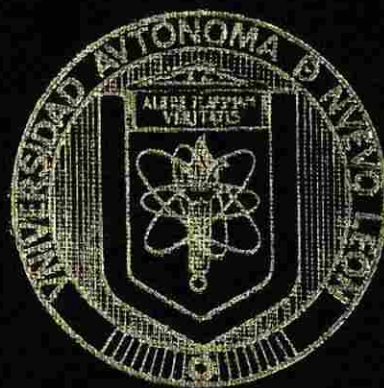


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



Funcionalización del copolímero de acetato de vinilo
(VAc)-acrilato de butilo (BuA) con el monómero
bifuncional isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo
(TMI)

Por:

JORGE CARLOS RAMIREZ CONTRERAS

TESIS

Como requisito parcial para obtener el Grado de

MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS

con especialidad en Química Orgánica

Junio de 2002

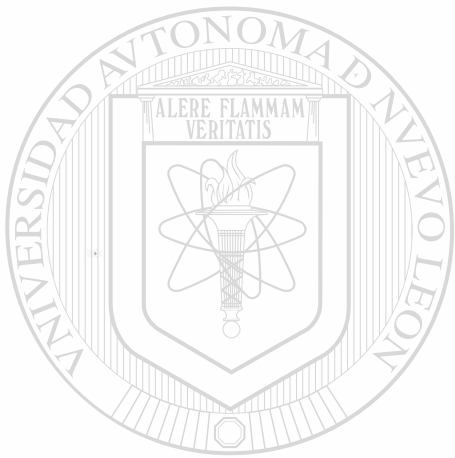
IM

Z5521

FCQ

2002

.R3



UANL

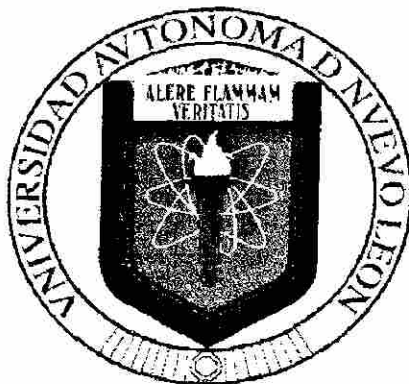
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**FUNCIONALIZACIÓN DEL COPOLÍMERO DE ACETATO DE
VINILO (VAc)-ACRILATO DE BUTILO (BuA) CON EL
MONÓMERO BIFUNCIONAL ISOCIANATO DE 3-ISOPROPENIL-
 α,α -DIMETILBENCILO (TMI)**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

JORGE CARLOS RAMÍREZ CONTRERAS

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS con especialidad en
QUÍMICA ORGÁNICA

JUNIO DE 2002

311815

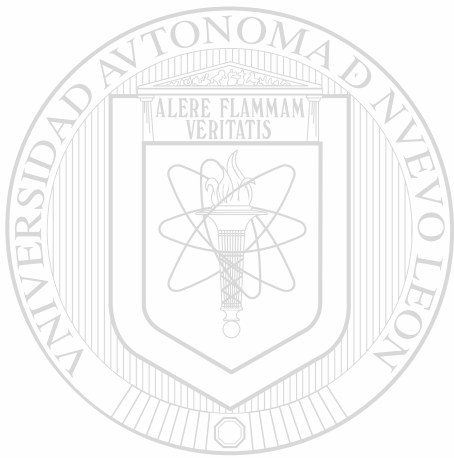
TH

Z5521

F00

2002

.R3



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

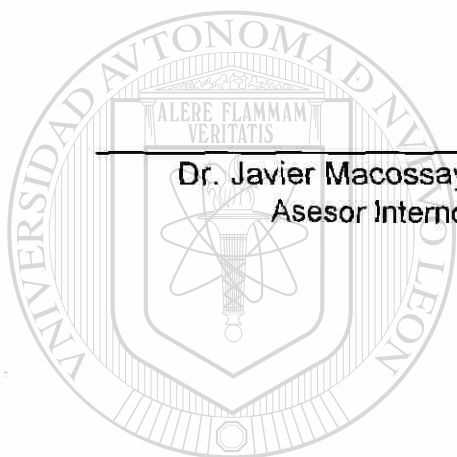
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO
TESIS

**FUNCIONALIZACIÓN DEL COPOLÍMERO DE ACETATO DE
VINILO (VAc)-ACRILATO DE BUTILO (BuA) CON EL
MONÓMERO BIFUNCIONAL ISOCIANATO DE 3-ISOPROPENIL-
 α,α -DIMETILBENCIOLO(TMI)**

Aprobación de la tesis:



Dr. Javier Macossay Torres
Asesor Interno

Dr. Jorge Herrera Ordóñez
Asesor Externo

UANL

M.C. María Esther Treviño Martínez
Asesor Externo

M.C. Lucía Guadalupe Cantú Cárdenas
Revisor y Sinodal

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Dra. Cecilia O. Rodríguez González
Coordinadora de la Escuela de Graduados en Ciencias
Facultad de Ciencias Químicas

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la M.C. María Esther Treviño Martínez, al Dr. Jorge Herrera Ordóñez y al Dr. Javier Macossay Torres por su apoyo, colaboración y entrega hacia la realización de esta investigación. Así como a la M.C. Lucía Guadalupe Cantú Cárdenas por sus valiosas sugerencias e interés en la revisión del presente trabajo.

- Al Centro de Investigación en Química Aplicada y su director el Dr. Luis Francisco Ramos de Valle por permitirme realizar mis estudios de Maestría.
- Al Dr. Guillermo López Campos por su cooperación y ayuda brindada para que mis estudios de Maestría fueran posibles.
- Al Departamento de Ingeniería de Reacciones de Polimerización por haberme permitido hacer uso de sus instalaciones, durante el desarrollo de este trabajo tanto en la parte experimental como en su correspondiente escritura.

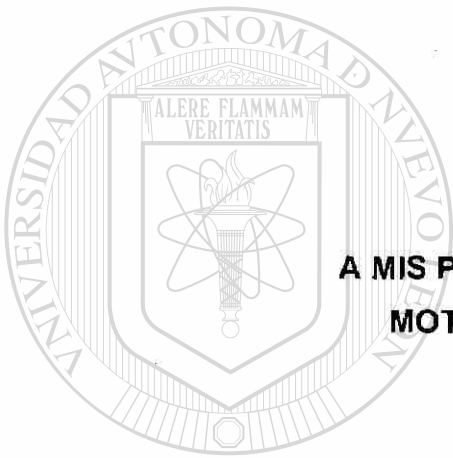
-
- Al Dr. Alfredo Rosales Jasso por su ayuda brindada a la realización de este trabajo.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

- A mis compañeros de laboratorio que de una u otra forma contribuyeron a la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

**A MI ESPOSA BRENDA BERENICE
Y MI HIJO JORGE CARLOS
POR SER LA FUENTE DE AMOR
Y ALEGRÍA EN MI CORAZÓN**



**A MIS PADRES: JOSÉ ELIAS Y LUZ MARÍA
MOTIVO DE LUCHA Y SUPERACIÓN**

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

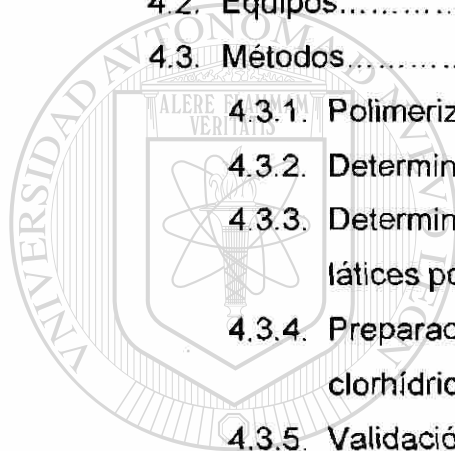
**A MIS HERMANOS: RICARDO, ELIAS,
ALEJANDRA Y GUILLERMO**



ÍNDICE GENERAL

Capítulo	Página
1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Polimerización radicalica.....	2
1.1.1. Iniciación.....	3
1.1.2. Propagación.....	4
1.1.3. Terminación.....	7
1.2. Copolimerización.....	7
1.2.1. Aspectos generales.....	7
1.2.2. Ecuación para la composición del copolímero.....	9
1.3. Polimerización en emulsión.....	12
1.3.1. Componentes de la polimerización.....	13
1.3.1.1. Monómero.....	14
1.3.1.2. Surfactante.....	15
1.3.1.3. Agua.....	16
1.3.1.4. Iniciador.....	16
1.3.2. Mecanismo de la polimerización.....	17
1.3.3. Velocidad de polimerización.....	20
1.4. Homopolimerización en emulsión del acetato de vinilo (VAc)	23
1.4.1. Aspectos generales del VAc.....	23
1.4.2. Polimerización del VAc.....	26
1.5. Homopolimerización en emulsión del acrilato de butilo (BuA)	27
1.6. Copolimerización en emulsión del sistema VAc-BuA.....	29
1.7. Terpolimerización en emulsión con isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI).....	32
1.7.1. Reacciones químicas del TMI.....	32

1.7.2. Polimerización del TMI.....	36
2.- OBJETIVO.....	38
3.- METODOLOGÍA.....	39
4.- SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	40
4.1. Reactivos y materiales.....	40
4.2. Equipos.....	40
4.3. Métodos.....	42
4.3.1. Polimerización.....	42
4.3.2. Determinación del tamaño y número de partículas....	43
4.3.3. Determinación del contenido de isocianato en los látices por titulación potenciométrica.....	44
4.3.4. Preparación de la solución valorada de ácido clorhídrico al 0.02 N.....	46
4.3.5. Validación del método de titulación.....	48
4.3.6. Determinación del contenido de isocianato en los látices por espectroscopia de infrarrojo.....	49
4.3.7. Formulaciones.....	52
5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
5.1. Efecto del tipo y número de monómeros utilizados.....	55
5.1.1. Velocidad de polimerización.....	55
5.1.2. Número y diámetro de partícula al final de la polimerización.....	61
5.1.3. Estabilidad coloidal de los látices durante su almacenamiento.....	62

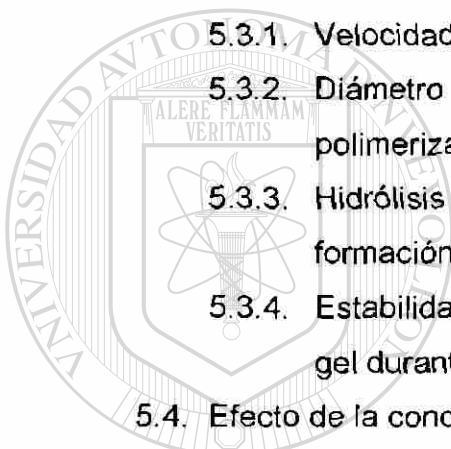


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

5.1.4. Hidrólisis del TMI durante el almacenamiento de los látices.....	70
5.2. Efecto de la temperatura	72
5.2.1. Velocidad de polimerización.....	72
5.2.2. Diámetro de partícula durante la polimerización.....	74
5.2.3. Hidrólisis del TMI durante almacenamiento.....	75
5.2.4. Estabilidad coloidal de los látices durante su almacenamiento.....	76
5.3. Efecto de la presencia y ausencia de NaHCO_3 al inicio de la polimerización.....	78
5.3.1. Velocidad de polimerización.....	78
5.3.2. Diámetro y número de partículas durante la polimerización.....	81
5.3.3. Hidrólisis del TMI durante almacenamiento y formación de gel.....	83
5.3.4. Estabilidad coloidal de las partículas y formación de gel durante almacenamiento.....	92
5.4. Efecto de la concentración de surfactante.....	93
5.4.1. Velocidad de polimerización.....	93
5.4.2. Diámetro de partícula durante la polimerización.....	95
5.4.3. Hidrólisis del TMI durante el almacenamiento de los látices.....	96
5.4.4. Estabilidad coloidal de los látices durante su almacenamiento.....	98
6.- CONCLUSIONES.....	100
7.- BIBLIOGRAFÍA.....	102



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

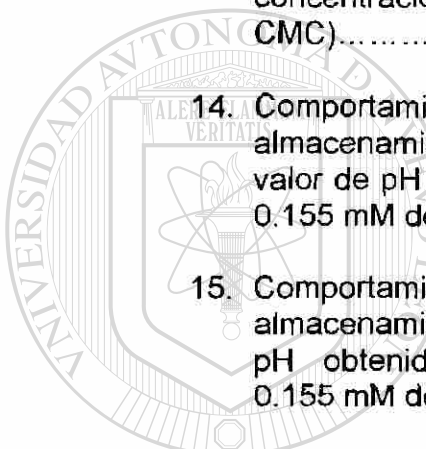
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Representación esquemática de una micela esférica en medio acuoso.....	15
2. Representación esquemática del mecanismo de polimerización en emulsión.....	18
3. Comportamiento de la velocidad de reacción durante una polimerización en emulsión.....	19
4. Estructura química y principales propiedades del TMI.....	33
5. Diagrama esquemático del sistema de reacción utilizado para realizar las polimerizaciones.....	41
6. Curva de calibración para relacionar la absorbancia del grupo isocianato en muestras de polímero conteniendo diferentes concentraciones de TMI, determinadas previamente por titulación.....	51
7. Curvas de conversión vs tiempo para las polimerizaciones en emulsión a 40°C de los sistemas VAc, VAc/BuA (75/25) y VAc/BuA/TMI (73/25/2), utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).....	55
8. Termograma de DSC del homopolímero de VAc obtenido a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).....	59
9. Termograma de DSC del copolímero de VAc-BuA obtenido a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).....	59
10. Termograma de DSC del terpolímero de VAc-BuA-TMI obtenido a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).....	60

11. Número y diámetro de partícula obtenidos al final de la polimerización en emulsión a 40°C de los sistemas VAc, VAc/BuA y VAc/BuA/TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).....	61
12. Comportamiento del diámetro de partícula durante el almacenamiento de látices de PVAc, P(VAc-BuA) y P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).....	63
13. Comportamiento del diámetro de partícula durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) a diferente valor de pH obtenidos a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).....	66
14. Comportamiento del diámetro de partícula durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA) a diferente valor de pH obtenidos a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).....	67
15. Comportamiento del diámetro de partícula durante su almacenamiento, en látices de PVAc a diferente valor de pH obtenidos a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).....	68
16. Comportamiento del TMI remanente en el polímero a diferente valor de pH durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC). Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.	71
17. Curvas de conversión global vs tiempo para la polimerización en emulsión del sistema VAc/BuA/TMI (líneas continuas) así como la individual del TMI (líneas punteadas), utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente temperatura de reacción.....	73
18. Evolución del diámetro de partícula con el avance de la reacción para la polimerización en emulsión del sistema VAc/BuA/TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente temperatura de reacción.....	75



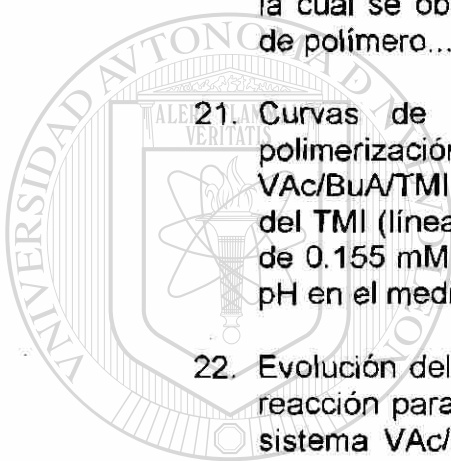
UNIVERSIDAD ANTON DE LEON

UNIVERSIDAD ANTON DE LEON

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



19. Comportamiento del TMI remanente en el polímero durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente temperatura de reacción. Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.....	76
20. Comportamiento del diámetro de partícula durante el almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente temperatura de reacción. Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.....	77
21. Curvas de conversión global vs tiempo para la polimerización en emulsión a 60°C del sistema VAc/BuA/TMI (líneas continuas) así como la individual del TMI (líneas punteadas), utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente pH en el medio de reacción.....	79
22. Evolución del diámetro de partícula con el avance de la reacción para la polimerización en emulsión a 60°C del sistema VAc/BuA/TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente pH en el medio de reacción.....	82
23. Evolución del número de partículas con el avance de la reacción para la polimerización en emulsión a 60°C del sistema VAc/BuA/TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente pH de reacción.....	83
24. Comportamiento del TMI remanente en el polímero a diferente valor de pH durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 60°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC). Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.....	84
25. Espectro de IR del polímero insoluble en tolueno anhidro.....	85

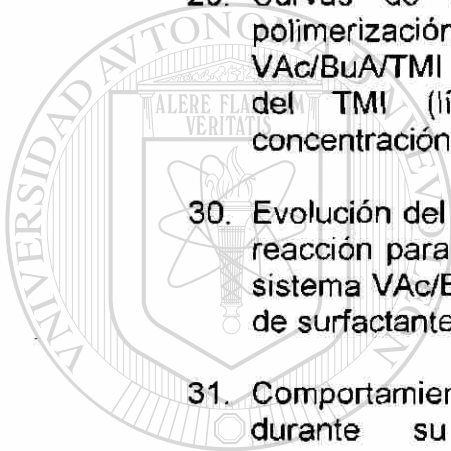


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



26. Espectro de IR del polímero soluble en tolueno anhidro...	86
27. Espectro de IR del terpolímero que se extrajo del látex obtenido a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).....	91
28. Comportamiento del diámetro de partícula durante el almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 60°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente pH en el medio de reacción. Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.....	92
29. Curvas de conversión global vs tiempo para la polimerización en emulsión a 40°C del sistema VAc/BuA/TMI (líneas continuas) así como la individual del TMI (líneas punteadas), utilizando diferente concentración de surfactante.....	94
30. Evolución del diámetro de partícula con el avance de la reacción para la polimerización en emulsión a 40°C del sistema VAc/BuA/TMI, utilizando diferente concentración de surfactante.....	96
31. Comportamiento del TMI remanente en el polímero durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 40°C con diferente concentración de surfactante. Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.....	97
32. Comportamiento del diámetro de partícula durante el almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 40°C con diferente concentración de surfactante. Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.....	98



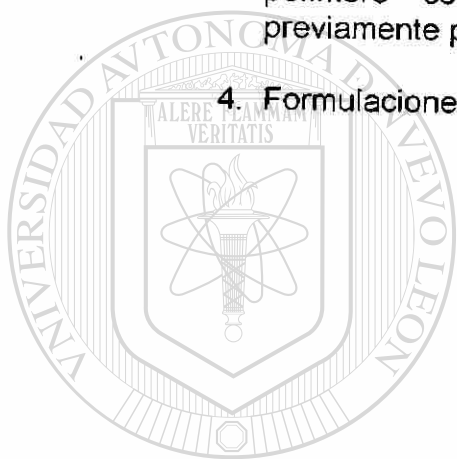
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
1. Concentración de HCl determinada por titulación en la valoración de la solución acuosa de HCl 0.02 N.....	48
2. Determinación por titulación del contenido de TMI disuelto en tolueno anhidro durante la validación del método.....	49
3. Absorbancia del TMI determinada a muestras de polímero con un contenido de TMI cuantificado previamente por titulación.....	50
4. Formulaciones que se utilizaron en las polimerizaciones..	53



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



RESUMEN

Jorge Carlos Ramírez Contreras

Fecha de Graduación: Junio de 2002

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: FUNCIONALIZACIÓN DEL COPOLÍMERO DE ACETATO DE VINILO (VAc)-ACRILATO DE BUTILO (BuA) CON EL MONÓMERO BIFUNCIONAL ISOCIANATO DE 3-ISOPROPENIL- α,α -DIMETILBENCIOLO (TMI).

Número de páginas: 105

Candidato para el Grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Química Orgánica.

Área de Estudio: Síntesis de Polímeros

Propósito y Método de Estudio: en el presente trabajo de investigación se muestra la terpolimerización en emulsión de acetato de vinilo (VAc)-acrilato de butilo (BuA)-isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI), de la cual se estudian cuatro efectos. Primero se presenta el efecto del tipo y número de monómeros utilizados sobre la velocidad de polimerización, diámetro de partícula final y estabilidad coloidal de los látices al momento de almacenarse. Después se muestra el efecto de la temperatura sobre la velocidad de polimerización, hidrólisis de los grupos isocianato del TMI y diámetro de partícula durante la polimerización, así como hidrólisis de dichos grupos y estabilidad coloidal de los látices durante almacenamiento. Posteriormente, se expone el efecto de la presencia y ausencia de bicarbonato de sodio al inicio de la polimerización y finalmente, se presenta el efecto de la concentración del

surfactante. Los estudios realizados a estos dos últimos efectos, son los mismos que se mencionaron en el efecto de la temperatura de reacción.

Contribuciones y Conclusiones: se logró realizar la terpolimerización en emulsión de VAc-BuA-TMI en cada uno de los cuatro efectos estudiados. Asimismo, se pudo polimerizar a 40°C sin presentar hidrólisis de los grupos isocianato del TMI e inhibir dicha reacción a 60°C utilizando NaHCO₃ como parte de la formulación. La hidrólisis de dichos grupos se inhibió parcialmente durante su almacenamiento modificando el pH del látex mediante la adición de NaHCO₃. Por otra parte, se determinó que el entrecruzamiento era originado por dos mecanismos, uno de ellos se presentó cuando el grupo amino reaccionó con el grupo éster y el otro al ocurrir la reacción de transesterificación.

FIRMA DE LOS ASESORES:

Dr. Javier Macossay Torres
Asesor Externo

Dr. Jorge Herrera Ordóñez
Asesor Interno

M.C. María Esther Treviño Martínez
Asesor Externo

1.- INTRODUCCIÓN

El consumo de látices poliméricos obtenidos mediante polimerización en emulsión se incrementa día a día. Lo anterior se debe a las estrictas regulaciones ambientales que se han adoptado para la elaboración de pinturas, recubrimientos y adhesivos, las cuales han promovido el cambio continuo de sistemas base solvente por nuevos productos base agua⁽¹⁾. Los látices de copolímeros de acetato de vinilo (VAc)-acrilato de butilo (BuA) se encuentran entre los de mayor importancia comercial y se utilizan principalmente en la elaboración de pinturas⁽¹⁾.

Cuando una pintura es aplicada sobre la superficie de un sustrato, el agua se evapora y se forma una película. Si esta película se forma a partir de polímeros con cadenas de peso molecular muy alto, o bien, polímeros que pueden entrecruzarse, generalmente tiene mejores propiedades de resistencia al impacto, a la tensión y al despegado, así como mayor resistencia al agua, los álcalis y otros productos químicos^(2,3).

Una forma de obtener polímeros entrecruzables es mediante la copolimerización de monómeros convencionales con monómeros bifuncionales⁽³⁾. Un ejemplo de estos últimos lo es el isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI), el cual combina una insaturación vinílica con un isocianato alifático⁽³⁾. Este monómero tiene la ventaja de poder copolimerizarse en medio acuoso sin que se hidrolice una cantidad apreciable de los grupos isocianato⁽⁴⁾, debido al impedimento estérico que le imparten los dos grupos metilo vecinos.

