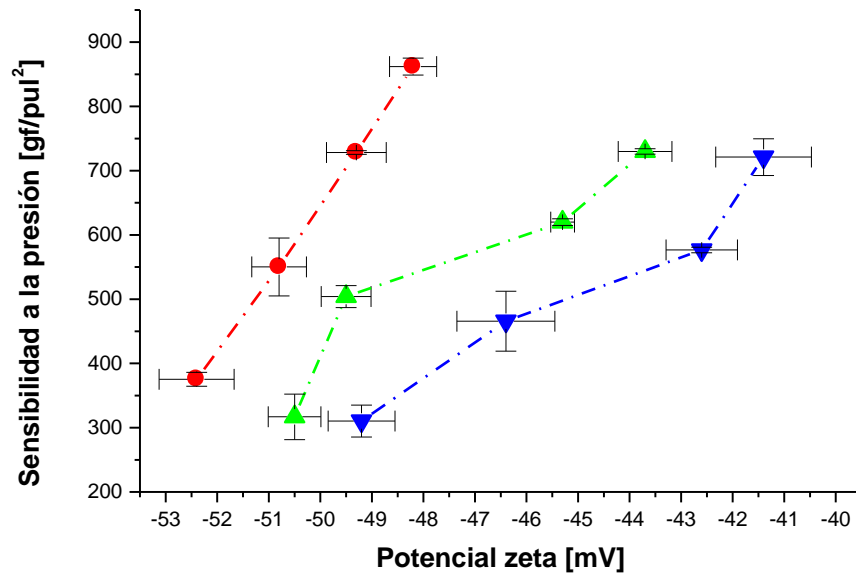


Figura 3.34 Gráfica de sensibilidad a la presión en función del potencial zeta para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula 200 nm (●), 350 nm (▲), 400 nm (▼).

Para las partículas con morfología núcleo coraza el comportamiento de la propiedad mecánica de sensibilidad a la presión respecto de la concentración de AA y del potencial zeta se muestran en las figuras 3.35-36. Se puede notar que la tendencia mostrada por los látex homogéneos se repite para los látex núcleo-coraza, solo que a diferencia de los látex homogéneos las variaciones en la tendencia son más drásticas en las partículas núcleo-coraza ya que la concentración de grupos carboxílicos (COOH) se localiza en mayor medida en la superficie de las partícula, lo que permite al material formar enlaces físicos de mayor fuerza con la superficie de prueba. Además se puede decir que los valores mayores de sensibilidad a la presión se observan para tamaños promedio de partícula de 350 nm que se deben a una mayor superficie de contacto y a la densidad de empaquetamiento en el proceso de formación de película del material. Cabe mencionar que la estructura núcleo coraza del material se conserva después del proceso de filmificación, lo que nos garantiza que las propiedades de la estructura de la partícula se conservan e influyen en el desempeño del adhesivo[56, 61].

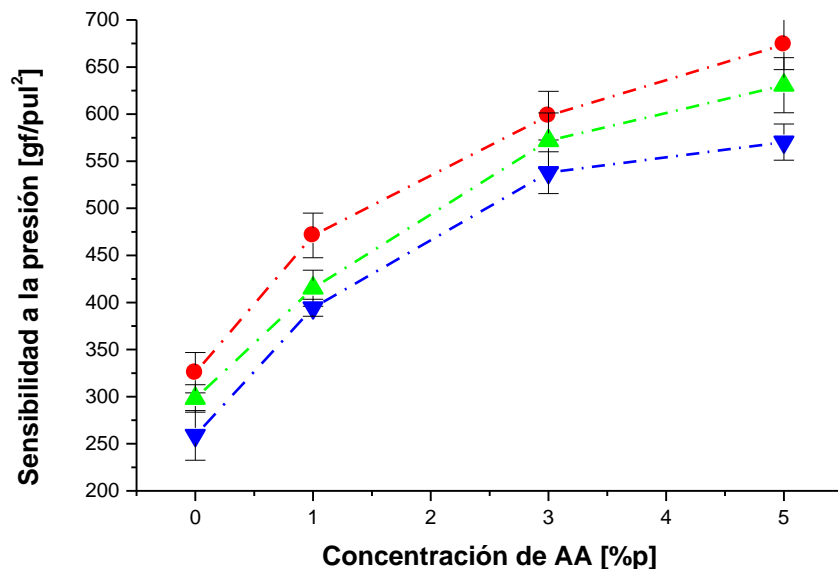


Figura 3.34 Gráfica de sensibilidad a la presión en función de la concentración de AA para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula 350 nm (●), 400 nm (▲), 450 nm (▼).

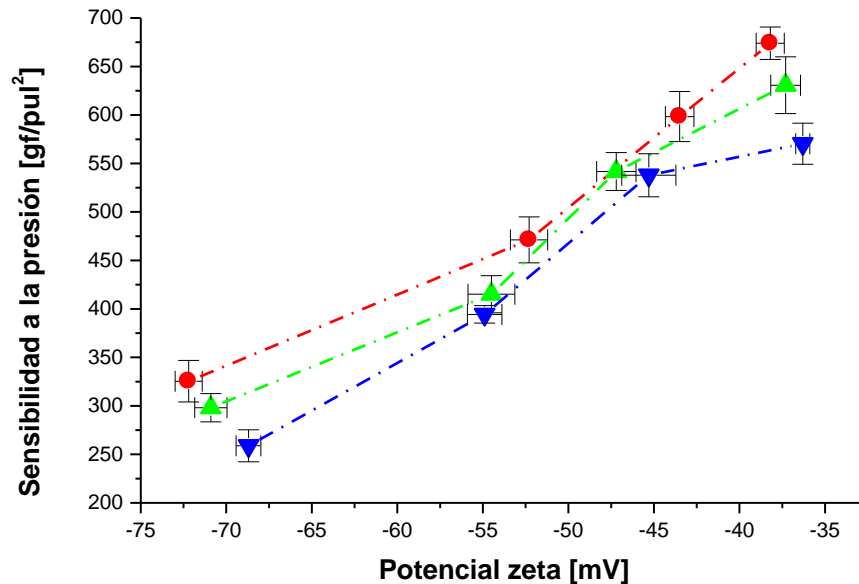


Figura 3.36 Gráfica de sensibilidad a la presión en función del potencial zeta para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula 350 nm (●), 400 nm (▲), 450 nm (▼).

### III.III.VI.- Titulaciones y pH-Metría

Los resultados de las mediciones de pH se muestran en la figura 3.38-39. Podemos ver que a medida que se aumenta la concentración de AA en el látex el pH disminuye debido al aumento en la cantidad de COOH en el material, lo anterior para ambas morfologías de partícula sintetizadas en este trabajo.

Tao Wang y cols. [62] reportaron que a valores de pH menores a la  $pK_a$  del AA (5.8), el AA no se encuentra disociado (bandas  $3446.72$  y  $3190\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de IR) por lo que los grupos carboxílicos en las películas secas pueden formar enlaces de puente de hidrógeno (Figura 3.37) [52, 62]. Los valores de pH para ambas morfologías se encuentran por debajo de la  $pK_a$  del AA para ambas morfologías de partícula.

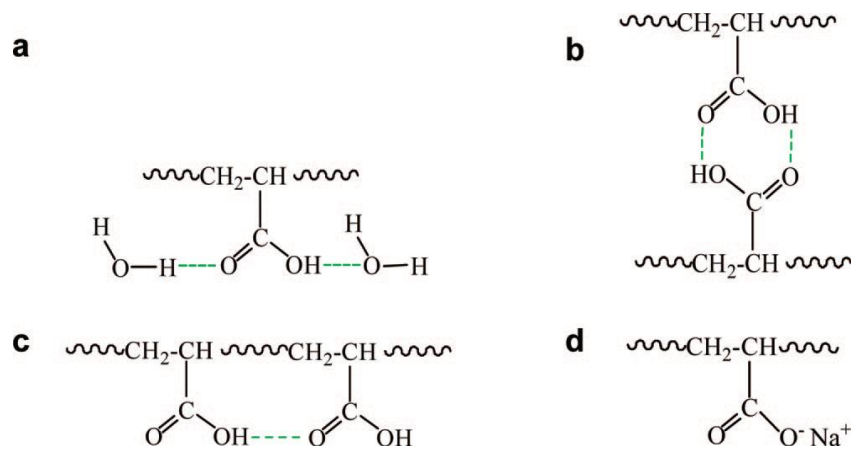


Figura 3.37. Interacciones moleculares en látex funcionalizados con AA: a) enlaces de hidrogeno entre grupos COOH y moléculas de agua; b) interacción entre grupos COOH; c) enlaces laterales entre grupos COOH; d) dipolos iónicos creados por los contra-iones  $\text{COO}^-$  y  $\text{Na}^+$  [62].