El-Aasser et al.^(3,5,6) se han dedicado a estudiar el comportamiento del TMI en la polimerización en emulsión, utilizando comonómeros como el estireno, el acrilato de butilo y el metacrilato de metilo. Ellos reportan que la hidrólisis de los grupos isocianato es poco significativa si se polimeriza a una temperatura de

40°C, utilizando un iniciador de tipo redox. Sin embargo, manifiestan que el látex debe utilizarse en un tiempo relativamente corto (pocos días), ya que durante su almacenamiento puede presentarse una hidrólisis lenta, pero continua, de los grupos isocianato.

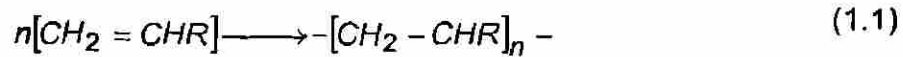
La hidrólisis de los grupos isocianato durante la polimerización o durante el almacenamiento de los látices, puede ocasionar un entrecruzamiento prematuro del polímero dentro de las partículas del látex⁽⁴⁾. Esto dificultaría la interdifusión de las cadenas poliméricas durante el proceso de formación de la película, afectando negativamente las propiedades mecánicas de la misma. En cambio, si las reacciones de entrecruzamiento ocurren una vez que la película se ha formado, se podrían mejorar en gran medida sus propiedades mecánicas y de resistencia a diferentes compuestos químicos^(3,4). Obviamente, al momento de preparar las películas, es de gran importancia conocer la fracción de los grupos isocianato que han reaccionado durante la polimerización y el almacenamiento de los látices⁽⁴⁾.

En el presente trabajo de tesis se estudió la terpolimerización en emulsión del sistema: VAc-BuA-TMI. Se trabajó a diferentes condiciones de reacción y se modificó el pH de los látices obtenidos, con el propósito de observar el comportamiento de los grupos isocianato durante la polimerización y el almacenamiento de los látices.

1.1. Polimerización radicalica

Las polimerizaciones de adición pueden ser llevadas a cabo por mecanismos vía radicales libres ó iónicos. Estos mecanismos consisten de las etapas de iniciación, propagación y terminación⁽⁷⁾.

Generalmente, el proceso de polimerización se representa de la siguiente manera⁽⁷⁾:



Debido a la importancia que presentan cada una de las etapas de la polimerización por adición, a continuación se describen en forma secuencial cada una de ellas^(7,8):

1.1.1. Iniciación

El iniciador, I , el cual se explica en la sección 1.3.1.4, se puede disociar homolíticamente como es el caso de los peróxidos (ROOR) y los compuestos azo (RN=NR), originando un par de radicales libres llamados primarios, $\text{R}\cdot$. Cada uno de estos radicales reaccionan con la primer molécula de monómero, M , originando la cadena de iniciación, $M_1\cdot$, como a continuación se describe:



donde k_d es la constante de velocidad para la disociación del iniciador y k_i es la constante de velocidad para la etapa de iniciación.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La velocidad de disociación térmica de un iniciador, R_d , está dada por:

$$R_d = 2fk_d[I] \quad (1.4)$$

donde $[I]$ es la concentración del iniciador y f es la eficiencia del mismo. Esta última se define como la fracción de radicales producidos en la reacción de disociación que originan cadenas de polímero. El valor de f generalmente es menor que la unidad, debido a que durante la reacción se presenta la pérdida de radicales a consecuencia de reacciones colaterales (por ejemplo:

terminación bimolecular). Por convención, el uso del factor 2 en las reacciones de disociación (1.2), fue aceptado para las reacciones donde se produce un par de radicales. Cabe mencionar que no solamente interesa este tipo de disociación sino que también la de tipo redox, ya que mediante el uso de esta última se puede reducir la temperatura de polimerización.

La velocidad de adición del radical primario al monómero (1.3), es mucho mayor que la ocurrida en la disociación del iniciador (1.2). Por esta razón, la disociación del iniciador es el paso que determina la velocidad en la etapa de iniciación, R_i , la cual está dada por:

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (1.5)$$

1.1.2. Propagación

La propagación consiste en el crecimiento de $M_1 \cdot$ por la adición sucesiva de un gran número de moléculas de monómero, tal como se presenta a continuación:



donde k_p es la constante de la velocidad de propagación. En esta etapa, por cada especie radicalica producida en la etapa de iniciación, una gran cantidad de moléculas de monómero es convertida en polímero. Como el monómero es consumido tanto por la reacción de iniciación, como por las reacciones de propagación, la velocidad de consumo del monómero es la suma de las dos anteriores:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (1.7)$$

donde R_i y R_p son las velocidades de iniciación y propagación, respectivamente.

Si se considera que el número de moléculas que reaccionan en la etapa de iniciación es mucho menor al que reacciona en la etapa de propagación, es posible eliminar R_i de la ecuación anterior, quedando de la siguiente forma:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p \quad (1.8)$$

De esta manera, la velocidad de polimerización es la suma de los pasos individuales de propagación, y como la constante de velocidad para cada uno de estos pasos es la misma, la velocidad de polimerización se expresa de la siguiente forma:

$$R_p = k_p[M \cdot][M] \quad (1.9)$$

donde $[M]$ es la concentración de monómero y $[M \cdot]$ es la concentración total de todas las cadenas radicálicas que se encuentran en crecimiento. La R_p para el caso de polimerización en emulsión se expone en la sección 1.3.3.

La velocidad de polimerización que se representa en la ecuación 1.9 no se puede determinar directamente, ya que el término de la concentración de radicales es difícil de medir cuantitativamente cuando se encuentra por abajo de 10^{-8} molar. Dicho término puede ser eliminado, si se considera que la concentración de radicales se incrementa inicialmente, pero que llega a un valor constante casi instantáneamente. En este punto, denominado estado cuasi estacionario, no existe cambio en la concentración de radicales durante el curso de la polimerización, lo que significa que las velocidades de iniciación y de terminación son iguales. Para el caso de la polimerización en masa o solución se tiene entonces que,

$$R_i = 2k_t[M \cdot]^2 \quad (1.10)$$

En la ecuación 1.10, el término de la derecha representa la velocidad de terminación, sin importar si es por acoplamiento o desproporcionación. El factor de 2 sigue la convención generalmente aceptada, de que en cada reacción de terminación se destruye un par de radicales. Despejando para $[M\cdot]$ se obtiene:

$$[M\cdot] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

donde k_t es la constante de velocidad para la reacción de terminación cuando el modo de terminación no se conoce. Esta constante de velocidad es la suma de k_{tc} y k_{td} , las cuales son las constantes de velocidad de terminación por acoplamiento y desproporcionación, respectivamente. Sustituyendo $[M\cdot]$ en la ecuación 1.9, queda

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

Tomando R_i de la ecuación 1.5 y sustituyendo en la ecuación 1.12 se obtiene:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

Así, la velocidad de polimerización (en masa o solución) depende de la raíz cuadrada de la velocidad de iniciación (1.12), o bien, de la raíz cuadrada de la concentración de iniciador (1.13). Esta dependencia ha sido confirmada para muchas combinaciones de monómero-iniciador, en los intervalos de $[M]$ y $[I]$ normalmente utilizados.

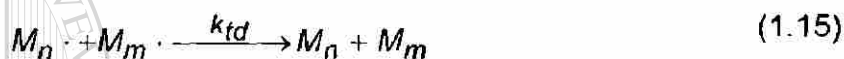
1.1.3. Terminación

La propagación de las cadenas de polímero detiene su crecimiento cuando éstas terminan entre sí. Los dos principales mecanismos de la etapa de terminación son descritos a continuación:

Acoplamiento



Desproporciónación



La terminación por acoplamiento siempre da como resultado, cadenas de polímero más grandes y en consecuencia, pesos moleculares más altos que por desproporciónación. Esta última, la cual es menos común que ocurra, se presenta cuando un radical polimérico extrae un átomo de hidrógeno de otro radical, dando origen a la formación de dos moléculas, una de ellas con un doble enlace vinílico terminal. En una reacción de polimerización la terminación puede ocurrir por una combinación de ambos mecanismos.

1.2. Copolimerización

1.2.1. Aspectos generales

El término copolímero se aplica a una cadena polimérica que posee dos tipos de unidades repetitivas diferentes, usualmente designadas como A y B ó M_1 y M_2 ⁽⁹⁾. También puede ser que las cadenas poliméricas tengan 3 o más tipos de unidades monoméricas⁽⁹⁾.

La copolimerización en cadena es importante desde el punto de vista científico. Gran parte del conocimiento relativo a las reactividades de monómeros, radicales libres, carbocationes y carbaniones en la polimerización en cadena, provienen de estudios sobre copolimerización, donde es posible determinar el efecto de la estructura química sobre su reactividad⁽⁸⁾.

La copolimerización es también importante desde el punto de vista tecnológico, debido a que su utilización permite la obtención de productos poliméricos de propiedades específicas con sólo modificar la naturaleza y cantidades relativas de los monómeros, es decir, es posible diseñar productos para cubrir una gran variedad de aplicaciones^(7,9).

Dependiendo del acomodo de las unidades monoméricas en la cadena, cuatro posibles estructuras de copolímero pueden ser obtenidas⁽⁷⁾. La estructura más comúnmente encontrada es al azar y se forma cuando una propagación irregular ocasiona que las unidades se adicionen al azar en la cadena polimérica. Por ejemplo:

AAABBAABABABBBBAABAABAABBAABABA

Los copolímeros alternados son formados cuando cantidades equimolares de los dos monómeros se distribuyen de manera alternada en la cadena. Por ejemplo:

ABABABABABABABABABABABABABABAB

Los copolímeros de bloque lineal son formados cuando largas secuencias del mismo monómero, se unen a un bloque del segundo monómero. Por ejemplo:

AAAAAAAAAABBBBBBBBBBAAAAAAAAA



donde k_{11} es la constante de velocidad de propagación para el radical $M_1 \cdot$ adicionado al monómero M_1 , k_{12} es la constante de velocidad de propagación para el radical $M_1 \cdot$ adicionado al monómero M_2 , y así sucesivamente.

El monómero M_1 desaparece de las reacciones 1.16 y 1.18, mientras que el monómero M_2 desaparece de las reacciones 1.17 y 1.19. Las velocidades de desaparición de ambos monómeros, sinónimo de sus velocidades de adición al copolímero están dadas por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (1.20)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2] \quad (1.21)$$

Dividiendo la ecuación 1.20 entre la 1.21, se obtiene la ecuación de composición del copolímero, la cual relaciona la velocidad de consumo instantánea de los dos monómeros (dM_1 y dM_2) con sus concentraciones de alimentación, $[M_1]$ y $[M_2]$:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1]}{k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2]} \quad (1.22)$$

Con el propósito de eliminar los términos correspondientes a las concentraciones de $M_1 \cdot$ y de $M_2 \cdot$, se considera un estado cuasi-estacionario, donde las concentraciones de estas especies permanecen constantes y la velocidad de adición de $M_1 \cdot$ a M_2 es igual a la velocidad de adición de $M_2 \cdot$ a M_1 , es decir

$$k_{21}[M_2] \cdot [M_1] = k_{12}[M_1] \cdot [M_2] \quad (1.23)$$

Combinando la ecuación 1.22 con la ecuación 1.23, se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[M_2] \cdot [M_1]^2}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[M_2] \cdot [M_1]}{k_{12}[M_1] \cdot [M_2] + k_{22}[M_2] \cdot [M_2]} \quad (1.24)$$

Si la parte superior e inferior de la ecuación anterior es dividida entre $k_{21}[M_2] \cdot [M_1]$ y se combinan los resultados con los parámetros r_1 y r_2 definidos por:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (1.25)$$

finalmente se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_1] + [M_2])} \quad (1.26)$$

la cual es conocida como ecuación de copolimerización o ecuación de la composición del copolímero. La composición del copolímero, $d[M_1]/[M_2]$, representa la cantidad molar de las dos unidades monoméricas en el copolímero. La expresión $d[M_1]/[M_2]$ presentada en la ecuación 1.26, relaciona las concentraciones de los dos monómeros alimentados, $[M_1]$ y $[M_2]$, y los parámetros r_1 y r_2 , los cuales representan las relaciones de reactividad de cada monómero. Cada r definida en la ecuación 1.25, es la relación de la constante de velocidad para una especie en propagación entre ella misma sobre la constante de velocidad para la adición con el otro monómero.

Dependiendo de los valores de r_1 y r_2 que presentan M_1 y M_2 respectivamente,

será la forma en que dichas especies podrán incorporarse a la cadena de copolímero^(7,8,9,10). Cuando se tiene que $r_1 = r_2 = 1$, se originarán copolímeros al azar ya que ambos monómeros muestran reactividades iguales hacia ambas especies en propagación. En el caso donde $r_1 = r_2 = 0$, se formarán copolímeros alternados como resultado de la incompatibilidad que presentan ambas especies en crecimiento hacia la homopropagación. Si se tiene que r_1 y r_2 son < 1 , se obtendrán copolímeros con tendencia hacia la alternación ya que el radical en crecimiento reaccionará preferentemente con el otro monómero en vez de homopropagarse. Cuando r_1 y r_2 son > 1 , resultarán copolímeros en bloques o mezcla de homopolímeros, debido a que cada radical en crecimiento preferirá homopropagarse a reaccionar con la otra especie monomérica. Cuando $r_1 \gg r_2$ (por ejemplo, $r_1 \gg 1$ y $r_2 \ll 1$), ambos tipos de especies en propagación prefieren adicionarse a M_1 . En este caso la tendencia es hacia la homopolimerización consecutiva de ambos monómeros, donde primero lo hará M_1 y posteriormente reaccionará M_2 .

1.3. Polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión es un proceso mediante el cual es posible preparar polímeros coloidales de aspecto lechoso llamados látices, los cuales están formados por partículas de polímero estabilizadas con surfactante en una fase continua acuosa. Los látices pueden secarse con la finalidad de obtener solamente su polímero, pero en muchos casos se utilizan en forma coloidal como base para la formación de recubrimientos, adhesivos u otros productos⁽¹¹⁾.

Las primeras referencias citadas en la literatura acerca de la polimerización en emulsión, datan de 1909 a 1912 y se refieren a patentes alemanas que utilizaron monómeros diénicos⁽⁷⁾. En la actualidad, este proceso es aplicado en la producción comercial de homopolímeros de acetato de vinilo, cloropreno, cloruro de vinilo y acrilamida, así como de copolímeros de butadieno-estireno,

butadieno-acrilonitrilo y monómeros acrílicos, entre otros⁽⁶⁾.

La polimerización en emulsión presenta ventajas con respecto a la polimerización en masa (proceso donde se utiliza solamente monómero e iniciador). El estado físico del sistema (coloidal) facilita el control del proceso, debido a que disminuyen significativamente los problemas térmicos y de viscosidad⁽⁸⁾. El uso de agua como medio de dispersión contribuye a disminuir el costo de producción, además de reducir los problemas de inflamabilidad, toxicidad y olores desagradables al momento de originar la película⁽⁷⁾.

Por otra parte, una situación que distingue a las polimerizaciones en emulsión y en suspensión (proceso donde se utiliza monómero, iniciador y disolvente), es el sitio donde ocurre la polimerización. En emulsión, el iniciador es insoluble en las gotas de monómero, por lo que se descarta que la reacción se lleve a cabo en ese lugar. En cambio, en la polimerización en suspensión el iniciador es soluble en las gotas de monómero y es ahí donde procede la polimerización⁽⁸⁾.

Además de las diferencias físicas que presenta la polimerización en emulsión de las polimerizaciones en masa y en solución, el mecanismo de polimerización también es diferente⁽⁸⁾. En masa o en solución, se presenta una relación inversa entre la velocidad de polimerización y el peso molecular del polímero, es decir, un incremento en la velocidad de polimerización ocasiona que el peso molecular disminuya, o viceversa⁽⁸⁾. En lo que respecta a la polimerización en emulsión, es posible incrementar simultáneamente el peso molecular y la velocidad de polimerización. Esto se fundamenta en el mecanismo de reacción⁽⁸⁾, el cual se describe a detalle en la sección 1.3.2.

1.3.1. Componentes de la polimerización

Los principales componentes de la polimerización en emulsión son: el (los) monómero (s), el surfactante, el agua y el iniciador soluble en agua⁽⁸⁾. Debido a

la importancia que presentan los componentes en la polimerización, es necesario profundizar en cada uno de ellos como se presenta a continuación:

1.3.1.1. Monómero

El monómero es una molécula pequeña que posee una insaturación vinílica y es la principal materia prima para la elaboración del polímero^(7,9).

Los dos principales tipos de enlaces que experimentan la polimerización en cadena son el doble enlace carbono-carbono de los monómeros vinílicos y el doble enlace carbono-oxígeno de los aldehídos y las cetonas. El grupo carbonilo no es propenso a la polimerización por radicales libres debido a su naturaleza polar, por lo cual, los aldehídos y las cetonas son polimerizadas tanto por iniciadores aniónicos como catiónicos⁽¹²⁾.

Desde el punto de vista comercial, los monómeros vinílicos son los más importantes. Por esta razón, la investigación que se lleva a cabo en el área de la polimerización vinílica es mucho mayor que la realizada por otro tipo de monómeros. Por conveniencia, se han clasificado como polímeros vinílicos a todos los obtenidos mediante reacciones de adición de dobles enlaces carbono-carbono. No obstante, algunos especialistas en polímeros prefieren clasificar en forma separada a los polímeros de dieno (formado a partir de dos enlaces vinílicos) y de vinilideno⁽¹²⁾ (formado a partir de un enlace vinílico).

Entre los monómeros orgánicos comúnmente utilizados en la polimerización en emulsión se encuentran el ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres orgánicos (acrilatos y metacrilatos de etilo y de butilo), acrilonitrilo, acetato de vinilo, butadieno y estireno⁽⁷⁾.

1.3.1.2. Surfactante

El surfactante es una molécula que tiene una parte hidrófoba y otra hidrófila⁽⁸⁾. Cuando en una solución acuosa la concentración de surfactante sobrepasa un valor límite llamado concentración micelar crítica (CMC), característica de todo surfactante, se originan agregados de moléculas denominados micelas, donde las partes hidrófobas se orientan hacia el centro de ellas y las partes hidrófilas hacia la fase acuosa⁽⁸⁾. En la Figura 1 se presenta el dibujo típico de una micela esférica en medio acuoso.

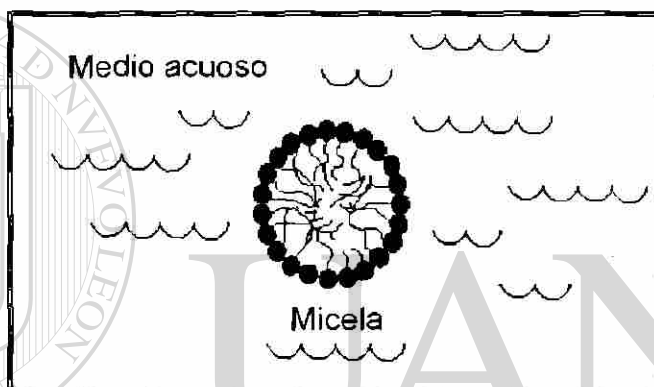


Figura 1. Representación esquemática de una micela esférica en medio acuoso.

Las micelas típicas tienen dimensiones de 2-10 nm y normalmente están formadas por 50 a 150 moléculas de surfactante⁽⁸⁾. Generalmente se representan en forma esférica, aunque pueden existir en forma de varilla, dependiendo de la concentración y del tipo de surfactante utilizado⁽⁸⁾. La concentración de surfactante utilizada en una polimerización en emulsión influye en gran medida sobre el tamaño final de las partículas de látex. Como regla general, una gran cantidad de surfactante origina un mayor número de partículas de polímero de menor tamaño (afecta al peso molecular positivamente y mejora el empaquetamiento de las partículas al momento de formar la película), pero si la cantidad de surfactante disminuye, ocurre lo contrario⁽⁸⁾.

1.3.1.3. Agua

El agua es el medio de dispersión para las partículas de polímero al final de la polimerización. Además, actúa como solvente y medio de difusión para las moléculas de monómero, surfactante e iniciador, así como de algunos otros componentes que se adicionen a la polimerización, tales como protectores coloidales, especies iónicas, sales y buffers. También actúa como medio dispersante de las gotas de monómero y de las micelas hinchadas con monómero⁽⁷⁾. Otra función importante del agua, es la de actuar como excelente medio de transferencia, para que las grandes cantidades de calor originadas durante la polimerización, puedan disiparse rápidamente⁽⁷⁾.

El agua proveniente de los mantos acuíferos generalmente posee componentes inorgánicos (minerales), orgánicos y gaseosos. Entre los inorgánicos se encuentran los cationes de calcio y de magnesio, que dan la dureza al agua, así como el sodio y el potasio. Entre los aniones se pueden encontrar los cloruros, nitritos, sulfatos, fluoruros, fosfatos y boratos, que se conocen como minerales primarios. La presencia de cationes multivalentes pueden influir en la nucleación y estabilidad de las partículas durante la polimerización, por lo que se recomienda el uso de agua desionizada⁽⁷⁾.

Por otra parte, la concentración de oxígeno disuelto en el agua es de gran importancia, ya que éste reacciona con los radicales primarios en propagación para originar radicales peroxi ($R \cdot + O_2 \rightarrow ROO \cdot$)⁽⁹⁾, los cuales pueden retardar y/o inhibir la polimerización. Lo anterior puede evitarse burbujeando nitrógeno antes de polimerizar, para desplazar la mayor cantidad del oxígeno presente en el medio de reacción⁽⁷⁾.

1.3.1.4. Iniciador

En la polimerización en emulsión, el iniciador es la sustancia que genera los

radicales libres que darán inicio a la polimerización del monómero^(7,8). Existen en el mercado un gran número de iniciadores, los cuales pueden clasificarse en cuatro tipos: peróxidos ($ROOR$) e hidroperóxidos ($ROOH$), compuestos azo ($RN=NR'$), iniciadores redox (óxido-reducción) y fotoiniciadores. De los diferentes tipos mencionados anteriormente, los $ROOR$ y los $ROOH$ son los más ampliamente utilizados. Estos iniciadores son térmicamente inestables y se descomponen en radicales a una temperatura y una velocidad que depende de su estructura. En los iniciadores de tipo redox, la producción de radicales ocurre por reacciones de transferencia de un electrón y son útiles en la iniciación de polimerizaciones a baja temperatura. Este tipo de iniciadores tienen velocidades de reacción que pueden ser fácilmente controladas al variar la concentración del oxidante o del reductor⁽¹²⁾.

1.3.2. Mecanismo de la polimerización

En la polimerización en emulsión se presentan tres intervalos durante el transcurso de la reacción, los cuales se basan en el modelo cualitativo propuesto por Harkins⁽⁶⁾. En la Figura 2 se representa en forma esquemática lo que ocurre en cada uno de ellos. Asimismo, en Figura 3, se representa el comportamiento de la velocidad de polimerización durante estos mismos intervalos.

Harkins indica que al inicio del intervalo I, existe un número relativamente pequeño de gotas de monómero (10^9 a $10^{12}/\text{mL}$) con diámetros de 1 a 5 micras, y un gran número de micelas hinchadas de monómero (10^{17} a $10^{18}/\text{mL}$) con diámetros de 5 a 10 nm. Como el iniciador es soluble en la fase acuosa, es ahí donde se inicia la formación de radicales libres. Los radicales se difunden hacia las micelas, ya que el área superficial de éstas es mucho mayor que el área superficial de las gotas de monómero. Cuando el radical entra a la micela hinchada con monómero, inicia la reacción de polimerización y se forma una partícula de polímero. Una vez iniciada la polimerización, el monómero que se

consume dentro de las partículas es suministrado por las gotas de monómero por difusión a través de la fase acuosa. Las partículas en crecimiento toman para estabilizarse el surfactante con el que están formadas las micelas, ocasionando que estas últimas desaparezcan. En este momento se detiene la formación de partículas de polímero y finaliza el intervalo I. Durante este intervalo la velocidad de polimerización se incrementa debido a la generación de partículas.

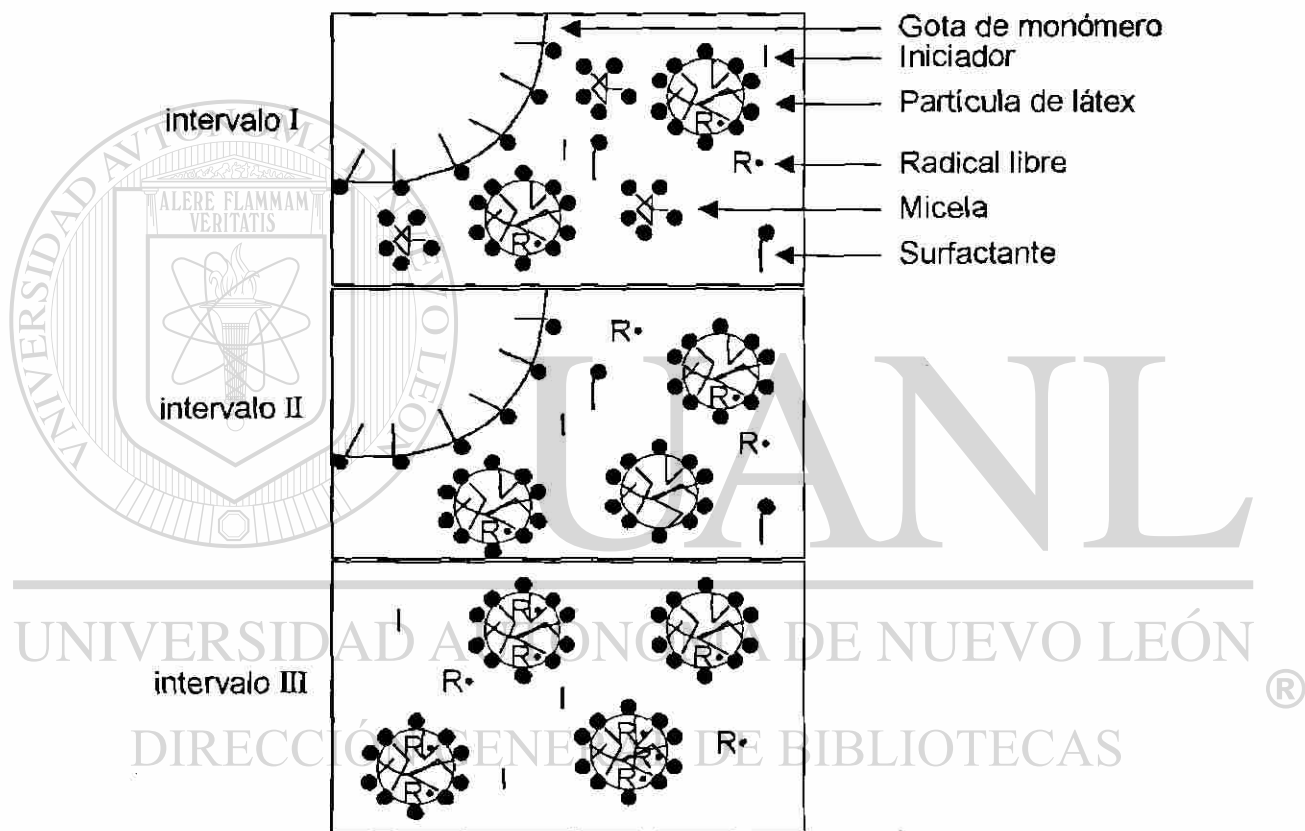


Figura 2. Representación esquemática del mecanismo de polimerización en emulsión.

En el intervalo II la polimerización continúa en las partículas de polímero, permaneciendo constante el número de ellas, además, la concentración de monómero en su interior se mantiene constante en su concentración de equilibrio. Esto es posible por la difusión continua de monómero presente en la fase acuosa, el cual a su vez es suministrado por las gotas de monómero. En

este intervalo la velocidad de polimerización es constante o se incrementa ligeramente, como consecuencia del efecto gel o Trommsdorff (línea punteada de la Figura 3). Las partículas de polímero incrementan su tamaño, mientras que el de las gotas de monómero disminuye, hasta que desaparecen al finalizar esta etapa⁽⁸⁾.

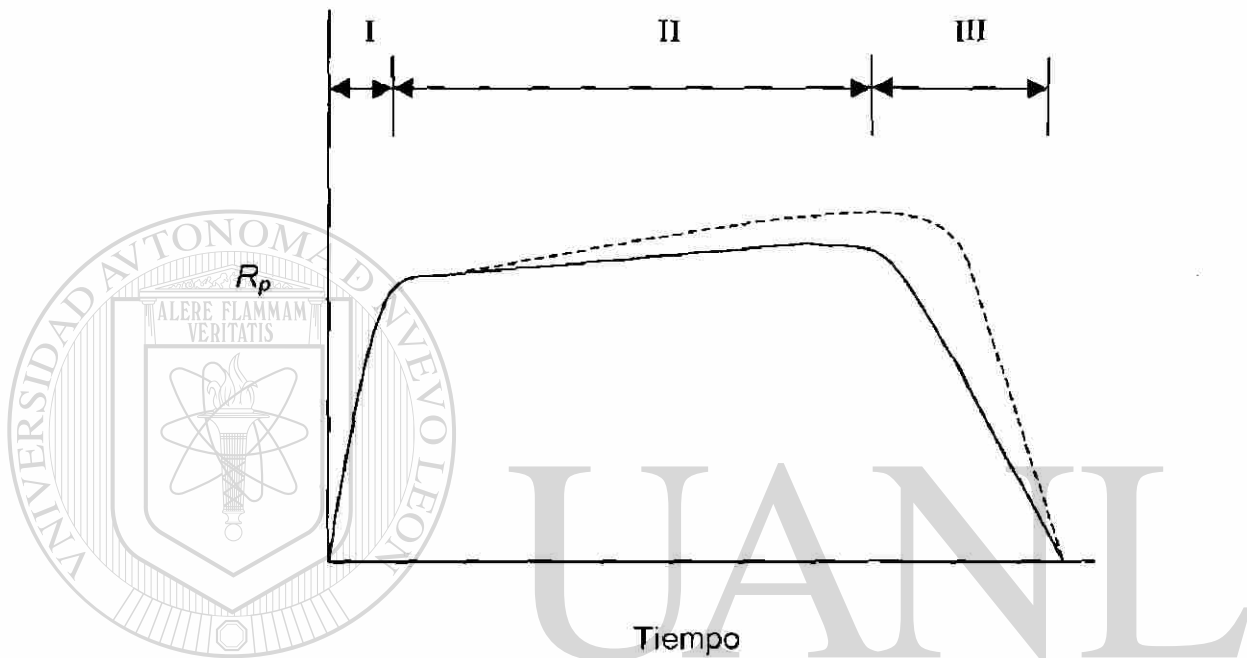


Figura 3. Comportamiento de la velocidad de reacción durante una polimerización en emulsión.

Por último, en el intervalo III ya no existen gotas que suministren al monómero que se consume durante la polimerización. Esto hace que la concentración de monómero dentro de las partículas disminuya y en consecuencia que la velocidad de polimerización disminuya también. El efecto Trommsdorff puede continuar durante el intervalo III (línea punteada en la Figura 3)⁽⁸⁾. Normalmente, al final de una polimerización en emulsión se logra el 100% en conversión y el diámetro promedio de las partículas es de 50 a 200 nm.

El mecanismo de nucleación de la partícula de polímero ocurre mediante dos procesos: nucleación micelar y nucleación homogénea⁽⁸⁾. La primera de estas

se presenta cuando los radicales primarios u oligoméricos generados en la fase acuosa se difunden hacia las micelas, mientras que la nucleación homogénea se manifiesta cuando los radicales oligoméricos formados en la fase acuosa precipitan tomando surfactante del medio para formar una partícula.

La ocurrencia de cada uno de los procesos mencionados anteriormente depende de la solubilidad del monómero en el agua y de la concentración de surfactante utilizada. Una alta solubilidad del monómero en el agua o una baja concentración de surfactante, favorecen la nucleación homogénea, mientras que una baja solubilidad en el agua o una alta concentración de surfactante favorecen la nucleación micelar⁽⁸⁾.

1.3.3. Velocidad de polimerización

Una expresión para la velocidad de polimerización puede ser obtenida considerando primero la velocidad en una sola partícula de polímero activa (partícula que contiene un radical) y posteriormente el número total de ellas⁽⁸⁾.

En una polimerización en emulsión típica, la concentración de micelas es de 10^{18} por mililitro y la velocidad de iniciación es de 10^{13} radicales por mililitro por segundo. Donde 10^{-5} radicales por segundo se difunden a cada micela después de haber iniciado el intervalo $I^{(8)}$.

Una vez que el radical propagante se difunde hacia la micela o a la partícula de polímero, su velocidad, r_p , depende de la constante de velocidad de propagación, k_p , y de la concentración de monómero, $[M]$, en la partícula⁽⁸⁾.

$$r_p = k_p[M] \quad (1.27)$$

La velocidad de polimerización, R_p , en un instante, es dada por el producto de la concentración de las partículas activas, $[P\cdot]$, y la velocidad de propagación en

una partícula⁽⁸⁾.

$$R_p = k_p[M][P\cdot] \quad (1.28)$$

[P·] es expresada por

$$[P\cdot] = \frac{10^3 N' \bar{n}}{N_A} \quad (1.29)$$

donde N' es la concentración de micelas más partículas, \bar{n} es el número promedio de radicales por micela más partícula, y N_A es el número de Avogadro. El uso de $10^3/N_A$ en la ecuación anterior, así como en las dos siguientes, indica que [P·] está expresado en moles/litro y R_p en moles/litro-seg. Combinando las ecuaciones 1.28 y 1.29 se representa la velocidad de polimerización como

$$R_p = \frac{10^3 N' \bar{n} k_p [M]}{N_A} \quad (1.30)$$

donde $N' \bar{n}$ es cero al iniciar el intervalo I, debido a que $\bar{n} = 0$. Con el avance de la polimerización disminuye N' , pero el incremento en el valor de \bar{n} hace que el producto $N' \bar{n}$ se incremente también⁽⁸⁾. Al iniciar el intervalo II, N' alcanza el valor constante, N , mientras que \bar{n} puede o no, alcanzar un valor constante absoluto⁽⁸⁾.

En el intervalo III, el valor de \bar{n} permanecerá aproximadamente constante o se incrementará. Sin embargo, disminuirá si la velocidad de iniciación disminuye a consecuencia del consumo de iniciador. La mayoría de los textos utilizan la ecuación 1.31 en lugar de la ecuación más general 1.30⁽⁸⁾.

$$R_p = \frac{10^3 N \bar{n} k_p [M]}{N_A} \quad (1.31)$$

La ecuación 1.31 se utiliza en los intervalos II y III, donde sólo existen partículas de polímero. En estos intervalos es donde el mayor porcentaje de monómero es convertido en polímero.

El valor de \bar{n} durante los intervalos II y III es de gran importancia para la determinación de R_p y ha sido objeto de muchos trabajos teóricos y experimentales⁽⁸⁾. Según la teoría de Smith-Ewart, pueden distinguirse tres casos:

Caso 1: $\bar{n} < 0.5$. Este ocurre cuando existe una alta desorción de radicales desde las partículas, los cuales terminan, ya sea en la fase acuosa o por reentrada a otra partícula que contiene un radical en propagación. Generalmente, la desorción de los radicales es favorecida por un tamaño de partícula pequeño y por una alta constante de transferencia a monómero.

Caso 2: $\bar{n} = 0.5$. Este se presenta cuando la desorción de radicales es menor que la absorción. Si el tamaño de partícula es pequeño, la terminación bimolecular ocurrirá instantáneamente por la entrada de un segundo radical y la partícula permanecerá inactiva hasta la llegada de otro radical. De esta manera una partícula será activa en un tiempo e inactiva en otro y el número promedio de radicales por partícula será de 0.5. Para que se dé el caso 2 también es necesario que la velocidad de iniciación no sea excesivamente baja y que la terminación de radicales en la fase acuosa sea insignificante.

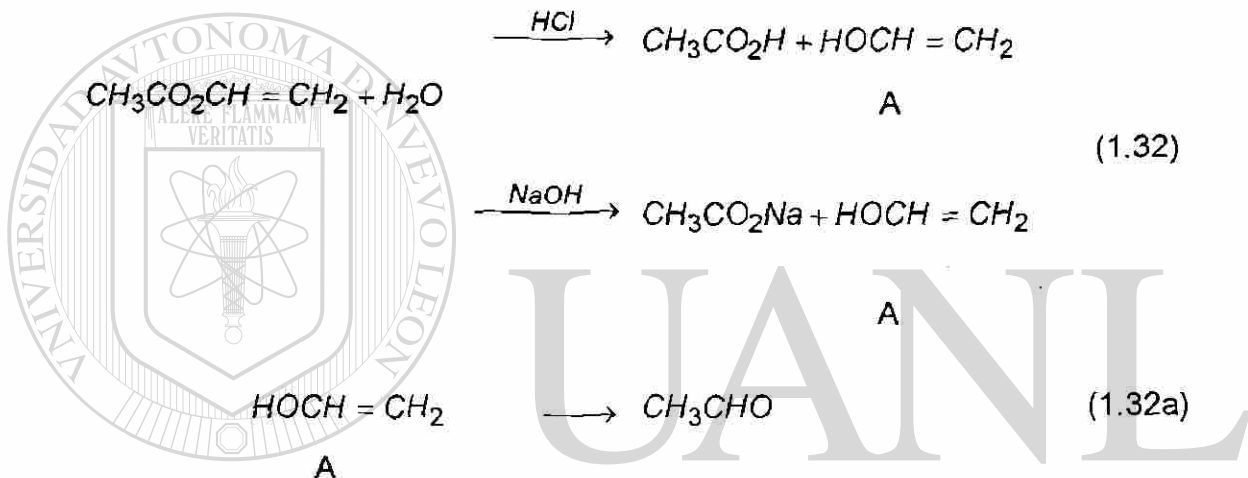
Caso 3: $\bar{n} > 0.5$. Este ocurre cuando una fracción de las partículas de polímero posee dos o más radicales, lo cual se presenta cuando el tamaño de partícula es grande o la constante de velocidad de terminación dentro de las partículas es pequeña. Además, en este caso la desorción y la velocidad de terminación

en la fase acuosa no son importantes.

1.4. Homopolimerización en emulsión del acetato de vinilo (VAc)

1.4.1. Aspectos generales del VAc

El VAc, $CH_3CO_2CH=CH_2$, de peso molecular 86.09 g/mol, es un líquido incoloro, inflamable y de olor penetrante⁽¹³⁾. Cuando se trata con un ácido o una base se hidroliza rápidamente como se presenta en la ecuación 1.32⁽⁷⁾.



El acetaldehído se origina instantáneamente mediante un rearrreglo tautomérico ocurrido en el alcohol vinílico (1.32a). En condiciones alcalinas, el VAc se hidroliza mucho más rápido que en sistemas ácidos⁽⁷⁾. El VAc puede polimerizar durante su almacenamiento, debido al oxígeno que se encuentra en el aire. Para prevenir lo anterior, se le debe adicionar un inhibidor como la hidroquinona o la difenilamina⁽⁷⁾.

El VAc puede ser polimerizado en masa, solución, suspensión y emulsión. Sin embargo, para la obtención del poli(acetato de vinilo), PVAc, a nivel industrial, las últimas tres técnicas son las más utilizadas, mientras que la primera resulta poco atractiva, debido a la dificultad que se tiene para eliminar el calor originado durante la reacción y en consecuencia, a la dificultad para controlar la velocidad

de reacción⁽⁷⁾.

En la actualidad, la preparación de látices de PVAc se puede realizar mediante diferentes procesos de polimerización en emulsión: por lotes, en régimen semicontinuo y continuo. En lotes, todos los ingredientes son adicionados al inicio de la polimerización. En este caso, debido a la exotermia de la reacción, es difícil controlar la temperatura del sistema y en consecuencia se puede afectar la estabilidad de los látices⁽⁷⁾.

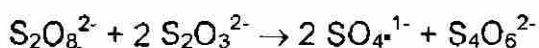
Para evitar lo anterior, se ha optado por polimerizar en régimen semicontinuo y en continuo. En el primero, una parte del monómero y otros componentes son adicionados al inicio de la reacción y el resto, gradualmente durante el transcurso de la misma. En cambio, cuando se trabaja en régimen continuo, los componentes de la formulación y el producto son adicionados por una parte del reactor y extraídos por otra parte en forma continua. En ambos casos, los sistemas de reacción están provistos de un condensador para reflujo y una chaqueta de calentamiento y enfriamiento. De estos procesos se obtienen látices estables que pueden presentar tamaños de partícula inferiores a los obtenidos por lotes⁽⁷⁾.

Hoy en día, la industria que produce látices de PVAc utiliza iniciadores de disociación térmica como los persulfatos y los peróxidos, así como los de tipo redox. Entre los sistemas redox de mayor importancia para la homopolimerización del VAc así como para la copolimerización con monómeros acrílicos⁽⁷⁾, se encuentran los siguientes:

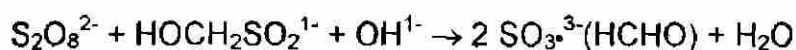
a. Persulfato - Bisulfito



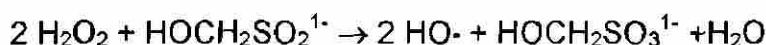
b. Persulfato - Tiosulfato



c. Persulfato - Sulfoxilato de Formaldehído



d. Peróxido - Sulfoxilato de Formaldehído



Algunos otros sistemas son terciarios como el butil hidroperóxido/ sulfoxilato formaldehído de sodio o persulfato de potasio/ bisulfito de fierro/ fierro (2) los cuales permiten polimerizar a bajas temperaturas.

e. Fierro Metálico (estado reducido)



f. Persulfato- Ión Metálico (estado reducido)

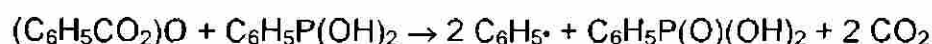


Otros iones metálicos efectivos en el cual el ión metálico se encuentra en estado reducido son el Cr^{++} , Cu^+ y el Ti^{++} .

g. Los sistemas orgánicos redox también pueden ser utilizados como el Hidroperóxido de Cumilo - Ácido Bencensulfínico



h. Peróxido de Benzoilo - Ácido Bencenfosfínico



El iniciador más utilizado a nivel industrial es el persulfato de potasio (KPS), sin embargo, el uso de un sistema redox permite un mejor control de la velocidad de polimerización y una catálisis más eficiente. Se utilizan surfactantes de tipo aniónico, catiónico y no iónico. El de mayor uso es el dodecil sulfato de sodio (SDS), el cual es de tipo aniónico. Es común adicionar algún protector coloidal

como la celulosa y el poli(alcohol vinílico), que previene la coagulación al incrementar la estabilidad de las partículas. El pH óptimo para lograr una mayor conversión y estabilidad es de 4.5 a 5.5, valor que se obtiene adicionando al medio de reacción bicarbonato de sodio, o bien, un buffer de acetato de sodio/ácido acético. Alguna variación de este pH, puede ocasionar problemas de hidrólisis en el monómero y el polímero. La velocidad de hidrólisis del PVAc a poli(alcohol vinílico) es poco significativa en comparación con la ocurrida en el VAc, pero puede incrementarse con el uso de iniciadores redox, por los residuos que generan⁽⁷⁾.

1.4.2. Polimerización del VAc

La polimerización en emulsión del VAc ha sido extensamente investigada en los últimos años. Entre las investigaciones realizadas se encuentran estudios cinéticos donde se ha variado la concentración de surfactante, iniciador y monómero, además de estudios sobre el efecto de la temperatura. Las polimerizaciones se han llevado a cabo por lotes y en régimen semicontinuo, en un intervalo de temperatura de 50 a 70°C^(14,15,16,17,18,19,20,21). En dicho intervalo de temperatura, el iniciador se descompone de tal manera que la velocidad de radicales generados permite que el consumo de monómero durante polimerización pueda ser estudiado.

Se ha encontrado que al incrementar la concentración de surfactante, se origina un mayor número de partículas de menor tamaño (afecta al peso molecular positivamente), lo cual ocasiona que la velocidad de polimerización aumente^(14,15). Esto último se presenta debido a un incremento en el número de sitios activos donde puede ocurrir la polimerización (partículas).

Cuando la concentración de iniciador se incrementa, también se origina un mayor número de partículas de menor tamaño y en consecuencia se presenta un incremento en la velocidad de polimerización^(14,15,16,17,18,19). Lo anterior puede

explicarse debido al mayor flujo de radicales libres resultantes de una mayor concentración de iniciador.

Se ha encontrado que al incrementar la concentración de monómero no se afecta el número total de las partículas de polímero pero sí su tamaño, el cual aumenta⁽²⁰⁾. Este aumento se debe a que existe una mayor cantidad de monómero que se suministra hacia las partículas en crecimiento para ser convertido a polímero.

Con respecto a la temperatura de reacción, un incremento origina que la velocidad de polimerización aumente^(14,21). Para explicar lo anterior se consideran dos aspectos. De acuerdo a la ecuación de Arrhenius, la constante de una velocidad de reacción, aumenta al incrementarse la temperatura. Esto ocasiona que la velocidad de polimerización sea mayor. Por otra parte, el incremento en la temperatura hace que la constante de descomposición del iniciador aumente y en consecuencia, que el flujo de radicales libres sea mayor. Esto último origina que el número de partículas y/o el número de radicales por partícula se incremente.

1.5. Homopolimerización en emulsión del acrilato de butilo (BuA)

El monómero acrílico más importante para la elaboración de pinturas, recubrimientos y adhesivos es el acrilato de butilo, debido principalmente, a la temperatura de transición vítrea, T_g , tan baja de su polímero⁽²²⁾ (temperatura en la cual el polímero sólido duro, rígido y frágil pasa a un estado elástico). Esto ocasiona que el polímero sea elástico a temperaturas bajas, lo cual amplía su uso como materia prima para la elaboración de los mencionados productos. Por otra parte, la solubilidad del acrilato de butilo en el agua es mayor a la del estireno, pero mucho menor que la del acetato de vinilo⁽²²⁾. Comparado con otros monómeros comerciales, pocos estudios se han reportado para la polimerización en emulsión de este monómero⁽²²⁾.