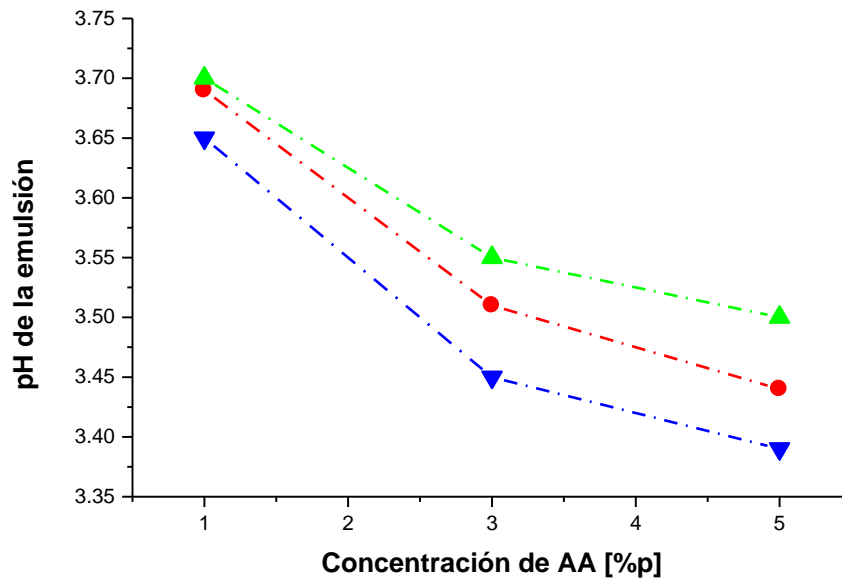


Figura 3.38 Gráfica de pH en función de la concentración de AA para partículas núcleo-coraza a diferentes diámetros promedio de partícula 350 nm (●), 400 nm (▲), 450 nm (▼).

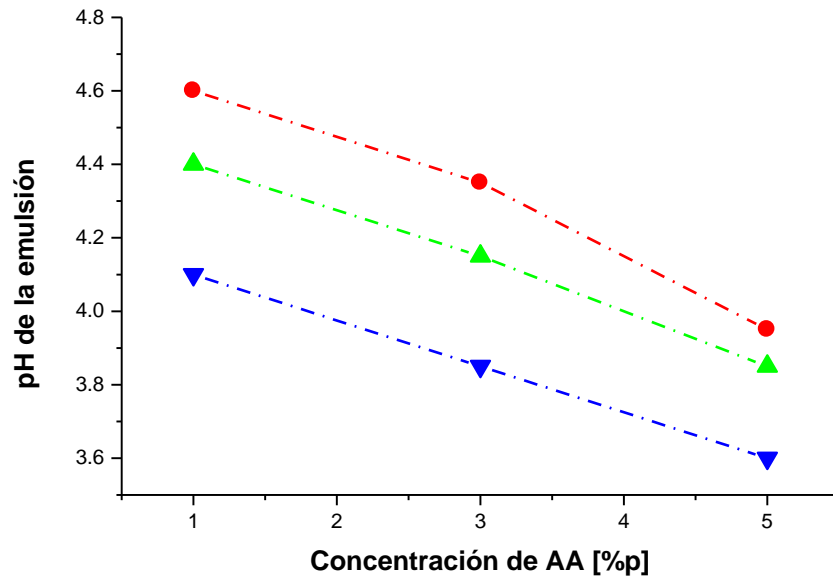


Figura 3.39 Gráfica de pH en función de la concentración de AA para partículas homogéneas a diferentes diámetros promedio de partícula 200 nm (●), 350 nm (▲), 400 nm (▼).

Los resultados referentes a la determinación de los coeficiente de partición se muestran en las tablas 3.5-6 donde se presenta también la cantidad de AA que se encuentra en la fase dispersante. De acuerdo con los resultados se puede ver que los coeficientes de partición obtenidos son del orden de  $10^{-3}$  lo que nos indica que la distribución del AA es casi en su totalidad en la partícula polimérica para ambas morfologías. Lo anterior lo podemos comprobar con la determinación de de AA en la fase dispersante que representa una cantidad menor al 0.3% del AA contenido en la formulación, lo que nos indica que la mayoría del AA se localiza en la partícula lo concuerda con lo reportado en la bibliografía [53].



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA'S BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



Tabla 3.5 Resultado de la determinación del coeficiente de partición para látex núcleo-coraza.

Diametro promedio de partícula (nm)	Concentracion de AA (%p)	Coef. Particion (grAAa/grAATot)	gr de AA fase dispersante
350	1	3.35E-03	8.72E-03
	3	1.68E-03	1.32E-02
	5	1.20E-03	1.55E-02
400	1	3.26E-03	8.48E-03
	3	1.62E-03	1.27E-02
	5	1.03E-03	1.34E-02
450	1	3.81E-03	9.89E-03
	3	1.93E-03	1.51E-02
	5	1.32E-03	1.72E-02

Tabla 3.6 Resultado de la determinación del coeficiente de partición para látex homogéneos.

Diametro promedio de partícula (nm)	Concentracion de AA (%p)	Coef. Particion (grAAa/grAATot)	gr de AA fase dispersante
350	1	1.64E-03	4.25E-03
	3	3.48E-04	2.71E-03
	5	5.84E-04	7.59E-03
400	1	2.21E-03	5.74E-03
	3	4.76E-04	3.71E-03
	5	6.22E-04	8.08E-03
450	1	1.15E-03	2.98E-03
	3	3.18E-04	2.48E-03
	5	3.39E-04	4.40E-03

### III.III.VII.- Balance de Propiedades Mecánicas

Los adhesivos sensibles a la presión poseen adhesión, requerida para la formación y rompimiento de enlaces en el proceso de adhesión, y cohesión necesaria para fortalecer dichos enlaces. La adhesión es caracterizada por el pelaje y la sensibilidad a la presión, mientras la cohesión es descrita por el esfuerzo de corte (parcialmente por el pelaje). Ahora bien el criterio en el diseño

de adhesivos sensibles a la presión se encuentra en un buen balance en la adhesión-cohesión del material, lo que nos asegura un buen desempeño en su aplicación [5, 57, 63]. Los resultados referentes al balance de las propiedades mecánicas los vemos en las graficas 3.40 y 3.41 para un tamaño promedio de partícula de 300 nm, donde se puede ver que el mejor balance de propiedades se alcanza a una concentración de 3% peso de AA para las partículas núcleo-coraza, no así para las partículas homogéneas donde este mismo balance de propiedades se alcanza a concentraciones de 5% en peso de AA. Con lo anterior se puede ver de manera más clara la influencia que la morfología de partícula tiene en el desempeño del material, siendo la morfología núcleo-coraza la que presenta un mejor balance a una concentración menor de ácido acrílico, cabe mencionar que estudios recientes han demostrado que dicha morfología se conserva una vez que se ha llevado a cabo el proceso de formación de película (figura 3.42) [56].

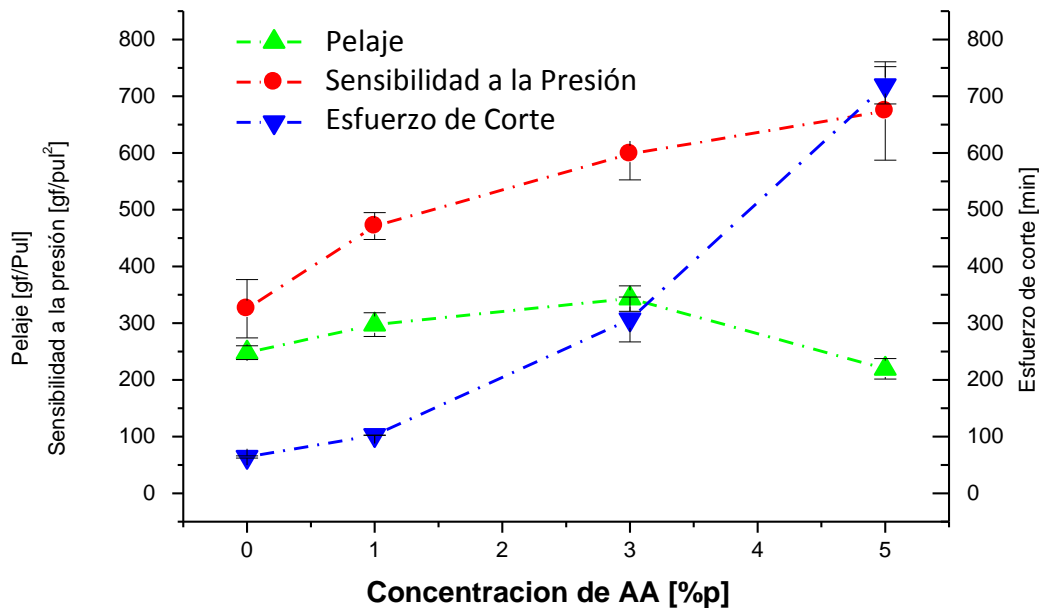


Figura. 3.40 Balance de propiedades mecánicas correspondiente al látex polimérico con morfología núcleo coraza y tamaño promedio de partícula de 300 nm.