Entre los estudios realizados al poli(acrilato de butilo), PBuA, se encuentran los cinéticos, donde se ha variado la concentración de iniciador, surfactante y monómero. Las polimerizaciones se han efectuado por lotes y en semicontinuo, en el intervalo de temperatura de 50 a 80°C (intervalo donde el iniciador se descompone de tal manera que la velocidad de radicales generados permita que el consumo de monómero durante polimerización pueda ser estudiado). Como iniciadores se han utilizado el persulfato de potasio y de amonio, así como los de tipo redox, formados por el persulfato de amonio y el bisulfito de sodio. Los surfactantes empleados han sido de tipo aniónico como el dodecil sulfato de sodio y el dodecilsulfosuccinato de sodio y de tipo no iónico como el Triton X-405 (polietoxi octilfenol etanol). También se ha utilizado bicarbonato de sodio como regulador del pH.

Se ha reportado que al incrementar la concentración de surfactante, se origina un mayor número de partículas de menor tamaño^(22,23,24), debido a un incremento en el período de nucleación⁽²³⁾. Esto tiene como consecuencia, el que la velocidad de polimerización también aumente^(22,25). Cuando la concentración de surfactante inicial es pequeña, el número de partículas es constante desde el inicio de la polimerización⁽²²⁾, pero cuando la concentración es alta se presenta una nucleación continua de partículas durante el transcurso de la reacción^(22,26).

Por otra parte, se ha encontrado que el incremento en la concentración de iniciador, también origina un mayor número de partículas de menor tamaño y el consecuente incremento en la velocidad de polimerización^(22,27,28). Además, se ha observado que al polimerizar a muy bajas concentraciones de iniciador, se presenta un período de nucleación continua, mientras que al incrementar su concentración, este período termina a bajas conversiones, debido a la rapidez con que se forman las partículas al inicio de la reacción⁽²²⁾.

Se ha reportado que al aumentar la concentración de monómero no se altera el

número total de las partículas de polímero pero si su tamaño, el cual incrementa⁽²²⁾. Este incremento se debe a que existe una mayor cantidad de monómero que se abastece hacia las partículas en crecimiento para ser transformado a polímero.

1.6. Copolimerización en emulsión del sistema VAc-BuA

Es conocido que la copolimerización en emulsión de dos monómeros, puede originar partículas de polímero con un considerable grado de complejidad en aspectos coloidales y moleculares, dependiendo de la naturaleza de los monómeros, las condiciones de reacción y el tipo de proceso de polimerización⁽²⁹⁾. En el caso de los látices de poli(acetato de vinilo-acrilato de butilo), P(VAc-BuA), los cuales se utilizan principalmente en la elaboración de recubrimientos y adhesivos⁽³⁰⁾, se presentan grandes diferencias en las características de ambos monómeros⁽²⁹⁾: las solubilidades en el agua (VAc = 25g/L; BuA = 1-1.5 g/L), las constantes de velocidad de propagación en la homopolimerización ($k_{pVAc} = 4000 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k_{pBuA} = 200 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$), las relaciones de reactividad en la copolimerización ($r_{VAc} = 0.05$; $r_{BuA} = 5.5$) y, la T_g de sus polímeros (PVAc = 32°C y PBuA = -54°C). Debido a lo anterior, pueden obtenerse un gran número de morfologías de partícula al variar el proceso de polimerización y la composición de la mezcla de los comonómeros en la alimentación⁽³¹⁾.

En la producción de los copolímeros de VAc-BuA se utilizan una gran variedad de agentes estabilizantes. Entre los más comunes se encuentran los iónicos como los dodecilfenol sulfonatados que controlan el diámetro de partícula del látex y, los no iónicos como los alquilfenol etoxilados, que proporcionan barreras estéricas para prevenir la coalescencia de las partículas⁽³²⁾.

El tipo de iniciador también influye sobre la estabilidad de las partículas del látex. Los iniciadores aniónicos como el persulfato de amonio producen

radicales oligoméricos con terminaciones aniónicas. Cuando estos radicales se incorporan dentro de las partículas de polímero, los grupos sulfato se orientan hacia la superficie de las mismas proporcionándoles estabilidad⁽³²⁾.

Se ha reportado que el método de adición del monómero es determinante para la composición del copolímero⁽²⁹⁾. En el proceso de polimerización por lotes se obtienen copolímeros de composición y microestructura altamente heterogéneas⁽³⁰⁾. Lo anterior puede evitarse adicionando el monómero en régimen semicontinuo⁽³⁰⁾, con lo cual se obtienen partículas con una distribución más homogénea de ambos monómeros⁽²⁹⁾.

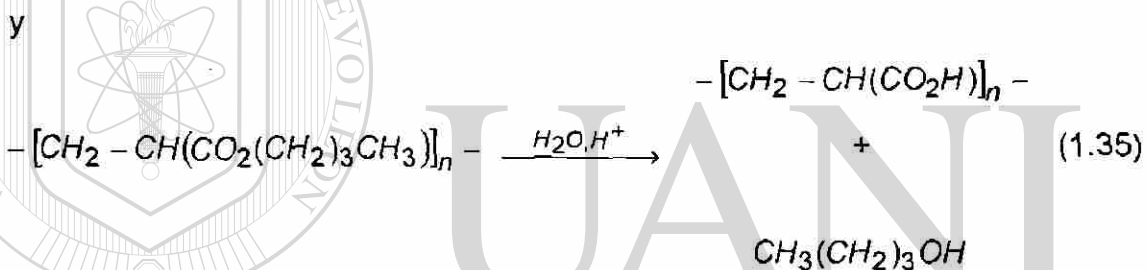
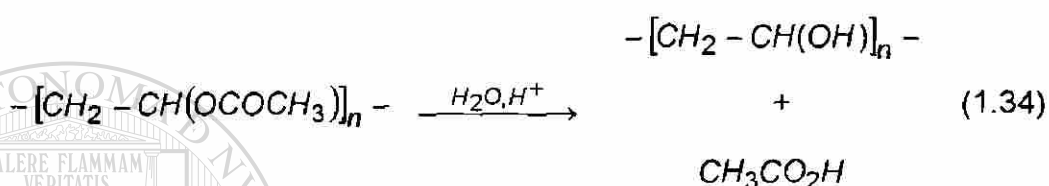
Chujo et al.⁽³³⁾ fue el primero que estudió la influencia del proceso de síntesis de VAc-BuA, desde la microestructura de las cadenas hasta las propiedades finales de las películas, las cuales mostraron distinto grado de heterogeneidad dependiendo del proceso utilizado. En investigaciones más recientes esto ha sido confirmado mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM)⁽²²⁾. Donde se demuestra que en los látices obtenidos en polimerización por lotes se obtienen películas con una separación de fases, ya que se formaron a partir de partículas heterogéneas con una morfología de núcleo-coraza⁽²⁹⁾, donde el BuA se localiza principalmente en el núcleo y el VAc en la coraza⁽³⁰⁾. En cambio, cuando los látices son preparados adicionando el monómero en régimen semicontinuo, esta morfología desaparece y se obtienen partículas con distribuciones mucho más homogéneas de ambos monómeros⁽³⁰⁾.

Cuando se utilizan los iniciadores persulfato en la producción de estos látices, se originan ácidos que disminuyen el pH de la reacción conforme ésta procede⁽³¹⁾. La reacción del radical sulfato con el agua se describe a continuación:



Se ha reportado que la velocidad de descomposición para los persulfatos hasta formar ácido sulfúrico es independiente del pH cuando es superior a 3 pero que aumenta rápidamente cuando éste es inferior a 3⁽³¹⁾.

El incremento en la acidez cataliza la reacción de hidrólisis del PVAc y del P BuA, la cual ocurre en el carbono del carbonilo hasta producir por un lado, poli(alcohol vinílico) y ácido acético y por el otro poli(ácido acrílico) y butanol⁽³¹⁾, como a continuación se presenta.



La hidrólisis también puede ocurrir en las terminaciones sulfato de las cadenas de polímero⁽³¹⁾. A valores bajos de pH, estas terminaciones pueden hidrolizarse hasta formar grupos hidroxilos, los cuales expuestos a condiciones oxidativas durante la polimerización pueden formar ácidos carboxílicos.

La hidrólisis además de incrementar la hidrofiliidad del látex, disminuye su pH⁽³¹⁾. El uso de NaHCO₃ o de Na₂CO₃ durante la polimerización, modifica el pH de ácido a neutro, disminuyendo la reacción de hidrólisis en los grupos carbonilo de las unidades de VAc y de BuA presentes en el copolímero.

Por último, se ha observado que al incrementarse la fuerza iónica en la fase acuosa por la adición de Na₂CO₃ y del iniciador persulfato de amonio⁽³²⁾, se

incrementan el diámetro de partícula y su distribución, lo cual puede afectar las propiedades finales del producto.

1.7. Terpolimerización en emulsión con isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI)

1.7.1. Reacciones químicas del TMI

El TMI es un monómero bifuncional que combina una insaturación vinílica y un grupo isocianato alifático terciario en la misma molécula, los cuales pueden reaccionar de forma independiente⁽³⁴⁾. En la Figura 4 se presenta la estructura química de este monómero, así como sus principales propiedades.

Cuando la insaturación vinílica del TMI reacciona con monómeros vinílicos, origina polímeros que en su cadena presentan grupos isocianato disponibles para una posterior reacción de entrecruzamiento⁽³⁴⁾. La insaturación vinílica puede copolimerizar vía radicales libres con el estireno (St) y con acrilatos como el metacrilato de metilo (MMA), el BuA y el acrilato de etilo, mientras que catiónicamente puede copolimerizar con St y con α -metil estireno⁽³⁵⁾. El TMI no homopolimeriza por radicales libres, pero sí por mecanismos catiónicos, dicha polimerización ha sido realizada a -78°C en cloruro de metileno, catalizada por un ácido de Lewis como el SnCl_4 y seguida de una neutralización básica con piridina⁽³⁴⁾.

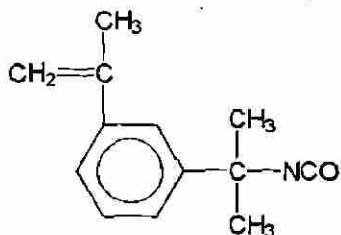
	
Formula molecular.....	C ₁₃ H ₁₅ NO
Peso molecular.....	201.3
Contenido de NCO (calculado).....	20.9 %
Apariencia.....	líquido transparente
Punto de ebullición, 1 atm.....	270°C
Densidad, g/mL, 25°C.....	1.01
Viscosidad, cp, 27°C.....	3
Presión de vapor, torr, 100°C.....	2
Solubilidad/miscibilidad.....	monómeros vinílicos y en casi todos los solventes orgánicos inertes

Figura 4. Estructura química y principales propiedades del TMI.

El TMI puede ser copolimerizado vía radicales libres en solución y emulsión⁽³⁵⁾. En la polimerización en solución, se obtienen productos que presentan la misma cantidad del TMI al inicialmente adicionado. En emulsión se podría asumir que la descomposición del grupo isocianato ocurriría al estar en contacto con el agua. Sin embargo, en ausencia de un catalizador específico para la reacción de hidrólisis del isocianato, la polimerización se puede llevar a cabo sin tener pérdidas de grupo isocianato por hidrólisis, siempre y cuando se efectuó a temperatura ambiente o muy cercana a ella (utilizando iniciadores redox). Si el látex se utiliza inmediatamente después de haber polimerizado (1 ó 2 días), la concentración del grupo isocianato no presentará un cambio significativo, pero sí el látex es almacenado, se observarán pérdidas pequeñas de este grupo con

el paso del tiempo⁽³⁴⁾.

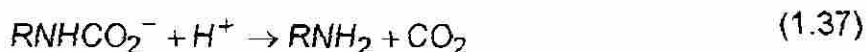
Cuando el grupo isocianato del TMI reacciona con compuestos que presentan hidrógenos activos tales como dioles, polioles poliméricos o poliaminas, origina derivados con insaturaciones terminales⁽³⁴⁾. El grupo isocianato también reacciona con una gran variedad de grupos funcionales tales como aminas primarias, aminas aromáticas primarias, alcoholes primarios, agua, ureas, alcoholes secundarios, alcoholes terciarios, fenoles, uretanos, ácidos carboxílicos y amidas⁽³⁵⁾.

El grupo isocianato del TMI o de sus copolímeros vinílicos, generalmente experimenta las reacciones características de los grupos isocianatos. Como el grupo isocianato es alifático, la velocidad de reacción con compuestos que presentan hidrógenos activos es menor que la del diisocianato de tolueno (TDI) o la del metileno-bis(fenil isocianato) (MDI). Los grupos metilo también imparten una retardación adicional debido al efecto estérico⁽³⁴⁾.

Los grupos isocianato son susceptibles a hidrolizarse al estar en contacto con el agua⁽³⁶⁾, mediante una reacción que ocurre en dos etapas:



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Dependiendo de las condiciones, la amina primaria puede reaccionar con otro grupo isocianato para formar una urea sustituida, reacción conocida como aminólisis:



Castro et al.⁽³⁶⁾ estudiaron las reacciones 1.36 y 1.37 a condiciones

relativamente bajas de pH para así retardar la reacción 1.38 por la protonación de la amina. Ellos utilizaron los isocianatos de metilo y de fenilo, encontrando que en medio ácido la hidrólisis en este último era mucho menor. Lo anterior se explica porque el par de electrones de no enlace del nitrógeno que forma parte del grupo isocianato, se deslocaliza hacia el anillo aromático haciéndolo más estable, es decir menos reactivo al ataque electrofílico (H_3O^+).

El isocianato de fenilo en medio acuoso se expuso a diferentes buffers básicos formados por aminas primarias y secundarias, observándose una gran sensibilidad de dicha molécula hacia estas especies, debido al ataque nucleofílico que originan en el carbonilo del grupo isocianato. En este caso, no se observó la hidrólisis del grupo isocianato debido a que solamente se presentó la reacción 1.38.

Al investigar la hidrólisis del isocianato de metilo en medio ácido, con la adición por separado de buffers de fosfato y de sulfato, se observó una disminución en el contenido de grupos isocianato a medida que se incrementó la concentración del buffer. Dicho comportamiento fue debido a la reacción de los grupos fosfato y sulfato con los grupos isocianato, además de presentarse la ya mencionada hidrólisis ácida.

Por último, se estudió la hidrólisis del isocianato de metilo sin adicionar algún ácido o buffer al medio acuoso, encontrando que dicha reacción se presenta debido a que se involucran dos moléculas de agua, una actuando como nucleófilo y la otra como una base.

Otro investigador que también mostró interés por estudiar la hidrólisis del grupo isocianato en medio acuoso fue Mader⁽³⁷⁾, quien trabajó con el isocianato de *p*-dimetilaminofenilo, observando el mismo efecto con los buffers de fosfato y de sulfato en medio ácido. Sin embargo, al utilizar un buffer de acetato encontró que la hidrólisis no se presentaba. Para explicar lo anterior, asume que el ácido

acético que forma parte del buffer origina un aducto con el grupo isocianato, el cual se mantiene en equilibrio. Como el aducto es básico, es atacado por el electrófilo (H_3O^+) que existe en la solución, ocasionando su disociación y evitando que dicho ataque ocurra en los grupos isocianato.

1.7.2. Polimerización del TMI

La polimerización en emulsión de este monómero ha sido objeto de estudio de varias investigaciones. Se han realizado estudios cinéticos sobre la terpolimerización del St y BuA con TMI, variando la concentración de este último y de surfactante, además de estudiar la estabilidad que presenta el grupo isocianato durante la polimerización y durante su almacenamiento. También se han determinado las propiedades tensiles de las películas entrecruzadas.

Los látices se prepararon en polimerización en emulsión por lotes, en semicontinuo y utilizando semilla, con la finalidad de controlar la localización del TMI en las partículas. Las polimerizaciones se efectuaron a $40^\circ C$ para evitar la hidrólisis de los grupos isocianato, utilizando como iniciadores sistemas redox formados por persulfato de amonio o de potasio (oxidante) y metabisulfito de potasio (reductor). Como surfactantes se utilizaron el lauril sulfato de sodio (SDS) y el dihexil sulfosuccinato de sodio (MA-80). También se utilizó el $NaHCO_3$ para realizar algunas modificaciones de pH en los látices finales.

Entre los principales resultados se observó que al incrementar la concentración de TMI, disminuyeron el tamaño de partícula y la cinética de polimerización^(3,38). El incremento del TMI (monómero hidrofóbo) ocasionó una disminución en la longitud de los radicales oligoméricos solubles en el agua y, como consecuencia, la formación de un mayor número de partículas de menor tamaño⁽³⁾. La velocidad de polimerización fue disminuida a consecuencia de las barreras estéricas que el TMI presenta en su estructura, con lo cual se afectó en forma directa la velocidad de propagación global^(3,38).

También se observó que al incrementar la concentración de surfactante, se formó un mayor número de partículas de menor tamaño, ocasionando un aumento en la velocidad de polimerización⁽³⁾. Dicho comportamiento se explica por la existencia de una mayor cantidad de sitios activos donde pudo llevarse a cabo la polimerización.

Con respecto a la hidrólisis del TMI durante la polimerización, se observó que cuando el diámetro de partícula fue menor, debido a una mayor concentración de surfactante, de iniciador o de TMI, se incrementó el área interfacial de las partículas, aumentando la probabilidad de que los grupos isocianato del TMI estuvieran cerca del agua y ocurriera la reacción de hidrólisis⁽⁵⁾.

Con la finalidad de evitar dicha hidrólisis durante el almacenamiento de los látices, se les modificó el pH mediante la adición de bicarbonato de sodio. Sin embargo, se observó poco efecto sobre la estabilidad del TMI ya que la hidrólisis continuó presentándose⁽⁵⁾.

Mediante el uso de FTIR, utilizando la técnica de reflectancia total atenuada⁽⁴⁾, ATR, se estudió la hidrólisis de los grupos isocianato del TMI durante la formación de la película en látices con partículas de estructura núcleo-coraza, donde el TMI se encontraba preferentemente en la coraza. Se encontró que al disminuir el espesor de esta última, el TMI se hidrolizaba con mayor facilidad debido a que se encontraba más expuesto al contacto con el agua.

Otros estudios mostraron que al incrementar la concentración de TMI en los látices, las películas tuvieron un mayor grado de entrecruzamiento y resistencia a la tensión, mientras que la resistencia a la fractura y la dureza disminuyeron⁽⁶⁾. Con base en lo anterior, se recomendó un 2% de TMI con respecto a la mezcla total de monómeros, como la concentración más adecuada para mejorar significativamente las propiedades tensiles en las películas.

2.- OBJETIVO

Obtener látices de P(VAc-BuA) funcionalizados con TMI que sean estables durante la polimerización y durante su almacenamiento.

Metas:

1. Determinar las condiciones de reacción que se utilizarán para llevar a cabo las polimerizaciones: nivel de agitación, concentración de iniciador, concentración de monómero(s) y concentración de surfactante.
2. Estudiar cuatro efectos: tipo y número de monómeros utilizados, temperatura, presencia y ausencia de NaHCO_3 al inicio de la polimerización y concentración de surfactante.

HIPÓTESIS DE TRABAJO

1. Es factible la preparación de látices estables de P(VAc-BuA) funcionalizados con TMI.
2. Mediante la adición de NaHCO_3 al inicio de la polimerización y al látex final es posible inhibir la hidrólisis de los grupos isocianato del TMI.

3.- METODOLOGÍA

Con la finalidad de obtener, mediante polimerización en emulsión por lotes, látices de poli(acetato de vinilo-acrilato de butilo-isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo), P(VAc-BuA-TMI), estables durante la polimerización y durante su almacenamiento, se llevó a cabo el siguiente trabajo experimental. Primero se realizaron pruebas de homopolimerización del VAc, después de copolimerización de VAc con BuA en una relación de 75/25 (p/p) y por último de terpolimerización de VAc con BuA y TMI en una relación de 73/25/2 (p/p/p), donde el contenido de monómero en la mezcla inicial de reacción fue del 20% en peso. Se trabajó a 40°C con el fin de evitar la hidrólisis de los grupos isocianato del TMI durante la polimerización. El iniciador utilizado fue de tipo redox, compuesto por persulfato de potasio (oxidante) y el metabisulfito de potasio (reductor) en una relación de 1/1 (p/p). El surfactante, de tipo aniónico, fue el A-103.

El propósito de preparar primero los látices de homopolímero y copolímero fue el de realizar un estudio comparativo con el látex de terpolímero y determinar el efecto del TMI sobre la velocidad de polimerización global y la estabilidad del látex durante el tiempo de reacción y durante su almacenamiento. Además, a los látices obtenidos se les modificó el pH para estudiar su efecto sobre la estabilidad de los grupos isocianato y el diámetro de partícula, durante su almacenamiento a temperatura ambiente.

Por otra parte, en las terpolimerizaciones se varió la concentración de surfactante, la temperatura y el pH en el medio de reacción, para estudiar su efecto sobre la hidrólisis de los grupos isocianato del TMI y el diámetro de partícula durante y después de la polimerización.

4.- SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y materiales

El acetato de vinilo (VAc) y el acrilato de butilo (BuA), ambos de Aldrich, fueron secados durante 12 horas con cloruro de calcio antes de ser destilados a presión reducida a una temperatura de 32 y 60°C, respectivamente. Ya destilados, se almacenaron protegidos de la luz a una temperatura de aproximadamente 14°C. Se utilizó el ácido clorhídrico (HCl) de J.T. Baker al 37.6% de pureza y el carbonato de sodio (Na_2CO_3) de Merck al 99.5%. El isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI) al 96%, el persulfato de potasio (KPS) al 99.9%, el metabisulfito de potasio al 98%, el bicarbonato de sodio (NaHCO_3) al 99%, el tolueno anhidro al 99.8%, el cloroformo anhidro al 99%, el isopropanol anhidro al 99.5% y la dibutilamina al 98% , todos de Aldrich, fueron usados sin purificación adicional. El surfactante de tipo aniónico, nonilfenol etoxilado medio éster de la sal disódica del ácido sulfosuccínico (A-103) de Cytec, en una solución acuosa al 34% en peso, también se utilizó tal y como se recibió. El agua fue destilada y posteriormente desionizada al pasarse por dos columnas de intercambio iónico Cole-Parmer. El Argón grado

UAP fue de Infra.

4.2. Equipos

Las reacciones de polimerización se realizaron en un reactor de vidrio enchaquetado de 100 mL de cuatro bocas, provisto de una válvula de aguja en la parte inferior para la toma de muestras. En las bocas del reactor se acopló un condensador de vidrio provisto de un sistema de enfriamiento, un agitador mecánico, una manguera que burbujeaba nitrógeno al medio de reacción para evitar la entrada de oxígeno al sistema y un septum por donde se adicionó el monómero(s) con la ayuda de una jeringa. La chaqueta del reactor se conectó a un baño de circulación de temperatura constante para controlar la temperatura

de reacción (ver Figura 5).

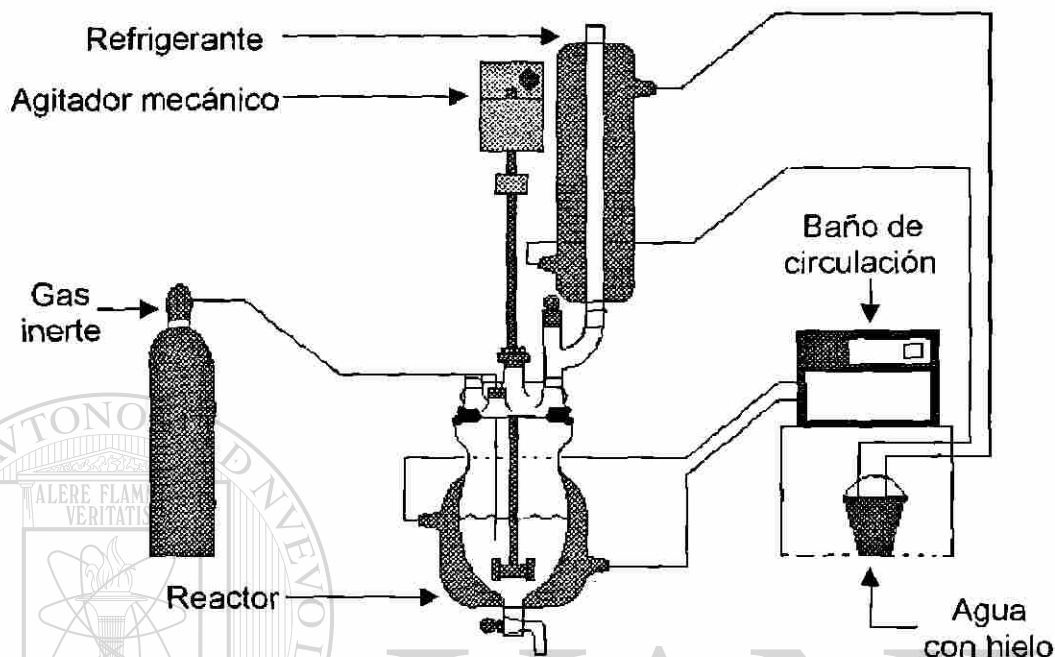


Figura 5. Diagrama esquemático del sistema de reacción utilizado para realizar las polimerizaciones.

El diámetro de partícula de los látices, D_p , se determinó en un dispersor de luz Malvern 4700 modelo 2213 equipado con un láser de argón. La conversión de las polimerizaciones se realizó en forma gravimétrica, utilizando un liofilizador marca Labconco modelo 77520 para eliminar el agua y el monómero residual de las muestras. Para la determinación del contenido de TMI por titulación, se utilizó un potenciómetro Orion modelo 720A provisto de un electrodo y un termopar. La determinación del contenido de TMI por espectroscopia de IR se realizó en un equipo Nicolet FT magna 550, el cual operó en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Para la determinación de la T_g del polímero se utilizó un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments modelo 9105. Para tomar el peso de todos los reactivos se utilizó una balanza analítica Mettler Toledo modelo AB204.

4.3. Métodos

4.3.1. Polimerización

Para efectuar las reacciones de polimerización fue necesario realizar una serie de pasos de forma independiente como se describe a continuación:

Se preparó la solución micelar, pesando el surfactante y el agua desionizada en un matraz Erlenmeyer de 250 mL tapado con un septum, después se agitó suavemente hasta disolver el surfactante y se cargó al reactor. El peso del matraz y el septum se tomó antes de preparar la solución micelar y después de cargarla al reactor para conocer por diferencia en pesos, la cantidad exacta que se adicionó. Se inició la agitación de la solución a 420 rpm aprox., que fue la utilizada durante las polimerizaciones, burbujeando con nitrógeno durante 30 minutos. Desde que se cargó la solución micelar al reactor, se conectó la chaqueta del mismo al baño de circulación, para que al inicio de la reacción el sistema se encontrara a la temperatura de polimerización seleccionada (40 ó 60°C).

En un matraz bola de 50 mL con septum, de peso conocido, se pesó el monómero o la mezcla de monómeros. Con una jeringa de peso conocido, se agregó el monómero al reactor. La agitación y el burbujeo con nitrógeno de la mezcla continuó durante 15 minutos. Pasado este tiempo, se adicionó una solución acuosa de metabisulfito de potasio y 15 minutos después, se inició la reacción con la adición de una solución acuosa de persulfato de potasio.

Para realizar la toma de muestras durante la reacción, se taró un vial de 10 mL junto con un tapón de lana de vidrio y 0.5 g de una solución acuosa de hidroquinona al 0.4% en peso. Posteriormente, se quitó la lana de vidrio, se tomó la muestra y se volvió a tapar el vial. Finalmente, se tomó el peso del vial con la muestra para conocer el peso exacto de ésta.

Las muestras se congelaron en hielo seco y se llevaron al liofilizador por un período mínimo de 16 horas a un vacío igual o inferior a 133×10^{-3} milibares, para eliminar por sublimación el agua y el monómero residual. Transcurrido este tiempo, se tomó el peso de las muestras y se calculó la conversión de monómero a polímero utilizando las siguientes ecuaciones:

$$D = C - A \quad (4.1)$$

$$E = D - B \quad (4.2)$$

$$G = (E \div F) \times 100 \quad (4.3)$$

donde:

A = peso de (vial + lana), g

B = peso de (surfactante + iniciador + hidroquinona), g

C = peso de (vial + lana + polímero + surfactante + iniciador + hidroquinona), g

D = peso de (polímero + surfactante + iniciador + hidroquinona), g

E = peso de polímero, g

F = peso de monómero (s) correspondiente a la muestra al inicio de la reacción, g

G = conversión, %

4.3.2. Determinación del tamaño y número de partículas

Las mediciones de los diámetros de partícula, D_p , de los látices, se realizaron mediante dispersión cuasielástica de luz (QLS). Las determinaciones se realizaron a 25°C , en un dispersor equipado con un láser de argón con una potencia de 15 mW y una longitud de onda de 488 nm. En una celda de vidrio de 2 mL se adicionaron una o dos gotas del látex y aprox. 1.5 mL de agua desionizada. La celda se cerró con un tapón de plástico y se agitó suavemente con la finalidad de homogeneizar la mezcla antes de realizar la medición.

Por otra parte, para estimar el número de partículas (N) se utilizó la siguiente ecuación⁽²²⁾:

$$N = \frac{6M_0x}{\pi\rho_p D_v^3} \quad (4.4)$$

donde M_0 es la concentración total inicial de monómero(s), x es la conversión, ρ_p la densidad promedio del polímero y D_v el diámetro promedio en volumen.

Como es común en estos cálculos, la densidad del copolímero o terpolímero se estima promediando las densidades de los polímeros puros ponderados con la fracción peso de cada polímero. Para el caso del terpolímero VAc-BuA-TMI se desprecia la contribución del TMI en la densidad debido a que su fracción peso es muy baja (2%) comparada con los otros dos. Los valores de las densidades utilizadas en estos cálculos fueron de 1.09 g/cc para el PVAc y 1.19 g/cc para el PBuA⁽²⁾, ambos a 25 °C.

El equipo de dispersión de luz dinámica proporciona el promedio z del diámetro (D_p). Para convertir D_p a D_v se utiliza la relación empírica⁽²²⁾ $D_v = C_r D_p$, donde C_r es el factor de conversión que es igual a 0.90.

4.3.3. Determinación del contenido de isocianato en los látices por titulación potenciométrica

El contenido de TMI en las muestras de látex tomadas durante la reacción y al final de la misma se determinó por titulación de los grupos isocianato según la norma ASTM D2572-87. Las muestras se liofilizaron para eliminar el agua y el monómero residual. Posteriormente, se pesaron aprox. 0.5 g de polímero y con ayuda de unas tijeras se cortó en trozos pequeños que se pasaron a un matraz Erlenmeyer de 250 mL. A cada matraz se le añadió un agitador magnético y 80 mL de tolueno anhidro para después taparlos con papel aluminio.

Los matraces se colocaron sobre una parrilla de agitación magnética durante un

período de 3 a 5 horas, hasta que la muestra de polímero se disolvió totalmente. A cada solución de polímero en tolueno se le adicionaron 7 mL de una solución de dibutilamina en tolueno 0.5 N y se continuó la agitación durante 3 min. Transcurrido este tiempo, se les añadió 80 mL de isopropanol y tres gotas de indicador azul de bromofenol al 0.1%, agitando durante 2 min mas. Después de esto, las muestras quedaron listas para su titulación con una solución valorada de HCl en agua de aprox. 0.02 N, de la cual se explicará más adelante su preparación.

Una vez colocada la solución titulante en la bureta, el matraz con la muestra se colocó en el sistema de titulación formado por una parrilla de agitación magnética y un pHmetro con dos electrodos, uno de ellos registraba la temperatura y el otro las variaciones del pH en el medio de titulación. La titulación potenciométrica se realizó hasta llegar a un pH de 4.45 a 4.55. El uso del indicador fue solamente para predecir que el punto de equivalencia estaba próximo en llegar, pues el color de la solución empezaba a cambiar de azul marino (medio básico) a amarillo claro (medio ácido). Para conocer el porcentaje de TMI presente en el polímero fue necesario preparar y titular un blanco, que incluyó todo lo mencionado anteriormente a excepción de la adición de la muestra. La ecuación utilizada para realizar el cálculo del porcentaje de TMI fue la siguiente:

$$\% \text{ de TMI} = \frac{[(B - V) \times N \times 0.2013]}{W} \times 100 \quad (4.5)$$

donde:

B = HCl consumidos en el blanco, mL

V = HCl consumidos en la muestra, mL

N = normalidad del HCl, Eq/L

0.2013 = miliequivalentes en peso del TMI

W = peso de la muestra, g

4.3.4. Preparación de la solución valorada de ácido clorhídrico al 0.02 N

En un matraz de aforación de 1 L, al que se le agregaron primero 50 mL de agua, se transfirieron aprox. 2 g de HCl, utilizando para esto una pipeta de vidrio. Finalmente, se aforó con agua mezclándose los dos componentes de la solución.

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL, se pesaron ≈ 2 g de Na_2CO_3 . El matraz se colocó en una estufa de calentamiento durante 1 hora a 200°C y posteriormente se pasó a un desecador para su enfriamiento. Se pesaron tres muestras de aprox. 0.04 g Na_2CO_3 seco y cada una se pasó a un matraz Erlenmeyer de 250 mL. A las muestras se les agregaron 50 mL de agua destilada, agitando suavemente hasta disolver el Na_2CO_3 y por último, se les añadieron dos gotas de una solución indicadora de violeta de metilo (0.1% de la sal sódica en agua).

Se llenó una bureta de 50 mL con la solución de HCl por valorar y se tituló cada una de las soluciones de Na_2CO_3 . La titulación se dio por terminada cuando el indicador cambió de un color verde (forma básica) a un color morado (forma ácida)³⁹. Con el propósito de eliminar el CO_2 soluble en el agua, el cual se originó al neutralizar el ion CO_3^{2-} (formación de H_2CO_3 que es inestable y se libera CO_2), las muestras se hirvieron suavemente con agitación, durante al menos 5 minutos. El color debería permanecer morado, y en caso de no ser así, la solución se enfriaba a temperatura ambiente y se volvía a titular. Este procedimiento se repitió las veces que fuera necesario hasta que el color de la solución permaneciera morado, aún después de hervirla.

Para determinar la normalidad de cada una de las soluciones de Na_2CO_3 se utilizó la siguiente fórmula:

$$N = \frac{P_1}{(PE)(V)} \quad (4.6)$$

donde:

N = normalidad, Eq/L

P_1 = peso del Na_2CO_3 , g

PE = peso equivalente del Na_2CO_3 , g/Eq

V = volumen de solución, L

Una vez conocido el volumen de la solución de HCl consumido en cada titulación y la normalidad de cada una de las soluciones tituladas, se calculó la normalidad de la solución de HCl utilizando la siguiente ecuación:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (4.7)$$

donde:

C_1 = normalidad de la muestra, Eq/L

V_1 = volumen de la muestra, mL

C_2 = normalidad de HCl, Eq/L

V_2 = HCl utilizado para la determinación, mL

Realizando un despeje sencillo de la ecuación anterior, para poder determinar C_2 , se obtuvo la siguiente ecuación:

$$C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2} \quad (4.8)$$

Se calcularon tres valores de normalidad de la solución de HCl, uno para cada muestra. De estos se obtuvo un promedio, mismo que posteriormente sería utilizado al realizar la determinación del contenido de isocianato en las muestras de polímero.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en la titulación y la normalidad de cada una de las soluciones acuosas de Na_2CO_3 tituladas, mismos

que se utilizaron para determinar la normalidad de la solución acuosa de HCl.

Tabla 1. Concentración de HCl determinada por titulación en la valoración de la solución acuosa de HCl 0.02 N.

Matraz	Na ₂ CO ₃ (g)	Normalidad de la Solución de Na ₂ CO ₃ Eq/L	Solución de HCl Gastada (mL)	Normalidad de la solución de HCl Eq/L
1	0.0395	0.0149	37.75	0.0197
2	0.0401	0.0151	38.47	0.0197
3	0.0392	0.0148	37.85	0.0195

4.3.5. Validación del método de titulación

Para validar el método de determinación de contenido de TMI por titulación potenciométrica, se realizó una serie de titulaciones a soluciones de TMI en tolueno anhidro a diferentes concentraciones conocidas. El procedimiento para preparar las muestras de TMI fue similar al descrito anteriormente para las muestras de polímero. Una vez que las soluciones quedaron listas, se titularon con la solución de HCl valorada. También en este caso fue necesario preparar un blanco. La ecuación utilizada para realizar el cálculo en gramos de TMI titulado fue la siguiente:

$$g \text{ de TMI} = (B - V) \times N \times 0.2013 \quad (4.9)$$

donde:

B = HCl consumidos en el blanco, mL

V = HCl consumidos en la muestra, mL

N = normalidad del HCl, Eq/L

0.2013 = miliequivalentes en peso del TMI

Los resultados obtenidos de la titulación de soluciones de TMI en tolueno, para

la validación del método se presentan en Tabla 2.

Tabla 2. Determinación por titulación del contenido de TMI disuelto en tolueno anhidro durante la validación del método.

Prueba	1	2	3	4	5	6
TMI adicionado (g)	0	0.0031	0.0044	0.0053	0.0065	0.0068
V _{HCl} (mL)	15.225	14.40	14.10	13.90	13.65	13.54
TMI titulado (g)	0.0000	0.0034	0.0046	0.0054	0.00647	0.0069
% de desviación	0.00	9.40	5.25	1.89	-0.46	1.47

Se puede observar que la desviación entre el contenido de TMI determinado por titulación y el peso real de TMI en la muestra, cuando éste último fue superior a 0.005 g, estuvo entre $\pm 2\%$, lo cual indica que el método puede considerarse como confiable, al trabajar con concentraciones de TMI dentro del intervalo señalado. En concentraciones inferiores como en el caso de las muestras 2 y 3, el error en la determinación podría ser considerable de acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 3.

4.3.6. Determinación del contenido de isocianato en los látex por espectroscopia de infrarrojo

En los casos donde se hicieron modificaciones al pH de los látex mediante la adición de NaHCO_3 , no fue posible realizar la determinación del contenido de TMI por titulación. Para estos casos se recurrió al análisis de las muestras por espectroscopia de IR, donde se tomó como referencia la banda de absorbancia que registró el grupo isocianato en 2258 cm^{-1} . Para esto, fue necesario realizar una curva de calibración utilizando muestras de polímero con una concentración de TMI previamente determinada por titulación, como se describe a continuación.

Cada muestra se pesó y se cortó en trozos pequeños con ayuda de unas tijeras

y se pasó a un matraz de aforación de 10 mL, aforando con cloroformo anhidro. Las muestras tardaron de 1 ó 2 días en disolverse, después de lo cual, se procedió a realizar la determinación del contenido de grupos isocianato en cada una de ellas, utilizando una celda para líquidos de 0.22 mm de espesor, formada por dos ventanas de BaF₂. Cada determinación de la muestra se hizo cuatro veces y se calculó un promedio de la absorbancia registrada en 2258 cm⁻¹. Antes de realizar las determinaciones en las muestras, se llenó la celda con cloroformo anhidro y se registró la absorbancia en 2258 cm⁻¹. También en este caso se tomaron cuatro mediciones con el propósito de obtener un promedio y restarlo al valor promedio obtenido de las muestras. En todas las determinaciones se restó el background proporcionado por el equipo.

Los contenidos de grupo isocianato de las muestras determinados por la técnica de titulación y la absorbancia registrada por el grupo isocianato por espectroscopia de IR, se presentan en la Tabla 3. Estos datos se utilizaron para formar la curva de calibración que se presenta en la Figura 6.

Tabla 3. Absorbancia del TMI determinada a muestras de polímero con un contenido de TMI cuantificado previamente por titulación.

Muestra	Polímero (g)	TMI en polímero (g)	Absorbancia del isocianato
1	0.3500	0.01561	0.17875
2	0.3000	0.01311	0.15525
3	0.2500	0.01069	0.12900
4	0.2000	0.00867	0.10100
5	0.1500	0.00666	0.07445
6	0.1000	0.00415	0.05075

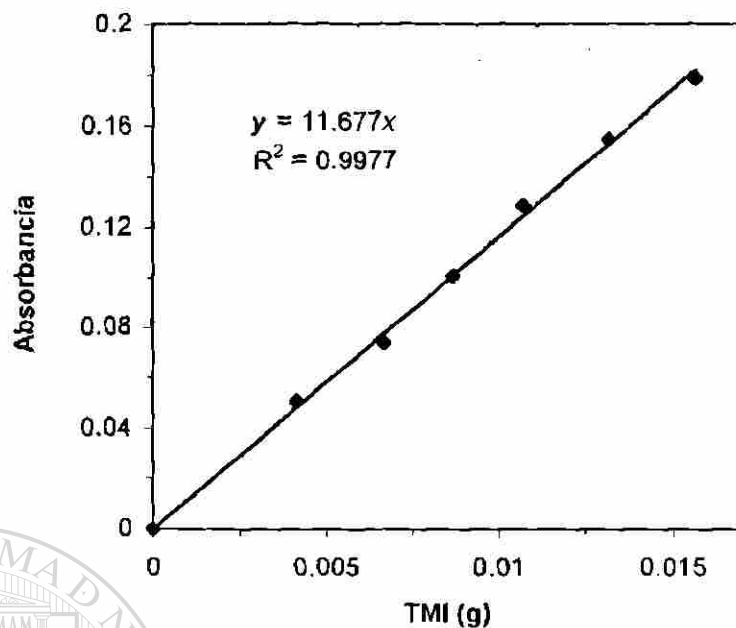


Figura 6. Curva de calibración para relacionar la absorbancia del grupo isocianato en muestras de polímero conteniendo diferentes concentraciones de TMI, determinadas previamente por titulación.

Para realizar las determinaciones de absorbancia de cada uno de los polímeros procedentes de los látices, se utilizó el mismo procedimiento descrito anteriormente. Una vez obtenido el valor de absorbancia, se sustituyó por "y" en la ecuación obtenida de la curva de calibración y se despejó "x", como se presenta a continuación:

$$x = \frac{y}{11.677} \quad (4.10)$$

donde:

x = contenido de TMI en la muestra de polímero, g

y = absorbancia

11.677 = valor de la pendiente

Conociendo el valor de "x" se determinó el porcentaje de TMI en la muestra de polímero, aplicando la siguiente ecuación:

147951

$$\% \text{ de TMI en polímero} = \frac{x}{z} \times 100 \quad (4.11)$$

donde:

x = contenido de TMI en la muestra de polímero, g

z = muestra de polímero utilizada, g

Para determinar la conversión individual de TMI durante la terpolimerización en % peso, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{conv. de TMI (\% peso)} = \frac{H \times I}{J} \quad (4.12)$$

donde:

H = cantidad de TMI en la muestra de polímero, %

I = cantidad de polímero formado al momento de tomar la muestra, g

J = cantidad de TMI al inicio de la reacción, g

Por último, para determinar el porcentaje de TMI remanente en el polímero también se utilizó la ecuación 4.12. En este caso, el valor de " I " que utilizó fue la cantidad de polímero formada al final de la polimerización.

4.3.7. Formulaciones

En la Tabla 4 se presentan las formulaciones empleadas en las polimerizaciones. En las tres primeras se varió la composición de la mezcla de monómeros. En las pruebas 4 y 5 se varió la concentración de surfactante y la temperatura con respecto a la prueba 3, respectivamente. Por último, en la prueba 6 se polimerizó igual que en la 5, pero con la adición de bicarbonato de sodio al inicio de la polimerización.

Tabla 4. Formulaciones que se utilizaron en las polimerizaciones.

Componentes	Prueba					
	1	2	3	4	5	6
Acetato de vinilo (g)	16	12	11.68	11.68	11.68	11.68
Acrilato de butilo (g)	---	4	4	4	4	4
TMI (g)	---	---	0.32	0.32	0.32	0.32
Surfactante A-103 (g)	0.025	0.025	0.025	0.25	0.025	0.025
Persulfato de potasio (g)	0.0835	0.0835	0.0835	0.0835	0.0835	0.0835
Metabisulfito de potasio (g)	0.0852	0.0852	0.0852	0.0852	0.0852	0.0852
Agua desionizada (g)	63.80	63.80	63.80	63.80	63.80	63.80
Bicarbonato de sodio (g)	---	---	---	---	---	0.0415

Nota: En las pruebas 1, 2, 3 y 4 la temperatura de polimerización fue de 40°C y en la 5 y 6 fue de 60°C.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de cada uno de los cuatro efectos estudiados, incluyendo en cada uno de ellos, su análisis y discusión correspondiente. Primero se presenta el efecto del tipo y número de monómeros utilizados sobre la velocidad de polimerización, diámetro de partícula final y estabilidad coloidal de los látices durante su almacenamiento. En este caso, las polimerizaciones se realizaron a 40°C con 0.155 mM de surfactante (por abajo de CMC). Después, utilizando la misma concentración de surfactante, se muestra el efecto de la temperatura sobre la velocidad de polimerización, hidrólisis de los grupos isocianato del TMI y diámetro de partícula durante la polimerización, así como hidrólisis de dichos grupos y estabilidad coloidal de los látices durante su almacenamiento. Posteriormente, se expone el efecto de la presencia y ausencia de NaHCO₃ en la polimerización realizadas a 60°C con 0.155 mM de surfactante. Finalmente, se presenta el efecto de la concentración del surfactante en las polimerizaciones efectuadas a una temperatura de 40°C. Los estudios realizados a estos dos últimos efectos, son los mismos que se mencionaron en el efecto de la temperatura de reacción.

Es importante manifestar que en todas las polimerizaciones sin importar el efecto estudiado, la mezcla de reacción pasó de un aspecto translúcido a bajas conversiones a un aspecto lechoso a altas conversiones. Asimismo, en todos los casos, los látices se mantuvieron estables hasta el final de la polimerización.