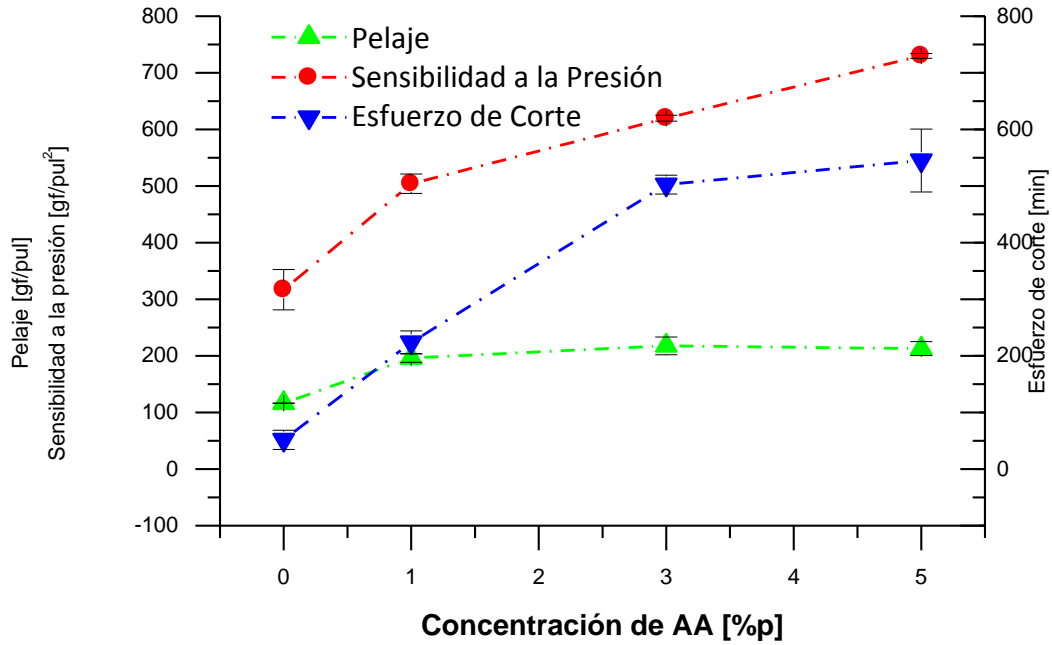


Figura. 3.41 Balance de propiedades mecánicas correspondiente al látex polimérico con morfología homogénea y tamaño promedio de partícula de 300 nm.

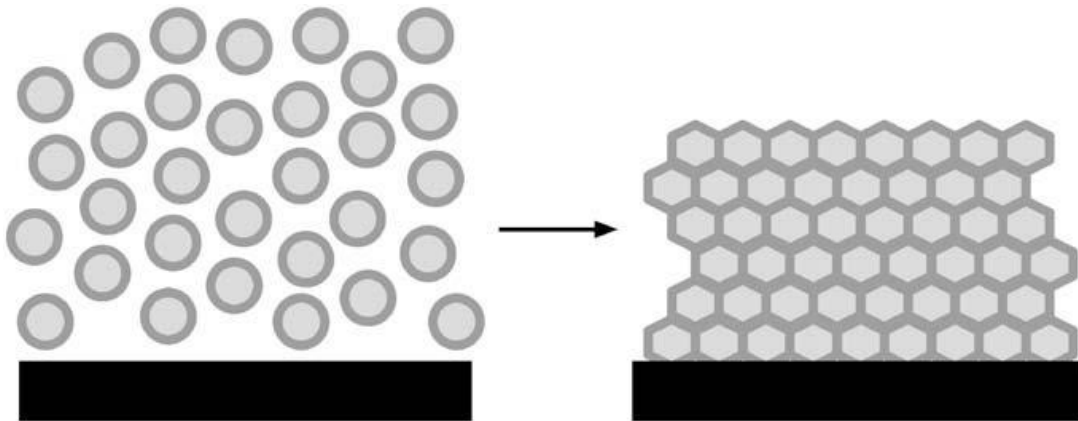


Figura 3.42 Diagrama esquemático de la formación de película para látex con morfología homogénea.



# Conclusiones



- 1) Se sintetizaron una serie de látex poliméricos monodispersos del co-polímero (ABu-co-2-EHA-co-AA) mediante polimerización en emulsión, por medio de un proceso semicontinuo.
- 2) Los látex obtenidos son estables a tasas de sólidos mayores al 40%p.
- 3) Al aumentar la concentración de AA en las partículas poliméricas la estabilidad coloidal del material disminuye al disminuir el potencial zeta, tanto para los látex homogéneos como para los látex núcleo-coraza.
- 4) La propiedad de pelaje aumenta al aumentar la concentración de AA en las partículas, siendo este aumento más significativo para las partículas con morfología núcleo-coraza.
- 5) Al aumentar la concentración de AA en las partículas la propiedad de esfuerzo de corte aumenta, debido a que los grupos carboxílicos le confieren mayor fuerza de cohesión al material polimérico, tanto para los látex homogéneos como para los látex núcleo-coraza.
- 6) La propiedad de sensibilidad a la presión depende de manera directa de la concentración de AA ya que al aumentar la concentración de AA la propiedad de sensibilidad a la presión aumenta
- 7) Al aumentar el tamaño promedio de las partículas la propiedad de pelaje disminuye, debido a que la superficie total de contacto del material disminuye.
- 8) La propiedad de esfuerzo de corte aumenta al aumentar el tamaño promedio de partícula, debido a que a diámetros promedio de partícula se relacionan con valores de peso molecular más elevados, para ambas morfologías de partícula obtenidas.
- 9) La propiedad de sensibilidad a la presión aumenta al disminuir el tamaño de partícula, ya que a menor tamaño de partícula la densidad de empaquetamiento en el proceso de



filmificación es mayor.

- 10) A mayor concentración de AA el peso molecular del polímero disminuye, para los látex con morfología homogénea.
- 11) El diámetro promedio de partícula aumenta al aumentar el peso molecular promedio de los látex núcleo-coraza.
- 12) A menores valores de pH los látex muestran mayores valores de adhesión, debido a que las interacciones carboxílicas (COOH) entre las cadenas poliméricas aumentan.



# Recomendaciones



## SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA

---



- 1) Es necesario evaluar el proceso de formación de película de los látex a los diferentes valores de pH, para determinar la posibilidad de usar los látex a bajos valores de pH en una aplicación determinada.
- 2) Realizar un análisis reológico de los látex con la intención de ver las características del modulo de viscoelasticidad y su relación con las propiedades mecánicas, además el efecto del pH en las energías de deformación del material.
- 3) Determinar el contenido de gel en los látex sintetizados ya que este puede afectar el desempeño del material.



## Bibliografía

1. Sakdapipanich, J., N. Thananusont, and N. Pukkate, *Synthesis of acrylate polymers by a novel emulsion polymerization for adhesive applications*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(1): p. 413-421.
2. Myung-Chul Park and Myung Cheon Lee, *Effects of polymeric emulsifiers on the properties of acrylic emulsion pressure-sensitive adhesives*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **94**(4): p. 1456-1460.
3. Pedraza, E.P. and M.D. Soucek, *Effect of functional monomer on the stability and film properties of thermosetting core-shell latexes*. Polymer, 2005. **46**(24): p. 11174-11185.
4. Gower, M.D. and R.A. Shanks, *The effect of varied monomer composition on adhesive performance and peeling master curves for acrylic pressure-sensitive adhesives*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **93**(6): p. 2909-2917.
5. Satas D and Van Nostrand R, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesives Technology*. 1999. p. 444-514.
6. Sperling, L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, in Wiley-Interscience, Editor. 2001. p. 17-18.
7. Dillard and Pocius, *The Mechanics of Adhesion*, in *Adhesion Science and Engineering*, Elsevier, Editor. 2002.
8. Dillard and Pocius, *Surfaces, Chemistry and Applications*, in *Adhesion Science and Engineering*, Elsevier, Editor. 2002. p. 465-534.
9. Constantino and Creton, *Materials Science and Technology*, in *Processing of Materials*, Wiley-Interscience, Editor. 1997.
10. Zimmermann, R., et al., *Electrokinetic Characterization of Poly(Acrylic Acid) and Poly(Ethylene Oxide) Brushes in Aqueous Electrolyte Solutions*. Langmuir, 2005. **21**(11): p. 5108-5114.
11. Johnsen, B.B., et al., *Silanisation of adhesively bonded aluminium alloy AA6060 with -glycidoxypropyltrimethoxysilane. I. Durability investigation*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2002. **16**: p. 1931-1948.
12. Peter A. Lovell and M. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, J.W. Sons, Editor. 1997: Chichester NY. p. 34-41, 256-280.
13. Czech, Z., *2-Ethylhexyl acrylate/4-acryloyloxy benzophenone copolymers as UV-crosslinkable pressure-sensitive adhesives* Polymer Bulletin, 2004. **3-4**(Volume 52, Numbers 3-4 / October, 2004 ): p. 283-288.
14. Chauvet, J., J.M. Asua, and J.R. Leiza, *Independent control of sol molar mass and gel content in acrylate polymer/latexes*. Polymer, 2005. **46**(23): p. 9555-9561.
15. M. D. Gower, R.A.S., *The effect of varied monomer composition on adhesive performance and peeling master curves for acrylic pressure-sensitive adhesives*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **93**(6): p. 2909-2917.
16. Deo, P., et al., *Conformational Changes of Pyrene-Labeled Polyelectrolytes with pH: Effect of Hydrophobic Modifications*. The Journal of Physical Chemistry B,



2005. **109**(44): p. 20714-20718.
17. Hiemenz, P.C. and R. R., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, in *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, M. Dekker, Editor. 1997: New York.
  18. Sjöblom, J., *Emulsion and Emulsion Stability*, in *Emulsion and Emulsion Stability*, U.i. Bergen, Editor. 2006: Boca Raton Florida. p. 456-458.
  19. Rudin, A., *Emulsion Polymerization*, in *ELEMENTS OF POLYMER SCIENCE & ENGINEERING*, E.S.T. Books, Editor. 1998: Ontario, Canada. p. 283-285.
  20. Carothers Wallace Hume, Mark H, and W.G. Sttaford, *Collected papers of Wallace Hume Carothers on high polymeric substances* 1940: New York. p. 4-16.
  21. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, in *Principles of Polymer Chemistry*, C.U. Press, Editor. 1953: Itaca NY.
  22. Hounshell D. A and J.K. Smith, *Science and Corporate Strategy*, D.P. R&D, Editor. 1988, Cambridge University Press: Cambridge. p. 1902-1980.
  23. Varanese, D., *Adhesive Age*. 2000. p. 4-22.
  24. Odian, G., *Emulsion Polymerization*, in *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, Editor. 2004, John Wiley & Sons, INC., Publications: University of New York Staten Island, New York. p. 350-368.
  25. Schork, F.J., *Free Radical Polymerization*, in *ADVANCES IN EMULSION POLYMERIZATION AND LATEX TECHNOLOGY*, G.I.o. Tecnology, Editor. 2006: Davos resort area of Switzerland. p. 01-30.
  26. Krzysztof Matyjaszewski and T.P. Davis, *The Kinetics of Free Radical Polymerization*, in *HandBook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, Editor. 2002, Jhon Wiley & Sons, Inc. Publications: New York. p. 187-262.
  27. Robert Thornton Morrison and R.N. Boyd, eds. *Química Organica*. 1996, Addison-Wesley Iberoamericana: Massachusetts.
  28. Morrison Robert Thornton and B.R. Neilson, *Macromoleculas Polimeros y polimerizacion*, in *Química Organica*. 1998, Pearson Addison Wesley: Boston Massachusetts. p. 1211-1239.
  29. Corea, M., et al., *Thermodynamics of Fractions and Its Application to the Hydration Study of the Swelling Process in Functionalized Polymer Particles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(52): p. 20310-20321.
  30. Perez, R.S., *Efecto de los Grupos Carboxílicos en el Hinchamiento de Látex Poliméricos Multicapa*, in *Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas Sección de Estudios de Posgrado e Investigación* 2009, Instituto Politecnico Nacional: Mexico D.F. p. 113.
  31. Ebewele, R.O., *Copolymerization*, in *Polymer Science And Technology*, C. Press, Editor. 1996: New York. p. 211-223.
  32. Brendan S. Casey, B.R.M., Ian A. Maxwell, Robert G. Gilbert, Donald H. Napper., *Free radical exit in emulsion polymerization. I. Theoretical model*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1994. **32**(4): p. 605-630.
  33. X. Wang, E.D.S., M. S. El-Aasser., *Mechanism of emulsion polymerization of styrene using a reactive surfactant*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001. **39**(18): p. 3093-3105.
  34. Feeney, P.J., D.H. Napper, and R.G. Gilbert, *Coagulative nucleation and particle size distributions in emulsion polymerization*. Macromolecules, 1984. **17**(12): p. 2520-2529.





35. A. Pizzi and K.L. Mittal, in *Handbook of Pressure Sensitive Adhesives*, M. Dekker, Editor. 1989: New York. p. 839-854.
36. R. Hu, V.L.D., M. S. El-Aasser, R. A. Pearson, A. Hiltner, S. G. Mylonakis, L. H. Sperling,, *Multicomponent latex IPN materials. I. Morphology control*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(11): p. 2193-2206.
37. Gonzalez Ortiz Luis J and J.M. Asua, *Development of Particle Morphology in Emulsion Polymerization. I. Cluster Dynamics*. Macromolecules, 1995. **28**(9): p. 3135-3145.
38. Y.-C. Chen, V. Dimonie, and M.S. El-Aasser, *Theoretical aspects of developing latex particle morphology*. Pure and Applied Chemistry, 1992. **64**(11): p. 1691-1696.
39. M. Corea, et al., *Thermodynamics of Fractions and Its Application to the Hydration Study of the Swelling Process in Functionalized Polymer Particles*. Journal Phys. Chem. B, 2004. **108**: p. 20310-20321.
40. Shaw, D.J., *Charged Interfaces*, in *Introduction To Colloid And Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Editor. 2003: London. p. 174-199.
41. Stevens, M.P., *Molecular Weight and Polymer Solutions*, in *Polymer Chemistry an Introduction*, O. University, Editor. 1990: New York Oxford. p. 41-60.
42. Douglas A. Skoog, F James Holler, and T.A. Nieman, *ESPECTROMETRIA DE ABSORCION EN EL INFRARROJO*, in *PRINCIPIOS DE ANALISIS INSTRUMENTAL*, M.G. HILL, Editor. 1992: Madrid, España. p. 410-432.
43. Koenig, J.L., *Vibrational Spectroscopy of Polymers*, in *Spectroscopy of Polymers*, Elsevier, Editor. 1999: New York NY. p. 35-77.
44. Analytical, R., *pH Theory and Practice*. 2001: Francia. p. 01-34.
45. R. P. Buck, et al., *Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002)*. Pure Appl. Chem, 2002. **74**(11): p. 2169-2200.
46. Fogler, H.S., *Elementos de Ingenieria de las Reacciones Quimicas*. Tercera Edicion ed. 2001, Mexico: Pearson Education. 1000.
47. L.A. Pérez-Carrillo, et al., *Effect of particle size on the mechanical properties of polystyrene and poly(butyl acrylate) core/shell polymers* Polymer, 2007. **48**(5): p. 1212-1218.
48. Yuan, et al., *Toward an Understanding of the Role of Water-Soluble Oligomers in the Emulsion Polymerization of Styrene-Butadiene-Acrylic Acid. Separation and Characterization of the Water-Soluble Oligomers*. Macromolecules, 2002. **35**(22): p. 8346-8355.
49. L. D. Field, S. Sternhell, and J.R. Kalman, *INFRARED (IR) SPECTROSCOPY*, in *Organic Structures from Spectra*, L. Jhon Wiley and Sons, Editor. 2008: West Sussex, England. p. 15-20.
50. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, and D.J. Kiemle, *Infrared Spectrometry*, in *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, J.W.a.S. INC, Editor. 2005: New York. p. 72-108.
51. COMPOUNDS, S.D.B.F.O., *SDBS Information*. 2009.
52. Dong, J., Y. Ozaki, and K. Nakashima, *Infrared, Raman, and Near-Infrared Spectroscopic Evidence for the Coexistence of Various Hydrogen-Bond Forms in Poly(acrylic acid)*. Macromolecules, 1997. **30**(4): p. 1111-1117.
53. Seigou Kawaguchi, Ahmad Yekta, and M.A. Winnik, *Surface Characterization and Dissociation Properties of Carboxylic Acid Core-Shell Latex Particle by Potentiometric*