Las reacciones de entrecruzamiento que se mencionan en este capítulo se efectúan dentro de las partículas (intrapartícula) y/o entre la superficie de las mismas (interpartícula). El entrecruzamiento interpartícula puede ocurrir en los instantes previos a la fusión de dos partículas que se unieron por coagulación. En cambio, si no existe coagulación, entonces no hay otra posibilidad más que el entrecruzamiento de manera intrapartícula.

A continuación se da inicio al análisis y discusión de cada uno de los efectos.

5.1. Efecto del tipo y número de monómeros utilizados

5.1.1. Velocidad de polimerización

En la Figura 7 se muestran las curvas de conversión vs tiempo para las polimerizaciones en emulsión a 40°C de los sistemas VAc, VAc/BuA (75/25) y VAc/BuA/TMI (73/25/2), utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante. Se puede observar cómo, a pesar de las diferencias en la velocidad de polimerización, la conversión final fue superior al 95 % en los tres casos.

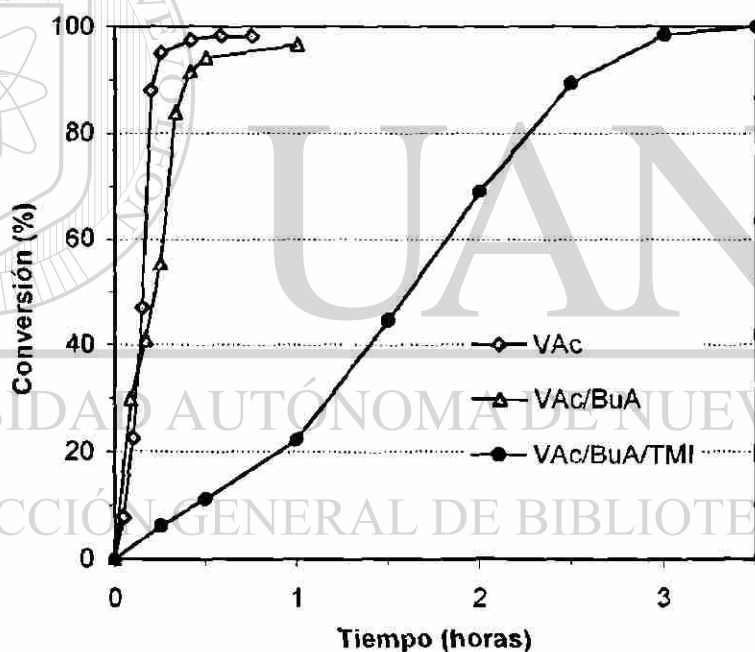


Figura 7. Curvas de conversión vs tiempo para las polimerizaciones en emulsión a 40°C de los sistemas VAc, VAc/BuA (75/25) y VAc/BuA/TMI (73/25/2), utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).

Los resultados de la Figura 7 son similares a los reportados por Kong et al.⁽³⁰⁾ con respecto a la evolución de la conversión global al copolimerizar en emulsión VAc-BuA. Ellos mencionan que el BuA es siempre el que se consume primero y

que el VAc es polimerizado en dos etapas. La primera corresponde a la copolimerización efectiva y se presenta mientras exista BuA por reaccionar. En esta etapa, la velocidad de polimerización es cada vez menor a medida que disminuye el contenido de BuA. La segunda etapa inicia cuando el BuA se consume totalmente y se caracteriza por un marcado incremento en la velocidad de polimerización debido a la homopolimerización del VAc.

Al realizar una comparación entre las curvas de conversión obtenidas al polimerizar VAc y VAc-BuA, se puede observar que en esta última reacción, la velocidad de polimerización fue superior a bajas conversiones (hasta el 30% aprox.) y posteriormente, menor. Para explicar este comportamiento a continuación se analizarán cada uno de los parámetros que definen la velocidad de polimerización (R_p) en la homopolimerización del VAc y del BuA (como se mencionó anteriormente, el BuA se consume preferentemente en la copolimerización VAc-BuA, por lo que como aproximación es razonable considerar que ocurre una homopolimerización de BuA a bajas conversiones).

La R_p está dada por:

$$R_p = \frac{10^3 N \bar{n} k_p [M]}{N_A} \quad (1.30)$$

donde $[M]$ es la concentración molar de monómero en las partículas, \bar{n} es el número promedio de radicales por partícula y N es el número total de partículas.

Se ha reportado⁽²⁹⁾ que al trabajar por arriba de CMC, los valores de k_p y de $[M]$ en la homopolimerización del VAc son superiores a los del BuA por lo que todo indicaría que la R_p en la homopolimerización del VAc sería mayor al del BuA, sin embargo, se observa lo contrario. Es claro que tanto \bar{n} como N están determinando las diferencias en el comportamiento de R_p en ambas polimerizaciones por lo que se enfocará la discusión a estos parámetros. Es

muy conocido que la adsorción de surfactante sobre la superficie de las partículas disminuye a medida que la polaridad del monómero incrementa. En este caso, las polimerizaciones se efectuaron por abajo de la CMC, lo que hace disminuir aún más adsorción del surfactante sobre las partículas de PVAc (existe menos disponibilidad de surfactante por abajo de CMC). Esto ocasiona una menor densidad de carga superficial en las partículas de PVAc que en las de P BuA, dando lugar a una mayor coagulación limitada y por lo tanto originar un menor número de partículas de PVAc con respecto a las partículas de P BuA. Por otra parte, el grado de polimerización crítica (j_{cr}) del BuA es menor que el del VAc, por lo que se esperaría la formación de un mayor número de partículas⁽⁴⁰⁾. Con respecto a \bar{n} , en el caso de VAc la constante de transferencia de cadena a monómero es muy alta y la desorción de radicales también, por lo que \bar{n} sería pequeña⁽⁴¹⁾.

En el caso del terpolímero, la adición del TMI retardó significativamente la cinética de polimerización, efecto que también fue observado por El-Aasser et al. al terpolimerizarlo en emulsión por lotes con MMA y BuA⁽³⁾. Esta retardación la atribuyeron a una disminución en la constante de velocidad de propagación global. El TMI tiene una estructura química similar a la del α -metil-estireno (AMS), del cual se conoce que presenta una velocidad de polimerización ineficiente, debido a la restricción estérica que le imparten los voluminosos grupos metilo y fenilo localizados en el átomo de carbono del doble enlace^(3,38) y a la alta estabilidad por resonancia del radical bencílico terciario. Como resultado de esto, en el caso del AMS es difícil obtener un homopolímero mediante la polimerización radicalica convencional y, en el caso del TMI, no es posible.

Se ha reportado que las relaciones de reactividad entre el TMI y el BuA son de 0.53 y 0.13⁽³⁴⁾ cuando son copolimerizados en solución (tolueno) y de 0.38 y 0.08⁽³⁸⁾ cuando son copolimerizados en masa, ambas determinaciones a una temperatura de 70°C. De acuerdo a estos valores de reactividad se deduce que

el TMI tiene preferencia sobre el BuA para entrar en la cadena polimérica.

Por otra parte, E. Treviño⁽⁴²⁾ ha reportado para la polimerización en masa del sistema VAc-TMI, que no era posible la copolimerización de estos monómeros. Dicho comportamiento lo atribuyó a que los radicales poliméricos terminados en TMI tienen una estabilidad por resonancia muy alta, por lo que no reaccionan con una unidad monomérica de VAc, ya que se formaría un radical menos estable. Por otra parte, los radicales terminados en TMI tampoco reaccionan con otra unidad de TMI debido al impedimento estérico entre las moléculas de este monómero. Utilizando la misma técnica de polimerización, Treviño⁽⁴²⁾ determinó que los valores de reactividad del sistema VAc-BuA-TMI, donde VAc es M_1 , BuA es M_2 y TMI es M_3 , eran los siguientes: $r_{12} = 0.00053$; $r_{13} = 0.03449$; $r_{21} = 223.77090$; $r_{23} = 0.14518$; $r_{31} = 0.00909$ y $r_{32} = 2.06319$. Estos valores indican que en una terpolimerización primero se consumiría el TMI, después el BuA y por último el VAc.

De acuerdo a las reactividades encontradas en el sistema VAc-BuA-TMI y al comportamiento que presentó la velocidad de polimerización global (Figura 7), la cual fue lenta a bajas conversiones y posteriormente más rápida, se podría considerar que en el primer caso ocurrió probablemente la terpolimerización del VAc con el BuA y el TMI (hasta el 20% aprox.) y, que posteriormente, ocurrió la homopolimerización del VAc.

Los polímeros obtenidos fueron analizados por DSC para determinar su T_g . Cada determinación se realizó a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con una atmósfera inerte de nitrógeno de alta pureza de 100 mL/min. En las Figuras 8, 9 y 10 se presentan los termogramas de DSC del homopolímero de VAc, del copolímero de VAc-BuA y del terpolímero de VAc-BuA-TMI, respectivamente. El valor que se encuentra junto a (I) en cada uno de ellos, corresponde a la(s) T_g (s) que presenta(n) cada una de las muestras.

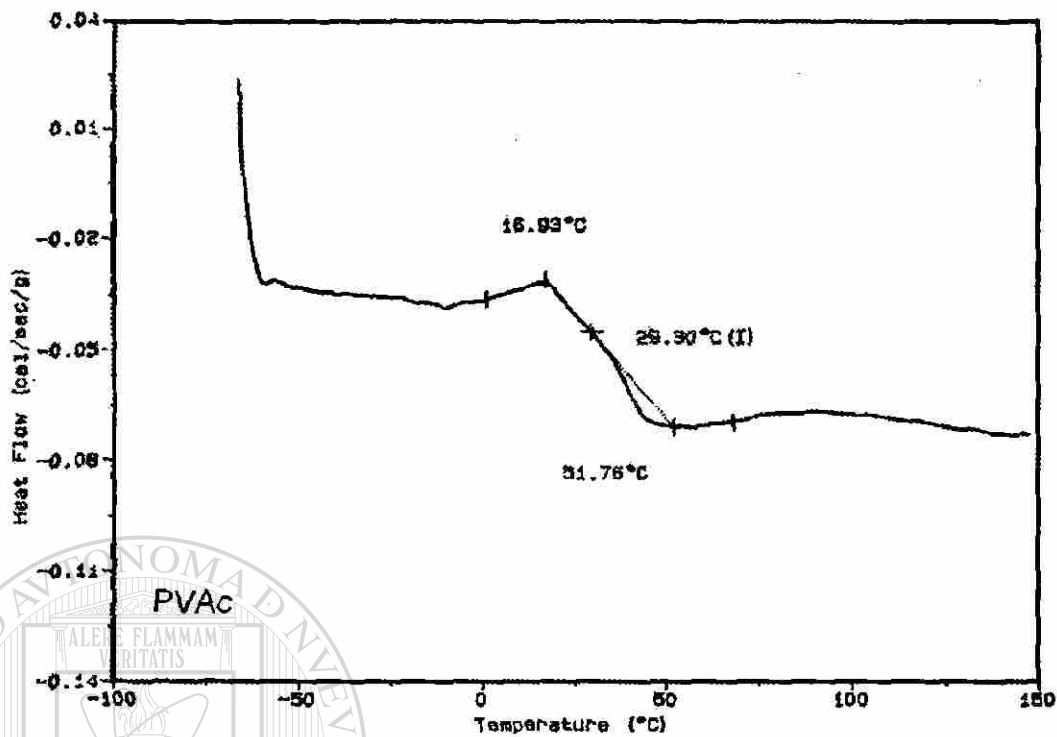


Figura 8. Termograma de DSC del homopolímero de VAc obtenido a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).

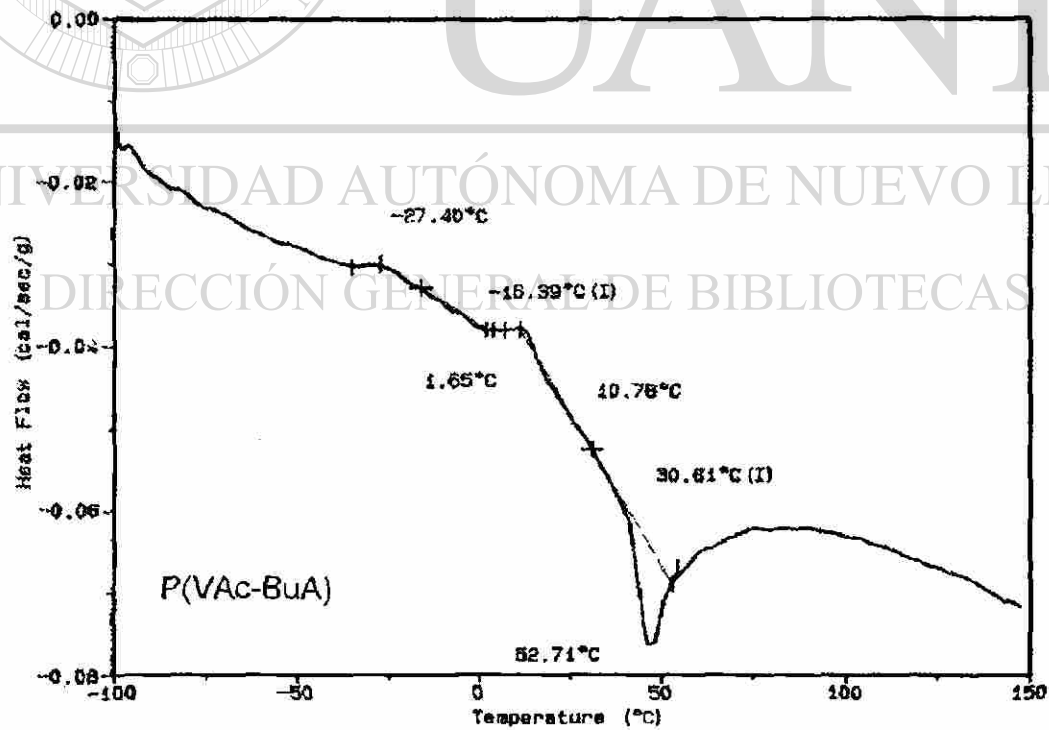


Figura 9. Termograma de DSC del copolímero de VAc-BuA obtenido a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).

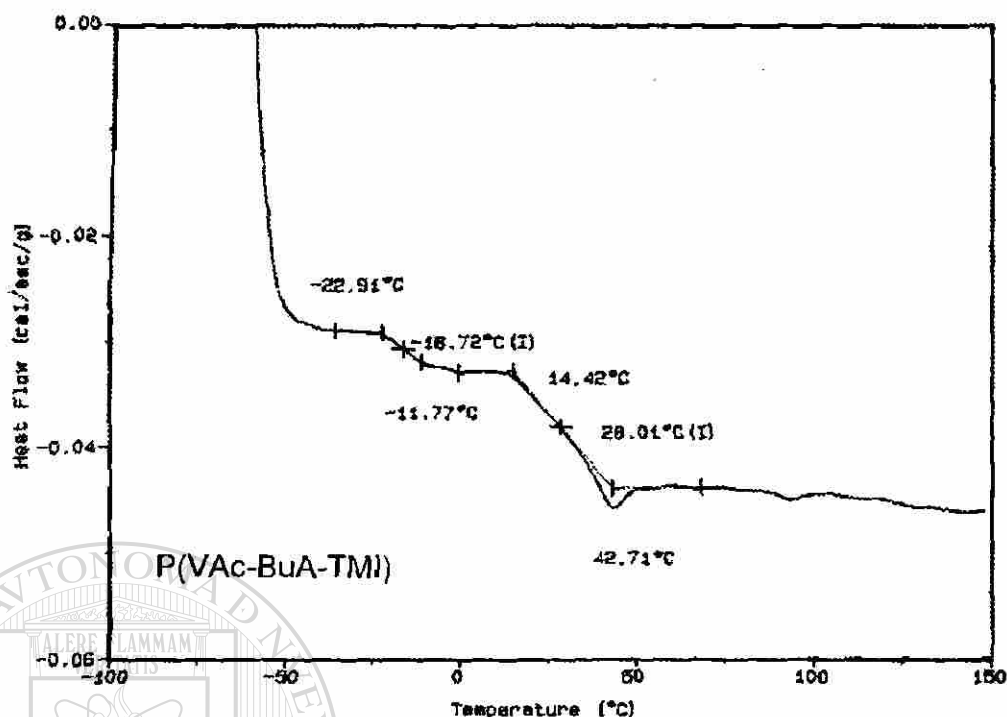


Figura 10. Termograma de DSC del terpolímero de VAc-BuA-TMI obtenido a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).

Se puede observar como el termograma de DSC del homopolímero de VAc mostrado en la Figura 8, presenta un endoterma con un valor de T_g de 29.30°C.

Dicho resultado corresponde al reportado en la literatura para el mencionado homopolímero⁽²⁹⁾. Por otra parte, el termograma de DSC del copolímero de

VAc-BuA presentado en la Figura 9 muestra dos endotermas, la primera de ellas con un valor de T_g de -16.39°C y la otra de 30.61°C. La presencia de dos

T_g 's confirmó la formación de dos polímeros en la etapa de polimerización, correspondiendo la primera al copolímero de VAc-BuA y la siguiente al

homopolímero de VAc. En este caso, la determinación se realizó desde -100°C con la intención de observar si el BuA había homopolimerizado

($T_{g \text{ PBuA}} = -54^\circ\text{C}$)⁽²⁹⁾, lo cual no sucedió. Finalmente, el termograma de DSC presentado en la Figura 10 correspondiente a la muestra de terpolímero

también presentó dos endotermas, la primera con un valor de T_g de -16.72°C y otra de 28.01°C. Este resultado ratificó la formación de dos polímeros, donde el

primero que se formó fue el terpolímero de VAc-BuA-TMI y después el

homopolímero de VAc.

5.1.2. Número y diámetro de partícula al final de la polimerización

En la Figura 11 se muestra el número y diámetro de partícula obtenido al final de la polimerización en emulsión a 40°C de los sistemas VAc, VAc/BuA y VAc/BuA/TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante.

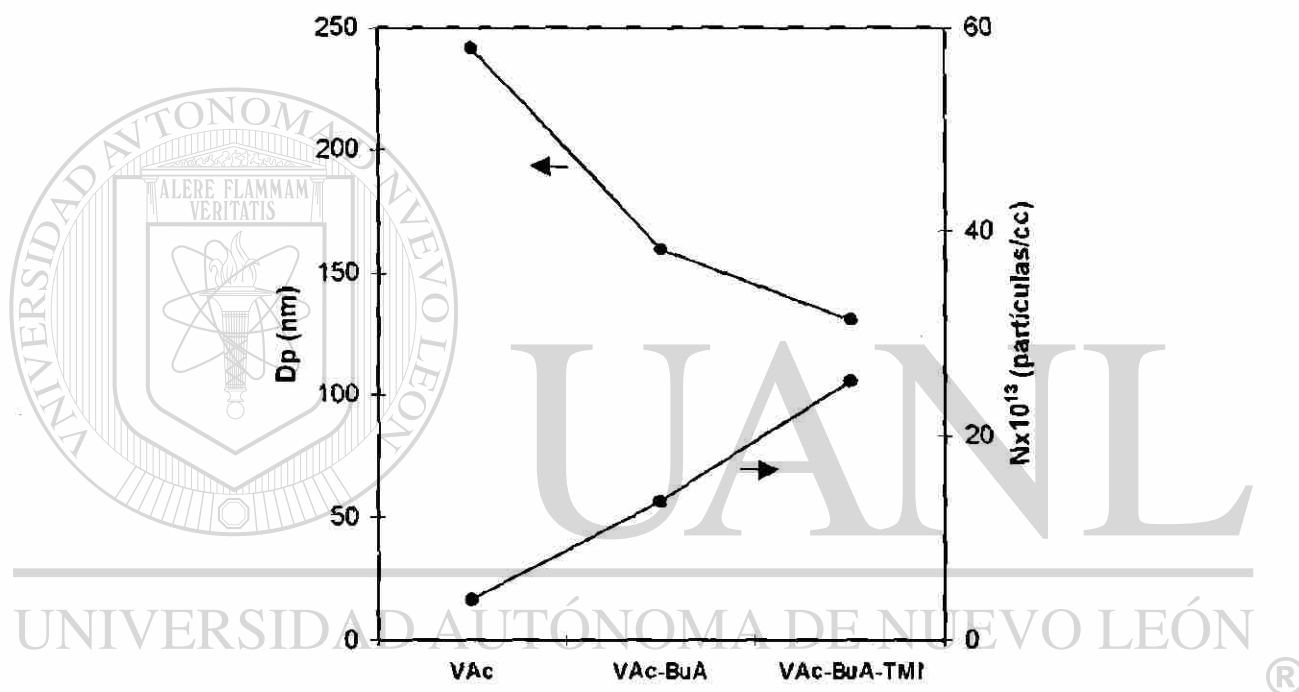


Figura 11. Número y diámetro de partícula obtenidos al final de la polimerización en emulsión a 40°C de los sistemas VAc, VAc/BuA y VAc/BuA/TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).

Para realizar la determinación del número de partículas en cada una de las polimerizaciones, se utilizó la ecuación 4.4 que se encuentra en la sección 4.3.2 del capítulo "Sección Experimental".

Los diámetros de partícula de los látices de PVAc, P(VAc-BuA) y P(VAc-BuA-TMI) obtenidos al final de cada polimerización fueron de 242, 160 y

131 nm, respectivamente. Se puede notar como el diámetro de partícula fue menor a medida que se incrementó la cantidad de monómero más hidrófobo (BuA y TMI) mientras que el número de partículas fue mayor. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Mohammed et al.⁽³⁾ Ellos proponen que al adicionar TMI disminuyendo la concentración del monómero hidrófilo, en el caso de MMA, la longitud de la cadena crítica (j_{cr}) de los radicales oligoméricos solubles en el agua debe ser menor, propiciando su precipitación y en consecuencia, la formación de un mayor número de partículas de polímero de menor tamaño.

Otro factor a tomar en cuenta es la mayor inestabilidad coloidal de las partículas de polímero más hidrófilo que favorece la coagulación limitada de partículas precursoras y, por lo tanto, se obtiene un menor número de partículas de mayor tamaño. En el caso de polímeros hidrófobos, el surfactante se adsorbe mejor⁽⁴³⁾, dando lugar a un sistema coloidalmente más estable.

En nuestro caso, al adicionar el BuA disminuyó la concentración del VAc (monómero más hidrófilo), ocasionando la formación de un mayor número de partículas de menor tamaño, ya sea por la disminución de j_{cr} y/o por un incremento de la estabilidad coloidal del sistema. Asimismo, cuando se adicionó TMI disminuyendo aún más la concentración de VAc, el efecto fue mayor.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5.1.3. Estabilidad coloidal de los látices durante su almacenamiento

En la Figura 12 se presenta el comportamiento del diámetro de partícula durante el almacenamiento de los látices de PVAc, P(VAc-BuA) y P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante. El pH de los látices al final de cada polimerización fue de 2.34, 2.42 y 2.98, de acuerdo al orden mencionado.