- and Conductometric Titration Journal of Colloid and Interface Science*, 1995. **176**(2): p. 362-369.
54. Ste´phane Roberge and M.A. Dube, *The effect of particle size and composition on the performance of styrene/butyl acrylate miniemulsion-based PSAs*. *Polymer*, 2005. **47**(2006): p. 799-807.
  55. White, B., et al., *Zeta-Potential Measurements of Surfactant-Wrapped Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(37): p. 13684-13690.
  56. Andrew B. Foster, Peter A. Lovell\*, and M.A. Rabjohns, *Control of adhesive properties through structured particle design of water-borne pressure-sensitive adhesives*. *Polymer*, 2009. **50**(7): p. 1654-1670.
  57. Istvan Benedek and L.J. Heymans, *Pressure-Sensitive Adhesives Technology*. 1997, New York: Marcel Dekker, Inc.
  58. J.Y. He, et al., *Size effect on mechanical properties of micron-sized PS–DVB polymer particles*. *Polymer*, 2008. **49** (18): p. 3993-3999.
  59. Benedek, I., *Adhesive Performance Characteristics*, in *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, I. MARCEL DEKKER, Editor. 2004: New York Basel. p. 235-341.
  60. Martina Meincken and R.D. Sanderson, *Determination of the influence of the polymer structure and particle size on the film formation process of polymers by atomic force microscopy*. *Polymer*, 2002. **43**(18): p. 4947-4955.
  61. A. Aymonier, et al., *Control of structure and tack properties of acrylic pressure-sensitive adhesives designed by a polymerization process*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **89**(10): p. 2749-2756.
  62. Wang, T., et al., *pH Dependence of the Properties of Waterborne Pressure-Sensitive Adhesives Containing Acrylic Acid*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009. **1**(3): p. 631-639.
  63. John Garrett, et al., *Water-borne pressure-sensitive adhesives: effects of acrylic acid and particle structure*. *Macromolecular Symposia*, 2000. **151**(1): p. 487-496.
  64. RENLIANG, X., *LIGHT SCATTERING*, in *Particle Characterization: Light Scattering Methods*, K.A. Publishers, Editor. 2002: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. p. 56-105.
  65. Schärftl, W., *Dynamic Light Scattering*, in *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Springer, Editor. 2007: New York. p. 16-24.
  66. Joachim Koetz and S. Kosmella, *Dinamic Light Scattering*, in *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, Springer, Editor. 2007: Berlin Heidelberg New York. p. 6-10, 85-90.
  67. Elaissari, A.h., *ELECTROKINETIC PROPERTIES*, in *Colloidal Polymers Synthesis and Characterization*, A.h. Elaissari, Editor. 2003: Lyon France. p. 419-424.
  68. Creswell, C.J., Runquist O. A, and C.M. M, *Análisis espectral de compuestos orgánicos* ed. Diana. 1979, Mexico.

## Anexo A (Técnicas de Caracterización)

### Dispersión Dinámica de Luz

La velocidad del movimiento browniano se encuentra definida por una propiedad conocida como coeficiente de difusión traslacional (D) [64, 65]. El Tamaño de las partículas es calculado mediante la aplicación de la ecuación de Stokes-Einstein:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

Donde:

d(H) radio hidrodinámico [cm]

D coeficiente de difusión traslacional [cm<sup>2</sup>/s]

k constante de Boltzman [J/°K]

T temperatura absoluta [°K]

η viscosidad [g / cm s]

El diámetro que se mide mediante esta técnica, es el diámetro de una partícula que se mueve de la misma manera que una esfera que tiene el mismo coeficiente de difusión traslacional que la partícula. Ahora bien cuando una partícula estacionaria pequeña es iluminada por una fuente de luz como un laser, la partícula dispersará la luz en todas direcciones (de manera isotrópica), y si se observa la celda se obtendrá una imagen que se asemeja a un patrón de manchas estacionario (Figura A-1).

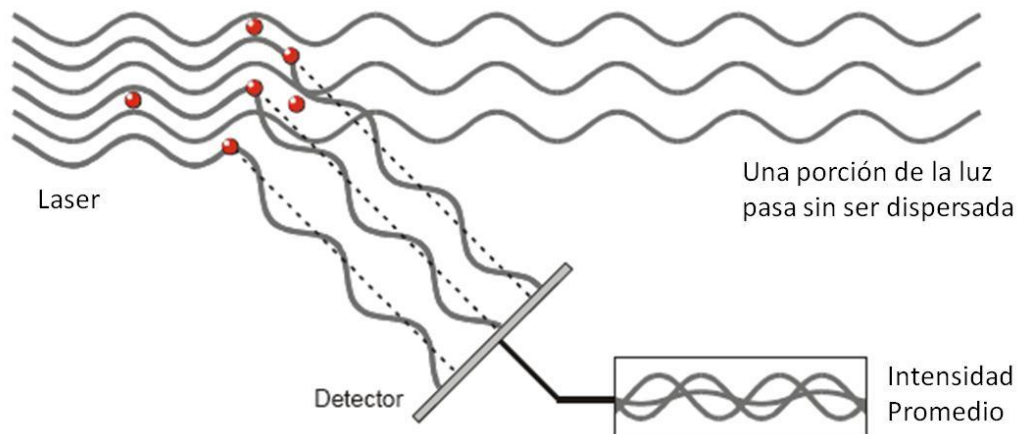


Figura A-1 Dispersión de la luz por partículas suspendidas.

En la práctica, las partículas suspendidas en un líquido nunca están estáticas, es decir, siempre están en movimiento y por consecuencia este patrón de manchas también estará en movimiento, esta dinámica causará que se observen zonas oscura y zonas brillantes debido a la interferencia destructiva y constructiva de las fases de adición de la luz dispersada [64] (Figura A-2).

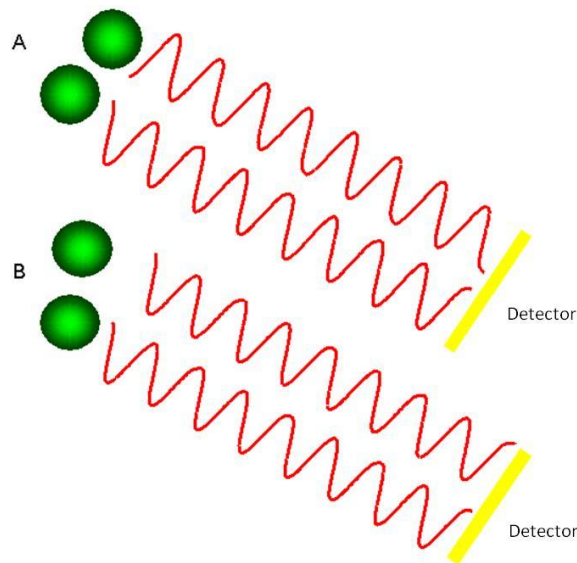


Figura A-2. Interferencia de las fases de adición de la luz dispersada. A) Influencia destructiva B) Influencia constructiva.

Las interferencias se traducen en fluctuaciones en la señal de la luz dispersada, la velocidad a la cual estas fluctuaciones se mueven dependen del tamaño de las partículas, siendo mayor la velocidad de movimiento cuanto más pequeñas sean las éstas. La medición de estas fluctuaciones se hace mediante un correlacionador de señal, el cual compara la similitud entre dos señales durante un periodo de tiempo determinado, lo cual resulta en una función de correlación que se utiliza para la determinación de la distribución de tamaños de partícula en la muestra mediante varios dos algoritmos, (1) ajustar la función de correlación a un exponencial y calcular el tamaño promedio de partícula y el ancho de la distribución de tamaños, (2) ajustar la función de correlación a una múltiple exponencial y obtener la distribución de tamaños de partícula[65, 66].

## Potencial Zeta ( $\zeta$ )

El efecto electrocinético que se relaciona con el potencial zeta es el de electroforesis, ya que cuando se aplica un campo eléctrico a través de un electrólito, las partículas cargadas suspendidas en el electrólito son atraídas hacia el electrodo de carga opuesta. Las fuerzas viscosas actúan en las partículas oponiéndose a este movimiento [67].

Cuando se alcanza un equilibrio entre estas dos fuerzas, las partículas se mueven a velocidad constante, a esta velocidad se le conoce como movilidad electroforética, la cual se relaciona con el potencial zeta mediante la ecuación de Henry;

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(\kappa a)}{3\eta}$$

Donde;

$U_E$  es la movilidad electroforética

$\varepsilon$  Constante dieléctrica

$z$  potencial zeta

$\eta$  viscosidad

$f(\kappa a)$  función de Henry

La técnica utilizada para medir la velocidad electroforética es llamada velocimetría de división de láser (Laser Doppler Velocimetry LDV), la cual consiste en colocar la muestra en una celda de medición con electrodos, a través de los cuales se aplica un potencial eléctrico, debido a ello las partículas en la muestra se mueven hacia el electrodo de carga opuesta a una velocidad constante (figura A-3).

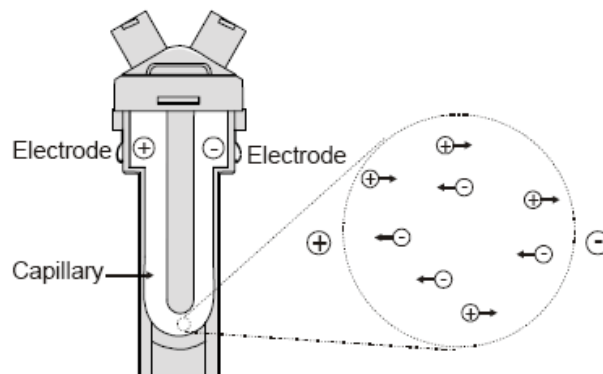


Figura A-3. Movilidad electroforética.

La velocidad a la cual se mueven las partículas se mide mediante dispersión de luz, mediante un arreglo óptico adecuado que detecta la luz dispersada a un ángulo de  $17^\circ$  y se compara con un haz de luz de referencia, lo que produce fluctuaciones en la intensidad de la señal y la velocidad de estas fluctuaciones es proporcional a la velocidad de las partículas. Un procesador de señal digital es utilizado para extraer las frecuencias características en la luz dispersada (figura A-4).

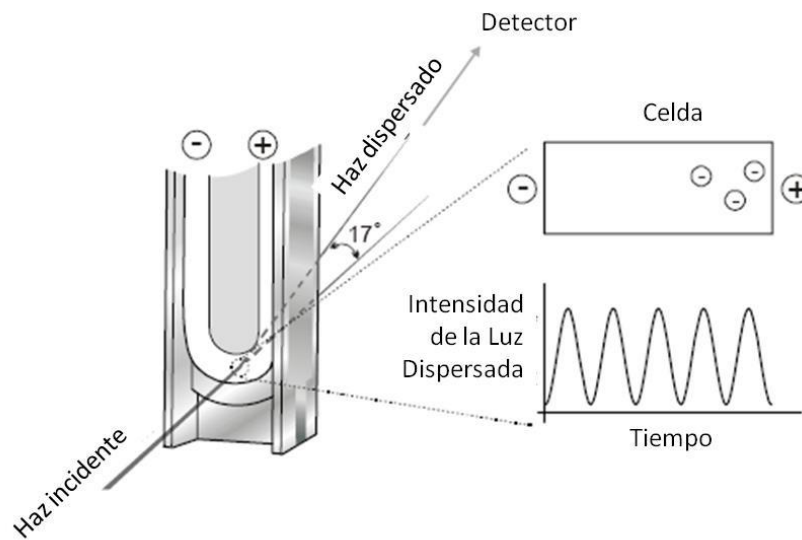


Figura A-4. Medición de la movilidad electroforética por DLV.

## Peso Molecular

La dispersión estática de luz es una técnica para determinar el peso molecular de partículas en suspensión en la cual las partículas en la muestra son iluminadas por un haz de luz y esta luz es dispersada en todas direcciones, pero en vez de medir las fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada, la dispersión estática de luz mide un tiempo promedio de intensidad de la luz dispersada. La intensidad de la luz dispersada sobre un periodo de tiempo (10 ó 30 segundos), es acumulada para un número de concentraciones en la muestra [64]. El peso molecular se determina midiendo las muestras a diferentes concentraciones y aplicando la ecuación de Rayleigh, la cual describe la intensidad de la luz dispersada de una partícula en solución.





$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \left( \frac{1}{M} + 2A_2C \right) P(\theta)$$

Donde:

$R_{\theta}$  relación de Raleigh - la relación entre la luz incidente y la luz dispersada por la muestra-

M Peso molecular de la muestra

$A_2$  2<sup>nd</sup> Coeficiente virial

C Concentración

$P_{\theta}$  Dependencia angular de la intensidad dispersada de la muestra

K Constante óptica

$$K = \frac{2\pi^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( n_0 \frac{dn}{dc} \right)^2$$

$N_A$  Constante de Avogadro

$\lambda_0$  Longitud de onda del laser

$n_0$  Índice de refracción del solvente

$dn/dc$  Incremento diferencial del índice refractivo

Por lo tanto una gráfica de  $KC/R_{\theta}$  Vs C será lineal con ordenada al origen equivalente a  $1/M$  y de pendiente igual al segundo coeficiente virial  $A_2$ . Tal gráfica se conoce como gráfica de Debye (Figura A-5)

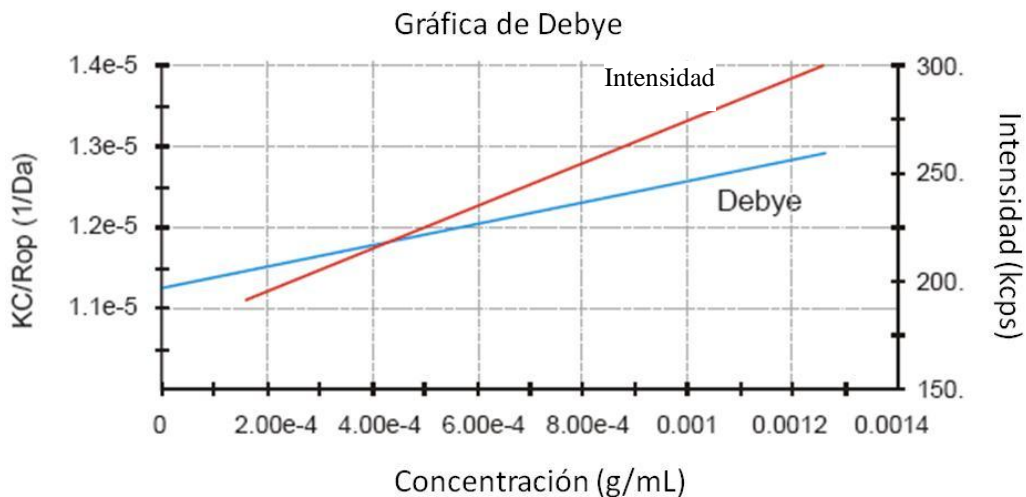


Figura A-5 Gráfica de Debye.

Cada gráfica y medición del peso molecular es realizada por medio de varias mediciones individuales, desde la medición del solvente puro (concentración cero) hasta varias concentraciones preparadas. La figura A-6 muestra como se obtiene el peso molecular y el  $2_{do}$  coeficiente virial de la gráfica de Debye.