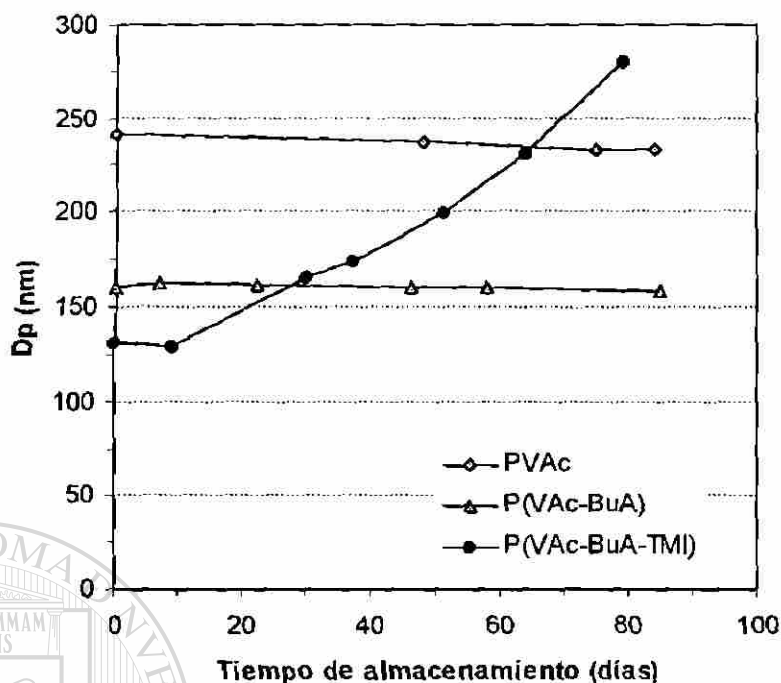


Figura 12. Comportamiento del diámetro de partícula durante el almacenamiento de látices de PVAc, P(VAc-BuA) y P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).

De acuerdo a los resultados encontrados (Figura 12), se puede asegurar que la inestabilidad del diámetro de partícula observada en el látex del terpolímero, fue ocasionada por el TMI. Este comportamiento ya había sido observado anteriormente por El-Aasser et al.⁽⁶⁾ en látices de terpolímero de MMA-BuA-TMI, quienes encontraron que aunque el TMI era más estable que otros isocianatos a la hidrólisis, esta podría ocurrir lentamente cuando el látex era almacenado.

Cabe mencionar que los grupos isocianato además de hidrolizarse en un medio ácido o básico, también lo pueden hacer a pH neutro^(36,44). En este caso, el comportamiento que presentó el grupo isocianato del TMI, podría tener cierta similitud con el observado en el isocianato de metilo⁽³⁶⁾, el cual es más susceptible a la hidrólisis mediante catálisis ácida.

La explicación del porque el látex de terpolímero fue inestable durante el

almacenamiento, se hizo con base en la teoría de estabilidad coloidal de Derjaguin y Landau y Verwey y Overbeek, hoy conocida como teoría DLVO^(45,46,47,48). Una partícula de polímero que se encuentra dispersa en un medio acuoso además de poseer cargas del mismo signo localizadas en su superficie (interfase), adquiere un potencial superficial que puede ser positivo o negativo dependiendo de la naturaleza de los grupos. Asimismo, para que exista la condición de electroneutralidad entre la partícula y la fase acuosa, la carga neta en su superficie debe ser neutralizada por una cantidad igual de signo contrario de la fase acuosa. De esta manera, los contraiones serán atraídos hacia la superficie de la partícula (adsorbidos positivamente) mientras que los iones de carga similar presentarán repulsión hacia ella (adsorbidos negativamente). Como resultado de la distribución de estos iones alrededor de la partícula, se origina lo que se denomina como “doble capa eléctrica”. La primera capa conocida como Stern, es la que originan los contraiones adsorbidos en la superficie de la partícula, mientras que la capa difusa se forma por los iones de carga contraria que le siguen alejándose de la superficie de la partícula y los demás que existen.

De acuerdo a lo planteado anteriormente, la inestabilidad del látex de terpolímero se podría atribuir a la presencia de cargas positivas en la superficie de las partículas, las cuales se originaron una vez que los grupos isocianato del TMI se hidrolizaron para formar una amina y después la sal de amonio correspondiente. Cabe mencionar que esta última aporta cargas positivas a la superficie de las partículas que contienen cargas negativas provenientes del surfactante, por lo que la densidad de carga neta en la superficie de ellas disminuye y como consecuencia que su estabilidad fuera menor, ocasionando la coagulación.

Con el propósito de confirmar la formación de la sal de amonio en el látex de terpolímero, se optó por analizar la muestra de polímero por IR. El espectro obtenido en esta determinación no permitió observar con claridad la banda de

absorción característica de la sal (3000 a 2100 cm^{-1}). Lo anterior podría deberse a la presencia de otras bandas en esa misma región y/o a la poca intensidad de la señal ocasionada por una baja concentración. No obstante, lo observado en el espectro, químicamente tuvo que haberse formado la sal, debido al medio ácido que rodeó a la amina.

Para evitar que el látex de P(VAc-BuA-TMI) se desestabilizara durante su almacenamiento, a consecuencia de la formación de la sal de amonio, se modificó el pH del látex de 2.98 a 5 y a 7, mediante la adición de una solución de NaHCO_3 . Lo anterior con la finalidad de disminuir y neutralizar el medio ácido que catalizó la reacción de hidrólisis del grupo isocianato y dio origen a la formación de la sal. Estas modificaciones de pH también se realizaron a los látices de P(VAc-BuA) y de PVAc, con la intención de estudiar su efecto durante el almacenamiento.

En las Figuras 13, 14 y 15 se presentan las variaciones en el diámetro de partícula para los látices de P(VAc-BuA-TMI), P(VAc-BuA) y PVAc con diferentes valores de pH, en función del tiempo de almacenamiento.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

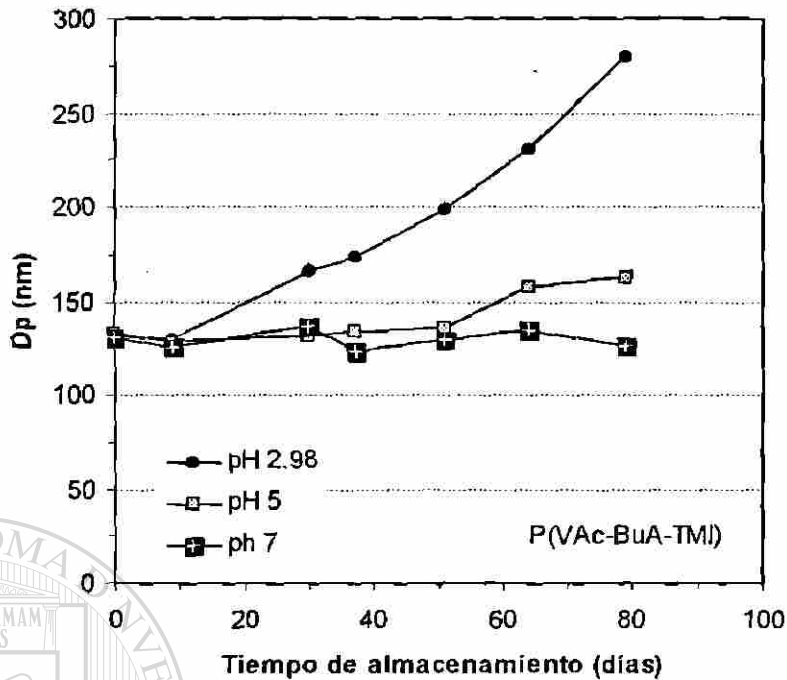


Figura 13. Comportamiento del diámetro de partícula durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) a diferente valor de pH obtenidos a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).

En la Figura 13 se observa que al momento (tiempo = 0) de modificar el pH de los látices de P(VAc-BuA-TMI), los diámetros de partícula no mostraron cambio alguno. Asimismo, los resultados indican claramente que cuando el pH fue más cercano a 7, la estabilidad del látex durante su almacenamiento fue mayor. Esto se puede atribuir a la ausencia de especies ácidas en el medio de dispersión, por lo cual se descarta la posibilidad de hidrólisis del grupo isocianato mediante catálisis ácida y la consecuente formación de la sal de amonio.

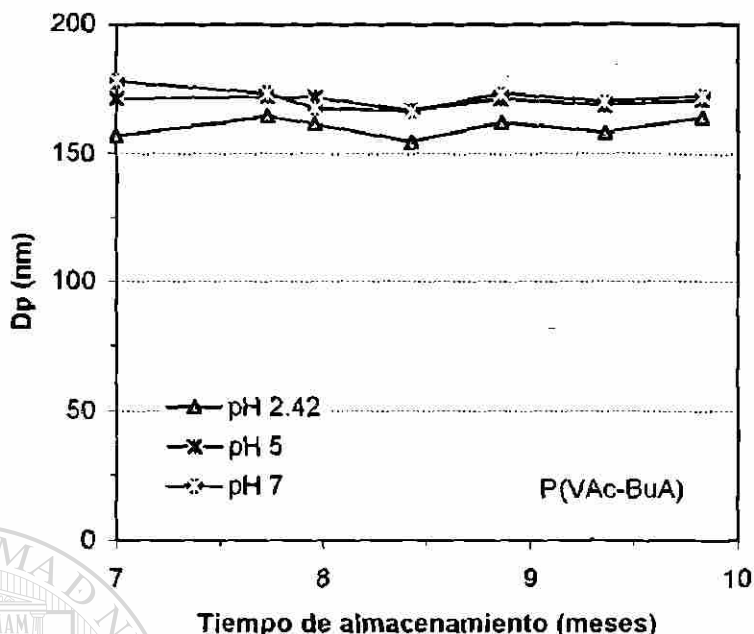


Figura 14. Comportamiento del diámetro de partícula durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA) a diferente valor de pH obtenidos a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).

En la Figura 14, a diferencia de lo que ocurrió con el terpolímero y el homopolímero (Figuras 13 y 15), se observa que después de realizar las modificaciones de pH a los látices de P(VAc-BuA), los diámetros de partícula incrementaron con respecto al diámetro de referencia (157 nm), aunque después de esto se mantuvieron aproximadamente constantes.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En la Figura 15 se puede observar cómo al modificar el pH de 2.34 a 5 al látex de PVAc, el diámetro de partícula se mantuvo estable, mientras que el látex de pH 7 presentó un incremento de 24 nm a los 23 días de almacenamiento, para después permanecer constante.

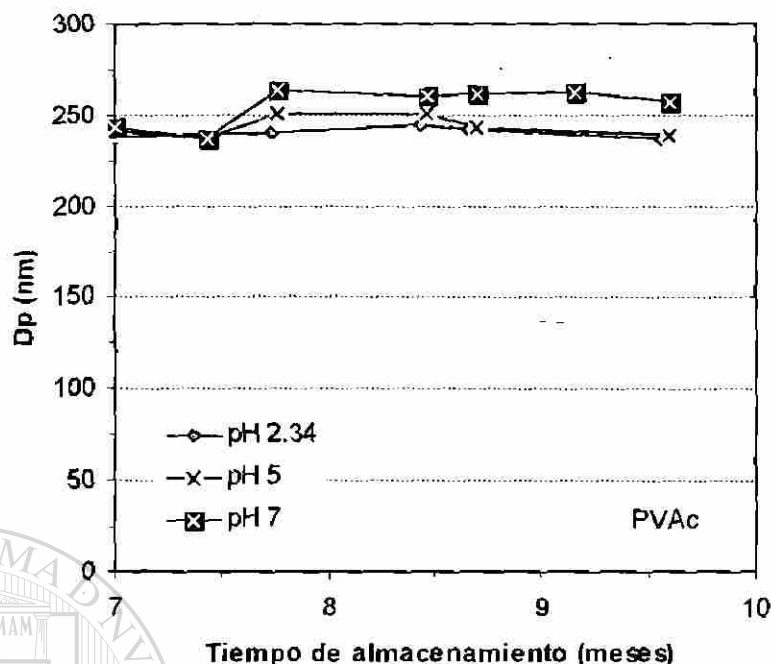


Figura 15. Comportamiento del diámetro de partícula durante su almacenamiento, en látices de PVAc a diferente valor de pH obtenidos a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).

A continuación se propone una explicación al comportamiento observado en las Figuras 14 y 15. De acuerdo a la teoría DLVO sobre la estabilidad coloidal, a medida que se incrementa la concentración de electrolitos en el medio acuoso disminuye la estabilidad de las partículas⁽⁴⁸⁾, debido a la compresión de la doble capa eléctrica que rodea a las partículas. Cuanto más comprimida se encuentre la doble capa eléctrica, la repulsión electrostática entre las partículas es menor, por lo que es "más fácil" (se requiere menor energía) que se acerquen entre sí. Puesto que la fuerza de interacción entre dos partículas igualmente cargadas es la suma de las fuerzas repulsivas y atractivas, al incrementar la concentración de electrolitos las fuerzas repulsivas son cada vez menos capaces de contrarrestar las fuerzas atractivas, lo que conduce a coagulación limitada de las partículas e inclusive coagulación total instantánea si la concentración de electrolitos es muy alta.

A continuación se explica lo que es coagulación limitada. El área interfacial de una partícula estable es menor que el área total de las partículas cuya coagulación dio origen a la primera, razón por la cual la densidad de carga y, por lo tanto, la estabilidad de las partículas se incrementa. La coagulación ocurre o está limitada hasta el momento en el cual las partículas sean estables por lo que a este proceso que se acaba de describir se le conoce también como "coagulación limitada"^(49,50).

Es importante mencionar que las modificaciones de pH a los látices de PVAc y P(VAc-BuA) se realizaron 7 meses después de haberse polimerizado, mientras que en el látex de P(VAc-BuA-TMI) las modificaciones se hicieron una vez que se concluyó la polimerización.

Lo que se propone para explicar el comportamiento observado en las Figuras 14 y 15, es que podría estar ocurriendo la coagulación limitada de partículas, ocasionada por un incremento en la concentración de electrolitos. Esto último proviene de la neutralización del ácido acético que se formó durante los siete meses previos a la neutralización (ver sección 5.3.3, reacción 5.1). El ácido acético es un ácido débil que parece no contribuir significativamente con electrolitos que afecten la estabilidad de las partículas; es solo hasta que se neutraliza el ácido cuando súbitamente se incrementa la concentración de electrolitos para la formación del acetato correspondiente.

En los experimentos de la Figura 14 la inestabilidad coloidal se manifestó (el diámetro promedio de las partículas aumentó) instantáneamente, mientras que en los experimentos de la Figura 15 se manifestó después de dos semanas de haber realizado la neutralización. Esta diferencia podría atribuirse a la formación de n-butanol proveniente de la hidrólisis del BuA (Figura 14). El n-butanol puede ayudar a incrementar la solubilidad del surfactante en el agua, ocasionando su desorción de la superficie de las partículas hacia la fase acuosa. Esta desorción de surfactante implicaría una disminución en la

densidad de carga de las partículas contribuyendo, junto con el incremento de la concentración de electrolitos en la inestabilidad de las partículas. En el caso de las partículas de PVAc (Figura 15) obviamente no se forma n-butanol, sino únicamente ácido acético, por lo que los látices de PVAc son “un poco” más estables que los látices del copolímero P(VAc-BuA). Por otra parte, en el látex de terpolímero (Figura 13), deben estar presentes en mayor o menor grado los efectos de la concentración de electrolitos y de n-butanol; sin embargo, como se mencionó anteriormente, es claro que la inestabilidad coloidal proviene principalmente de la disminución en la densidad de carga neta (negativa) debido a la formación de iones amonio. En este caso el látex más estable fue el almacenado a pH 7.

5.1.4. Hidrólisis del TMI durante el almacenamiento de los látices

De manera conjunta a las determinaciones de diámetro de partícula que se hicieron a los látices de P(VAc-BuA-TMI) para observar el efecto del pH durante su almacenamiento (sección 5.1.3, Figura 13), también se estudió el grado de hidrólisis de los grupos isocianato del TMI.

En la Figura 16 se puede observar que inicialmente se tiene un 98.68% de TMI en cada uno de los látices al momento de almacenarse. Esto significa que solamente el 1.32% del total de TMI que se adicionó al inicio de la reacción se hidrolizó durante la polimerización, aunque también hay que tomar en cuenta que este porcentaje se encuentra dentro de la incertidumbre del método que se utilizó para la determinación.

Se puede apreciar como al incrementar el pH a 5 y a 7, la pérdida de grupos isocianato por hidrólisis disminuyó considerablemente con respecto al látex de referencia (pH 2.98). Este comportamiento era el esperado ya que la adición del NaHCO_3 disminuyó (pH 5) y neutralizó (pH 7) a las especies ácidas que actuaban como catalizador para la reacción de hidrólisis de los grupos

isocianato, ocasionando que la velocidad de dicha reacción disminuyera considerablemente y, por consiguiente, que la cantidad de TMI hidrolizado durante el almacenamiento fuera menor.

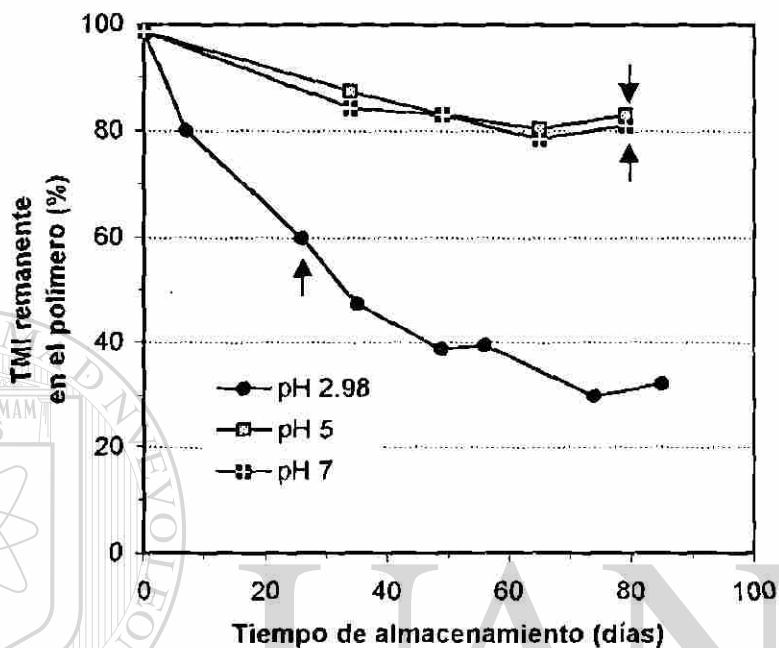


Figura 16. Comportamiento del TMI remanente en el polímero a diferente valor de pH durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC). Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.

Por otra parte, se puede observar como en los látices con pH de 5 y de 7, la velocidad de hidrólisis del TMI fue muy similar durante su almacenamiento, a pesar de que en este último se hubiera esperado que fuera menor. Una posible explicación a lo anterior podría ser que en este intervalo de pH la velocidad de hidrólisis no depende de la concentración de iones H_3O^+ presentes en el medio acuoso. Asimismo, se observa que en ambos látices, la hidrólisis de los grupos isocianato del TMI se detuvo a los 50 días de almacenamiento. Este comportamiento podría atribuirse a que la hidrólisis solamente ocurrió en los grupos isocianato más expuestos al medio acuoso, es decir, en los que se encontraban en la superficie de las partículas.

Cabe mencionar que las muestras de terpolímero de pH 5 y de 7 fueron solubles en tolueno anhidro hasta la cuarta determinación, mientras que la muestra de pH 2.98 fue soluble solamente en las dos primeras. En las siguientes determinaciones, las muestras de polímero fueron parcialmente insolubles, ya que una parte de ellas se quedaba suspendida en forma de gel (polímero entrecruzado). El análisis sobre las causas que originaron la formación del gel, se mencionará en la sección 5.3.3.

5.2. Efecto de la temperatura

5.2.1. Velocidad de polimerización

En la Figura 17 se presentan las curvas de conversión global vs tiempo para la polimerización en emulsión del sistema VAc/BuA/TMI así como la individual del TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante y diferente temperatura de reacción. Es importante mencionar que las curvas de conversión del TMI se obtuvieron con base en la determinación del contenido de grupos isocianato a muestras de polímero que se tomaron durante la reacción. Esto explica la disminución aparente en el contenido de TMI en el polímero, la cual realmente se debe a la hidrólisis de los grupos isocianato con el avance de la reacción. Cabe aclarar que los puntos que están por arriba del 100% de conversión (líneas punteadas), se encuentran dentro de la incertidumbre del método que se utilizó para la determinación.

Se puede observar que al incrementar la temperatura de reacción, la velocidad de polimerización global también aumenta. Este comportamiento concuerda con lo reportado en la polimerización en emulsión de monómeros como el VAc^(14,15) y el estireno^(51,52), donde el aumento en la temperatura de reacción ocasiona un incremento en las velocidades de descomposición del iniciador y de propagación de los radicales poliméricos. Para explicar lo anterior se pueden considerar dos aspectos. El primero es que al incrementar la temperatura de

polimerización, la constante de descomposición del iniciador aumenta y en consecuencia, el flujo de radicales libres es mayor. Esto origina que el número de partículas se incremente. El otro aspecto es que de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, la constante de una velocidad de reacción aumenta al incrementarse la temperatura. Esto último ocasiona que la velocidad de polimerización sea mayor.

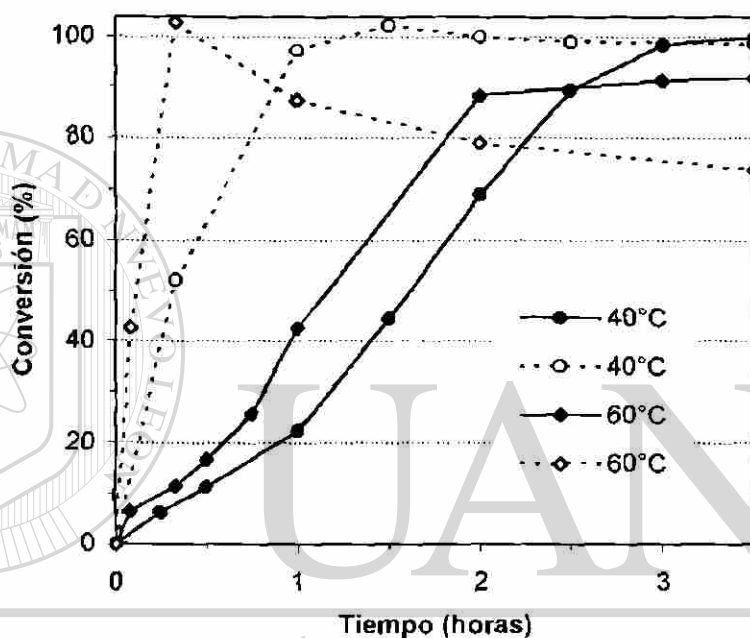


Figura 17. Curvas de conversión global vs tiempo para la polimerización en emulsión del sistema VAc/BuA/TMI (líneas continuas) así como la individual del TMI (líneas punteadas), utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente temperatura de reacción.