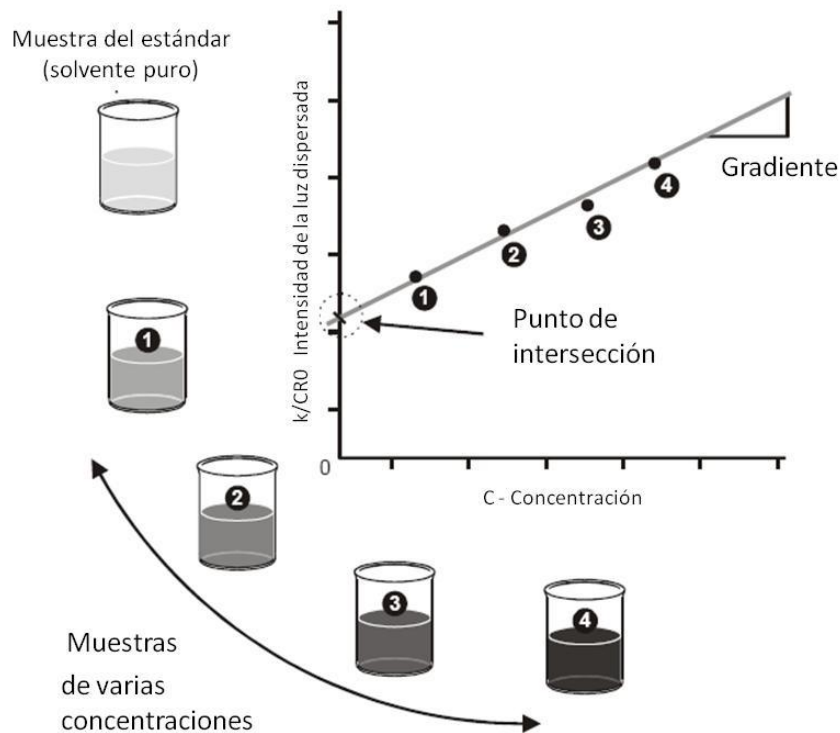


Figura A-6. Procedimiento de medición de pesos moleculares.

Las mediciones de diámetro de partícula, potencial zeta y pesos moleculares mediante dispersión de luz se realizaron en un dispersor de luz Zeta Sizer Nano acoplado a un titulador MPT2, ambos de Malvern Instruments, en la figura A-7 se muestra el equipo.



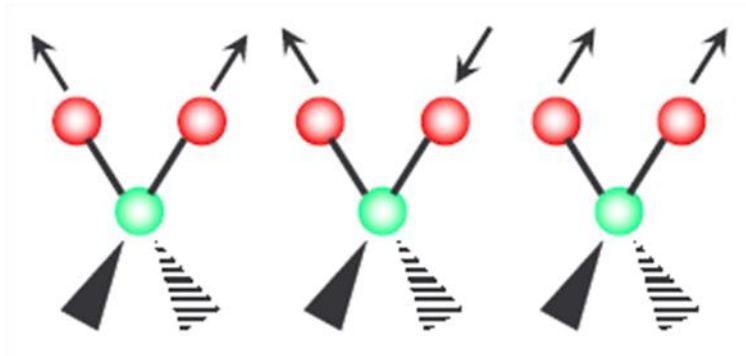


Figura A-7. Dispensador de luz Zeta Sizer Nano.

## Espectroscopia Infrarrojo

Cuando una molécula absorbe o emite energía, su estado energético cambia, manifestándose como un cambio en la energía traslacional de la molécula y en su estado electrónico vibracional o rotacional. A excepción de de los cambios traslacionales, los estados energéticos de las moléculas están caracterizados, por consecuencia, los procesos de absorción y emisión solo pueden darse a determinadas frecuencias de los fotones. Por lo tanto, el conjunto de frecuencias a las que se producen estos procesos es propio de cada molécula y constituyen la huella de la misma. Los diferentes tipos de movimientos moleculares se muestran en la figura A-8.

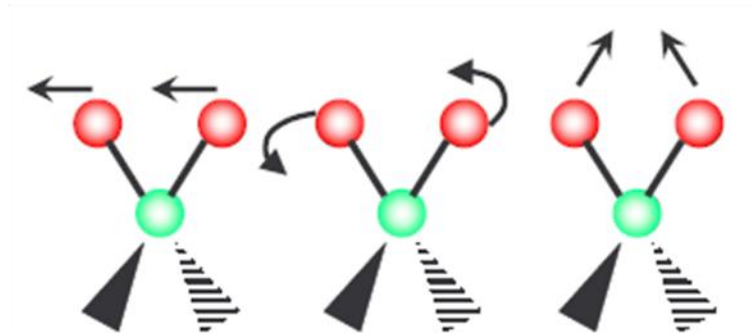
### Vibraciones de Tensión



Simétrica

Asimétrica Aleteo fuera del plano

### Vibraciones de Flexión



Balaceo en el plano

Torsión

Tijereteo

Figura A-8. Tipos de vibraciones moleculares.

Sin embargo no todos los movimientos vibracionales o rotacionales son consecuencia de una absorción de radiación incidente, solo las moléculas con momento bipolar diferente de cero, o aquellos modos que induzcan un momento diferente de cero en la molécula, son activos al infrarrojo. En otras palabras para que exista un espectro rotacional activo en el infrarrojo se requiere que la molécula sea polar, mientras que para tener un espectro vibracional activo en el infrarrojo basta con que el movimiento vibracional de los átomos de la molécula induzca un momento bipolar no nulo. En las moléculas de más de tres átomos, además de las vibraciones descritas anteriormente, pueden producirse interacciones o acoplamientos que dan lugar a cambios en las características de las vibraciones.

Las características de una vibración atómica de tensión en una molécula biatómica se pueden aproximar mediante un modelo mecánico llamado movimiento armónico simple, basado en la ley de Hooke y la segunda ley de Newton, lo cual es la base para la deducción de las ecuaciones de onda de la mecánica cuántica que describen las energías potenciales que intervienen en las vibraciones de las moléculas que a su vez se utilizan para determinar los tipos de enlaces que existen entre los átomos que constituyen la molécula que se estudia [42, 68].

Los espectrofotómetros infrarrojos son los equipos utilizados para la medición de la radiación infrarroja absorbida por las moléculas, lo que ocasiona una modificación en los niveles de energía vibracional; que permite identificar los grupos funcionales (átomos enlazados) en la molécula y la identificación de la misma. Existen dos tipos de espectrofotómetros, dispersivos de red, y con transformada de Fourier. En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro dispersivo para las mediciones de las muestras, por lo que a continuación se describe el funcionamiento de éste.

Los componentes básicos de un espectrofotómetro dispersivo de IR son; fuente de radiación, sistema óptico de dispersión (monocromador), el sistema de detección, el registrador del espectro y las cubetas porta-muestras, figura A-9.

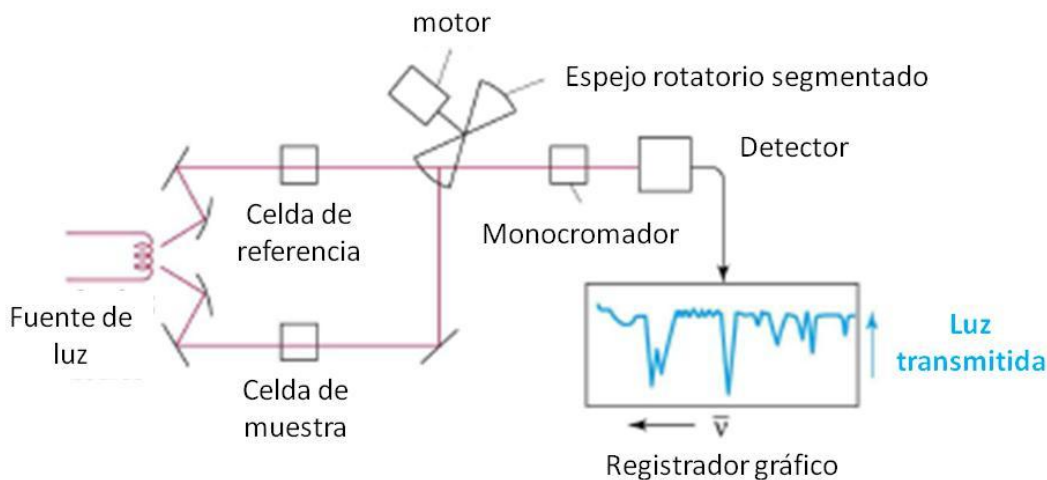


Figura A-9 Esquema de un espectrofotómetro de doble haz.

El funcionamiento del equipo es el siguiente:

- \* La radiación procedente de la fuente se divide en dos haces; uno se dirige a la celda muestra y el otro a la celda de referencia (vacía o con disolvente).



colectan los electrones de la primera imagen y los enfocan en el espécimen para iluminar únicamente el área bajo estudio. La apertura del condensador es usada para el control de aberración esférica. Por último los lentes proyectores magnifican la imagen procedente de los lentes intermedios y la proyectan en la pantalla fosforescente, un esquema general de un MET se muestra en la figura A-10.



Figura A-10. Esquema básico de un Microscopio de Transmisión de Electrones

La imagen final se ve por la proyección sobre una pantalla fosforescente que emite electrones cuando es irradiada por un haz de electrones. La cámara que capta la imagen se localiza debajo de la pantalla fosforescente y la formación de la imagen se debe a la dispersión de electrones y a la interacción entre el haz primario de electrones y la muestra el cual produce un cambio en la energía y/o trayectoria sin alterar su energía cinética.

## pH-Metría

Un pH metro mide esencialmente el potencial electroquímico entre un líquido conocido dentro del electrodo de vidrio (membrana) y un líquido desconocido fuera. Debido a que el bulbo delgado de vidrio permite la interacción de los pequeños iones de hidrógeno con el vidrio, el electrodo de vidrio mide el potencial electroquímico de los iones hidrógeno o el potencial de hidrógeno. El electrodo de referencia es necesario para completar el circuito eléctrico. Debemos



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



tener en cuenta que el pH metro no mide corriente sino un voltaje eléctrico y más aun una pequeña fuga de iones  $H^+$  del electrodo de referencia es necesaria, formando un puente de conexión hacia el electrodo de vidrio [45]. La medición del voltaje puede ser expresada por la ecuación de Nernst en la siguiente forma:

$$E = E_{ind} - E_{ref} = E'_T - \frac{RT}{F \ln a_{H^+}}$$

Donde:

E Voltaje medido (mV)

$E_{in}$  Voltaje del electrodo indicador (mV)

$E_{ref}$  Voltaje del electrodo de referencia (mV)

$E'_T$  Temperatura constante dependiente (mV)

R Constante universal de los gases (8.3144 J/K)

T Temperatura absoluta (K)

F Constante de Faraday (96485 C)

Usando logaritmo en base 10 la ecuación anterior puede ser escrita como:

$$E = E'_T - \frac{2.303RT}{F \log a_{H^+}}$$

Introduciendo la definición de pH como  $pH = -\log a_{H^+}$ , pH puede ser expresado a una temperatura T como:

$$pH_T = pH_T^\circ - \frac{E}{R'ST}$$

Donde:

$R'$ : Constante (0.1984 mV/K)

S: Sensibilidad, a factor de corrección que toma en cuenta que la respuesta del electrodo puede diferir del valor teórico.

$pH^\circ$ : pH cero, que se define como el valor de pH al cual el potencial medido es cero.

Un esquema de la construcción de electrodos de medición y de referencia convencionales se muestra en la figura A-11.

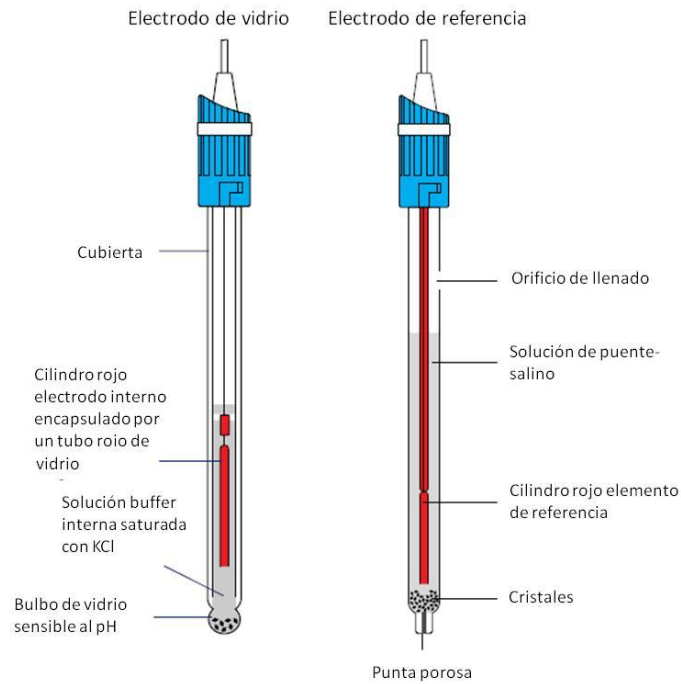


Figura A-11. Construcción típica de un electrodo.



## ANEXO B (Formulaciones de Látex)

### Formulaciones de Látex Núcleo-Coraza

a) Formulaciones para 0 % ácido acrílico

Formulación 1

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
Abu	-	92 g	38.5 g
2-EHA	-	92 g	38.5 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	-

Formulación 2

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
Abu	5.0 g	89.5 g	38.5 g
2-EHA	-	89.5 g	38.5 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	-

Formulación 3

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	10.0 g	84.5 g	38.5 g
2-EHA	-	84.5 g	38.5 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	-





# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



b) Formulaciones para 1 % ácido acrílico

Formulación 1

<b>Reactivos</b>	<b>Reactor</b>	<b>Tanque de adición 1</b>	<b>Tanque de adición 2</b>
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	-	92 g	37.2 g
2-EHA	-	92 g	37.2 g
Soln. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	2.60 g

Formulación 2

<b>Reactivos</b>	<b>Reactor</b>	<b>Tanque de adición 1</b>	<b>Tanque de adición 2</b>
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	5.0 g	89.5 g	37.2 g
2-EHA	-	89.5 g	37.2 g
Soln. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	2.60 g

Formulación 3

<b>Reactivos</b>	<b>Reactor</b>	<b>Tanque de adición 1</b>	<b>Tanque de adición 2</b>
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	10.0 g	84.5 g	37.2 g
2-EHA	-	84.5 g	37.2 g
Soln. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	2.60 g



# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE PSA's BASE AGUA HOMOGÉNEOS Y NÚCLEO-CORAZA



c) Formulaciones para 3 % de ácido acrílico

Formulación 1

<b>Reactivos</b>	<b>Reactor</b>	<b>Tanque de adición 1</b>	<b>Tanque de adición 2</b>
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	-	92 g	34.6 g
2-EHA	-	92 g	34.6 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	7.83 g

Formulación 2

<b>Reactivos</b>	<b>Reactor</b>	<b>Tanque de adición 1</b>	<b>Tanque de adición 2</b>
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	5.0 g	89.5 g	34.6 g
2-EHA	-	89.5 g	34.6 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	7.83 g

Formulación 3

<b>Reactivos</b>	<b>Reactor</b>	<b>Tanque de adición 1</b>	<b>Tanque de adición 2</b>
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	10.0 g	84.5 g	34.6 g
2-EHA	-	84.5 g	34.6 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	7.83 g



## d) Formulaciones para 5 % de ácido acrílico

### Formulación 1

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	-	92 g	32 g
2-EHA	-	92 g	32 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	13.0 g

### Formulación 2

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	3.0 g	89.5 g	32 g
2-EHA	-	89.5 g	32 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	13.0 g

### Formulación 3

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1	Tanque de adición 2
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	79 g	34 g
ABu	5.0 g	84.5 g	32 g
2-EHA	-	84.5 g	32 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	25 g	10 g
Agua destilada	190 g	-	-
AA	-	-	13.0 g



## Formulaciones de Látex Homogéneos

a) Formulaciones para 0 % de ácido acrílico

Formulación 1

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	-	130.5g
2-EHA	-	130.5 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	-

Formulación 2

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	5.0 g	128 g
2-EHA	-	128 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	-

Formulación 3

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	10.0 g	123 g
2-EHA	-	123 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	-



b) Formulaciones para 1 % de ácido acrílico

Formulación 1

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	-	129.2 g
2-EHA	-	129.2 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	2.6g

Formulación 2

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	5.0 g	126.7 g
2-EHA	-	126.7 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	2.6g

Formulación 3

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	10.0 g	121.7 g
2-EHA	-	121.7 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	2.6 g



c) Formulaciones para 3 %p de ácido acrílico

Formulación 1

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	-	126.6 g
2-EHA	-	126.6 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	7.8g

Formulación 2

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	5.0 g	122.8 g
2-EHA	-	122.8 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	7.8 g

Formulación 3

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	10.0 g	117.8 g
2-EHA	-	117.8 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	7.8 g



## d) Formulaciones para 5 % p de ácido acrílico

### Formulación 1

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	-	120.1 g
2-EHA	-	120.1 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	13.0g

### Formulación 2

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	5.0 g	116.3 g
2-EHA	-	116.3 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	13.0 g

### Formulación 3

Reactivos	Reactor	Tanque de adición 1
Soln. Tensact. 0.5% p	3.5 g	-
Soln Tensoact. 3.73%p	-	113 g
ABu	10.0 g	111.3 g
2-EHA	-	111.3 g
Soln. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2%p	7 g	35 g
Agua destilada	190 g	-
AA	-	13.0 g