Es importante mencionar que la conversión global del terpolímero disminuyó al incrementar la temperatura de reacción. Dicho comportamiento difiere de lo reportado por otros autores para la polimerización en emulsión de monómeros como el estireno⁽⁵¹⁾ y el VAc⁽²¹⁾, donde el incremento en la eficiencia del iniciador afecta directamente el valor de la conversión. En nuestro caso, no se tiene una explicación del porque disminuyó la conversión global al incrementar la temperatura de reacción, por lo que se tendría que hacer más trabajo

experimental a futuro con el propósito de comprobar cada uno de los puntos que dieron origen a la curva de conversión global.

Con respecto a la conversión individual del TMI, se puede observar que, tal como se esperaba fue mayor al aumentar la temperatura de reacción. Sin embargo, se puede ver que al polimerizar a 60°C la pérdida de los grupos isocianato del TMI por hidrólisis fue del 26.2% ya que, de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, la constante de velocidad de reacción se incrementa al aumentar la temperatura. Estos resultados indican la conveniencia de efectuar las polimerizaciones a 40°C.

5.2.2. Diámetro de partícula durante la polimerización

En la Figura 18 se presenta la evolución del diámetro de partícula con el avance de la reacción para la polimerización en emulsión del sistema VAc/BuA/TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante y diferente temperatura de reacción.

Se puede observar que al incrementar la temperatura de reacción, el diámetro de partícula es mayor a cualquier conversión. El incremento en el diámetro de partícula cuando se polimeriza a 60°C puede deberse a que durante la reacción ocurre una mayor coagulación de partículas. Este comportamiento es común en la polimerización en emulsión de monómeros polares⁽⁵³⁾, donde el aumento en la temperatura de reacción incrementa la velocidad de propagación de los radicales en crecimiento. Esto hace que el crecimiento de las partículas sea mayor que la velocidad con la que el surfactante se absorbe a ellas para estabilizarlas, lo cual conduce a su inestabilidad y ocasiona su coagulación. Al ocurrir esto, las partículas disminuyen la relación área/volumen y como consecuencia, aumenta la cantidad de surfactante adsorbida en su superficie haciéndolas estables (coagulación limitada).

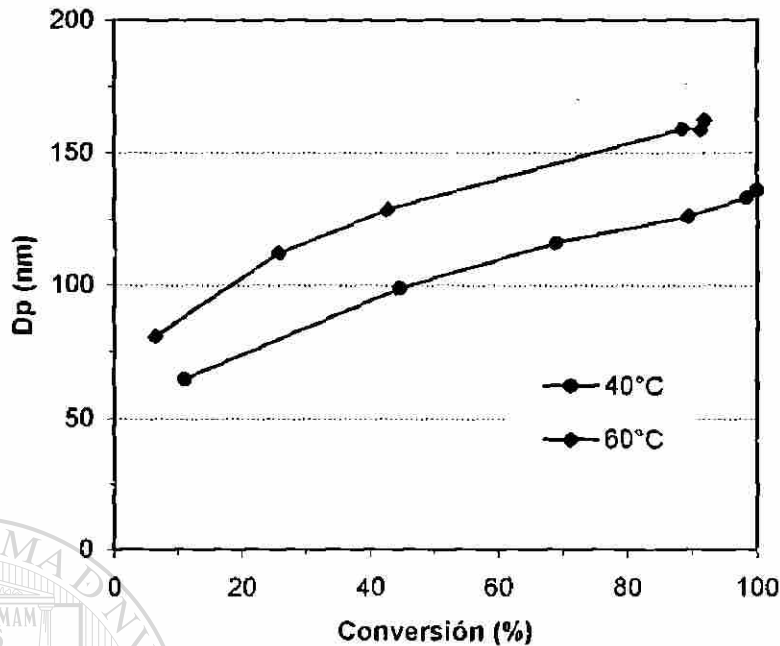


Figura 18. Evolución del diámetro de partícula con el avance de la reacción para la polimerización en emulsión del sistema VAc/BuA/TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente temperatura de reacción.

5.2.3. Hidrólisis del TMI durante almacenamiento

En la Figura 19 se presenta el comportamiento del TMI remanente en el polímero durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a una concentración de 0.155 mM de surfactante y diferente temperatura de reacción.

Se puede apreciar que al momento de almacenar los látices se tiene un 98.7 y un 73.8% de los grupos isocianato del TMI disponibles, después de haber realizado las polimerizaciones a 40 y 60°C, respectivamente. Asimismo, se puede observar que durante su almacenamiento, ambos látices presentan pérdida de los grupos isocianato por hidrólisis, independientemente de la temperatura de reacción utilizada.

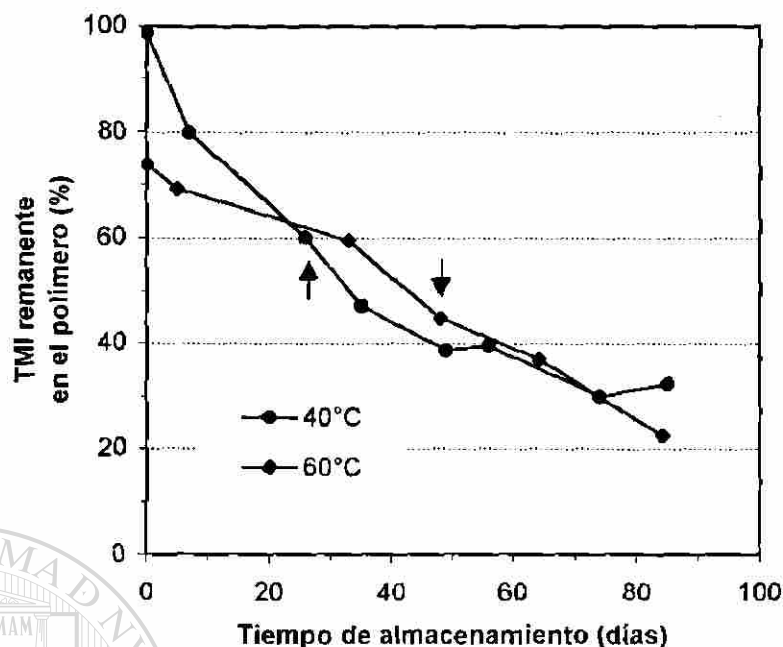


Figura 19. Comportamiento del TMI remanente en el polímero durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente temperatura de reacción. Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.

Al parecer, la hidrólisis de los grupos isocianato fue menor para el látex obtenido a 60°C. Dicho resultado podría deberse a que su diámetro de partícula era mayor al del látex obtenido a 40°C (ver Figura 18), lo cual ocasionó que el área superficial de contacto con el agua fuera menor y por consiguiente, que la probabilidad de hidrólisis de los grupos isocianato también fuera menor⁽³⁴⁾.

Por otra parte, cabe recordar que la muestra de terpolímero del látex que se obtuvo a 40°C fue soluble hasta la segunda determinación (sección 5.1.4), mientras que la muestra de terpolímero obtenido a 60°C permaneció soluble una determinación más.

5.2.4. Estabilidad coloidal de los látices durante su almacenamiento

En la Figura 20 se presenta el comportamiento del diámetro de partícula

durante el almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a una concentración de 0.155 mM de surfactante y diferente temperatura de reacción.

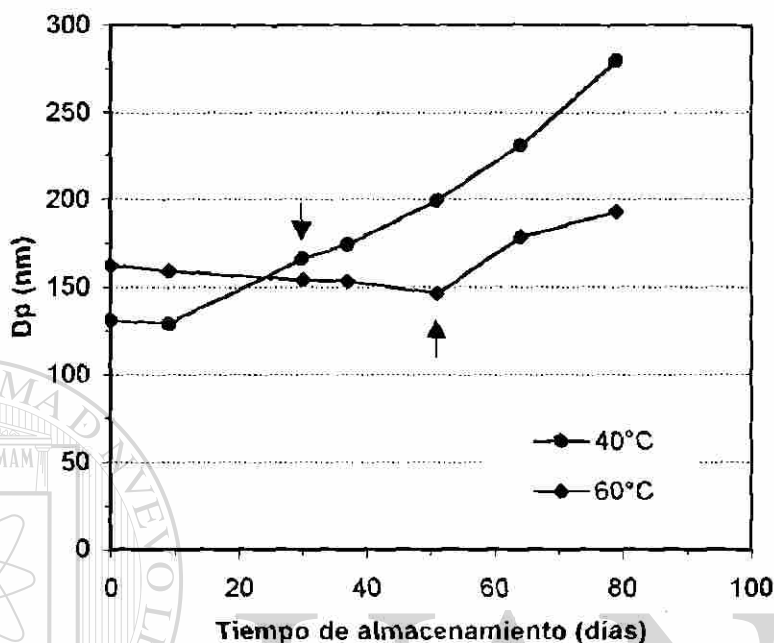


Figura 20. Comportamiento del diámetro de partícula durante el almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente temperatura de reacción. Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.

Se puede observar que el diámetro de partícula de los látices al momento de almacenarse es de 131 y 162 nm, cuando la polimerización se realizó a una temperatura de 40 y 60°C, respectivamente. Asimismo, se aprecia que la estabilidad coloidal de las partículas del látex obtenido a 60°C fue mayor. Este comportamiento se podría atribuir a la existencia de una menor cantidad de grupos isocianato hidrolizados en la superficie de las partículas (diámetro de partícula mayor), razón por la cual se daría origen a una menor cantidad de iones amonio en la superficie.

Por otra parte, de acuerdo a los resultados de solubilidad obtenidos al realizar las determinaciones de TMI remanente en el polímero, donde se encontró que

el polímero del látex obtenido a 60°C era parcialmente insoluble a partir de los 48 días de almacenamiento (ver Figura 19), se podría deducir que las reacciones de entrecruzamiento llevadas a cabo en este látex ocurrieron dentro de las mismas partículas, ya que el diámetro de partícula no cambió a los 51 días de estar almacenado (ver Figura 20). Mientras que en el látex obtenido a 40°C las reacciones de entrecruzamiento probablemente ocurrieron de manera interpartícula como consecuencia de la coagulación, ya que después de los 30 días donde se detectó la formación del gel, también incrementó el diámetro de partícula. En la sección 5.3.3 se discuten estas reacciones de entrecruzamiento.

5.3. Efecto de la presencia y ausencia de NaHCO₃ al inicio de la polimerización

5.3.1. Velocidad de polimerización

Con la finalidad de reducir la hidrólisis de los grupos isocianato del TMI durante la terpolimerización a 60°C, la cual fue del 26.2% (ver Figura 17), se optó por utilizar NaHCO₃ como parte de la formulación en la polimerización.

Al momento de iniciar la reacción, el látex de la mezcla de reacción P(VAc-BuA-TMI) presentó un pH entre 6 y 7. Después, dicho valor fue disminuyendo conforme la conversión global se incrementaba hasta alcanzar un valor final de 4.1. Por otra parte, el látex que se preparó sin la adición de NaHCO₃, también presentó un pH inicial entre 6 y 7, pero su disminución con el avance de la reacción fue más pronunciada, ya que se obtuvo un valor final de 2.98.

En la Figura 21, se presentan las curvas de conversión global vs tiempo para la polimerización en emulsión a 60°C del sistema VAc/BuA/TMI así como la individual del TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante y

observando un diferente pH en el medio de reacción.

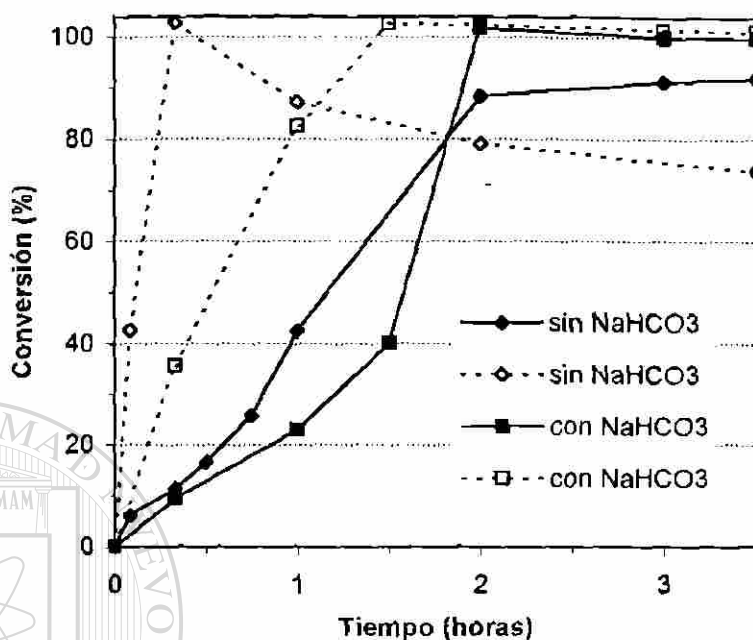


Figura 21. Curvas de conversión global vs tiempo para la polimerización en emulsión a 60°C del sistema VAc/BuA/TMI (líneas continuas) así como la individual del TMI (líneas punteadas), utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente pH en el medio de reacción.

Se puede observar que al utilizar NaHCO_3 como parte de la formulación, la velocidad de polimerización global (R_p) (durante la mayor parte de la reacción) y la conversión final son menores con respecto al experimento realizado sin NaHCO_3 .

A continuación se discute este comportamiento de la R_p en términos de la ecuación 1.30:

$$R_p = \frac{10^3 N^{-1} n k_p [M]}{N_A}$$

donde el significado que tiene cada uno de los parámetros se mencionó con

anterioridad en la sección 1.3.3 de la introducción.

Como se verá en la Figura 22, el diámetro de partícula en la polimerización con NaHCO_3 fue siempre menor que el de la polimerización sin NaHCO_3 . Esto implica que el valor de N es mayor en presencia de esta sal (N es inversamente proporcional al volumen no hinchado de partícula); sin embargo, R_p es menor en este caso. Es claro entonces que el producto $k_p[M]\bar{n}$ está determinando el que R_p sea mayor o menor en cada caso.

Durante la polimerización en presencia de NaHCO_3 , fue difícil mantener la emulsión, ya que se observaron gotas macroscópicas de monómero utilizando la misma velocidad de agitación que en la prueba donde no se utilizó NaHCO_3 y donde sí se logró una buena emulsificación. Esto pudo haber ocasionado que la velocidad de transporte de los monómeros desde las gotas a las partículas, fuera menor que la velocidad de consumo por polimerización dentro de estas últimas. Entre menor es el área interfacial de las gotas de monómero, menor es la velocidad de transporte del mismo^(54,55). Esta limitación de suministro de monómeros trajo como consecuencia que $[M]$ estuviera por abajo de su valor de equilibrio termodinámico y que R_p fuera menor en presencia de NaHCO_3 , aún cuando el valor de N fue mayor.

Cuando las polimerizaciones en emulsión se efectúan bajo limitaciones de transporte de monómero, la duración de la etapa de nucleación y por lo tanto N tiende a incrementarse⁽⁵⁶⁾. Esta podría ser la razón por la cual se formaron más partículas en presencia de NaHCO_3 que en su ausencia.

A altas conversiones los parámetros k_p , $[M]$, y \bar{n} cambian simultáneamente. Dada la complejidad de la fenomenología bajo estas condiciones no está claro porque en ausencia de NaHCO_3 se alcanza una mayor conversión final que en presencia de esta sal. Además, es bien reconocido el problema de irreproducibilidad de datos experimentales a altas conversiones⁽⁵⁷⁾. Por estas

razones la cuestión de la conversión final esta fuera del alcance de la presente tesis.

En lo que se refiere a la conversión individual del TMI, se puede observar que en ambas polimerizaciones, dicho monómero reacciona en su totalidad, aunque a diferente velocidad de polimerización. Para tratar de explicar porque la velocidad de polimerización también disminuyó al utilizar NaHCO_3 , se puede considerar el mismo planteamiento que se hizo para la velocidad de polimerización global.

En lo que respecta al porcentaje de TMI remanente en el polímero, se puede observar como el NaHCO_3 logró inhibir por completo la reacción de hidrólisis de los grupos isocianato del TMI durante la polimerización. Esto podría ser el resultado de la reacción entre los iones HCO_3^- de la sal y los residuos ácidos generados por el iniciador, lo cual ocasionó que estos últimos disminuyeran en concentración y en consecuencia, que la catálisis ácida de la hidrólisis no se presentara durante la polimerización.

5.3.2. Diámetro y número de partículas durante la polimerización

En las Figuras 22 y 23 se presentan las evoluciones del diámetro y número de partículas formadas con el avance de la reacción para la polimerización en emulsión a 60°C del sistema VAc/BuA/TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante y observando un diferente pH en el medio de reacción.

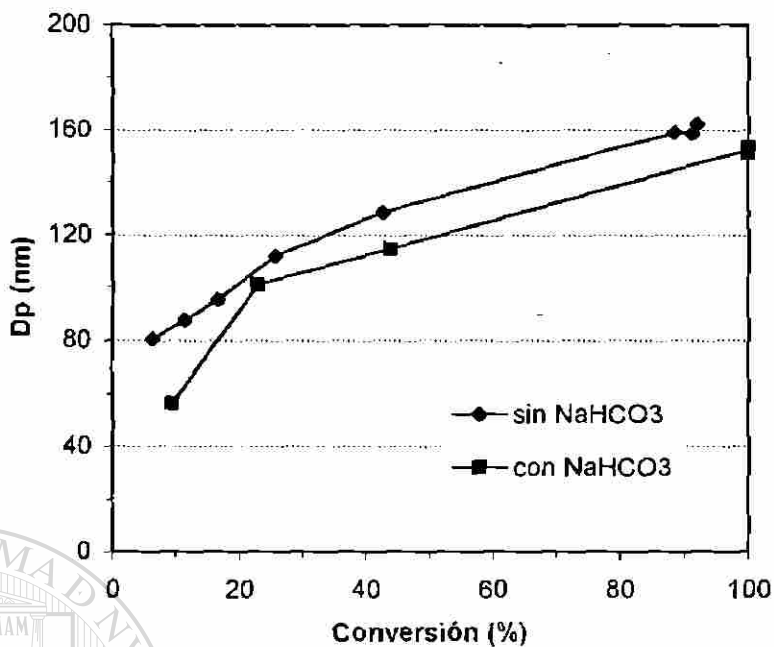
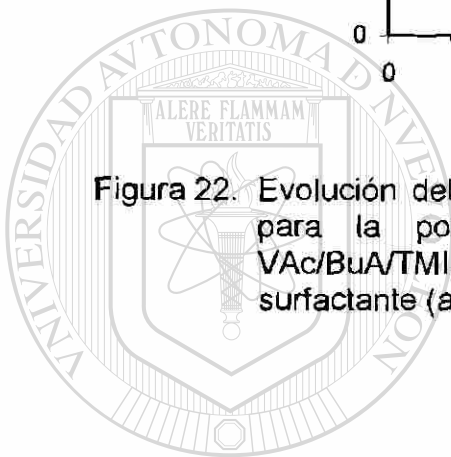


Figura 22. Evolución del diámetro de partícula con el avance de la reacción para la polimerización en emulsión a 60°C del sistema VAc/BuA/TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente pH en el medio de reacción.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

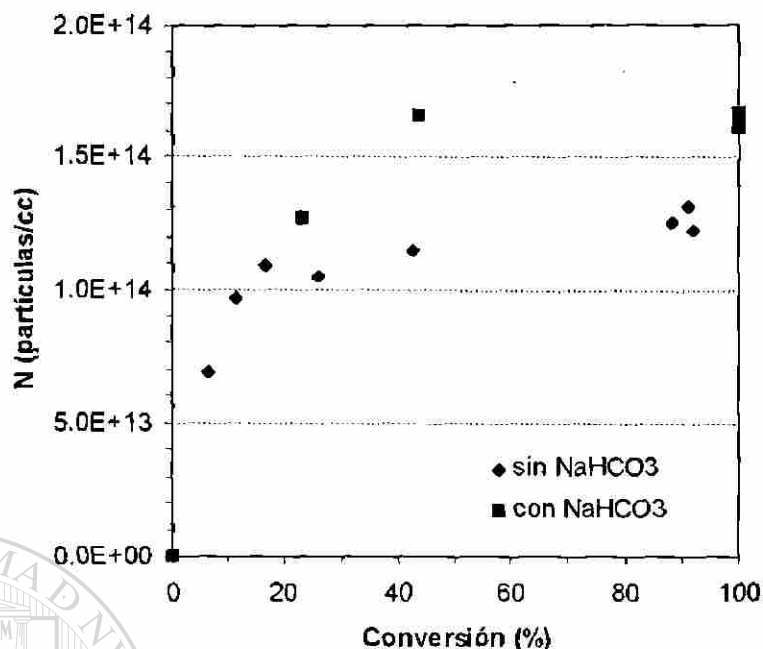


Figura 23. Evolución del número de partículas con el avance de la reacción para la polimerización en emulsión a 60°C del sistema VAc/BuA/TMI, utilizando una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente pH de reacción.

Se puede apreciar como el uso de NaHCO₃ como parte de la formulación, ocasiona que el diámetro de partícula sea menor que el obtenido sin esta sal a cualquier conversión (Figura 22). Este comportamiento podría deberse a la limitación en el transporte de monómeros explicado en la sección inmediata anterior. Dicha limitación provoca que las partículas crezcan más lentamente y que se alargue el período de nucleación, dando lugar a un mayor número de partículas (Figura 23).

5.3.3. Hidrólisis del TMI durante almacenamiento y formación de gel

En la Figura 24 se muestra el comportamiento del TMI remanente en el polímero en látices preparados con y sin la adición de NaHCO₃ en la formulación. Se puede apreciar que al momento de almacenar los látices (tiempo = 0) se tiene 101.2 y 72.6% de los grupos isocianato del TMI

sintetizados con y sin NaHCO_3 , respectivamente.

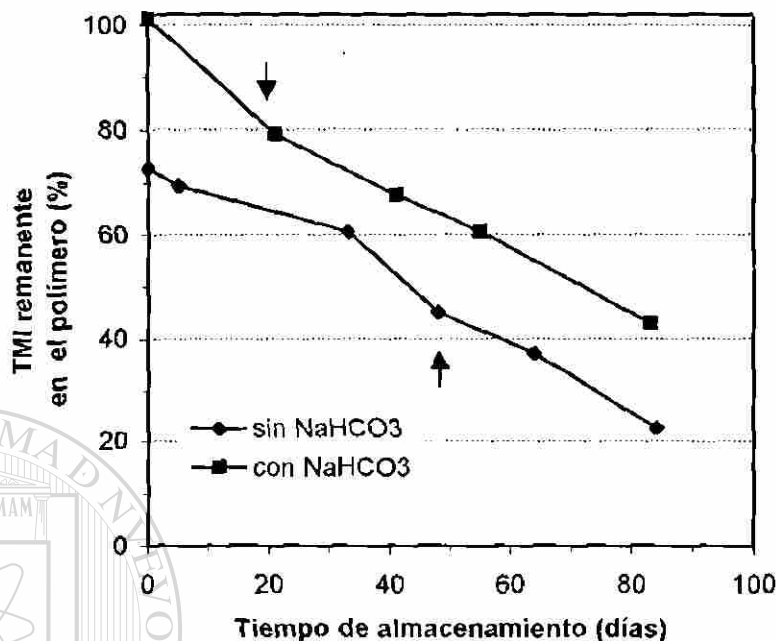


Figura 24. Comportamiento del TMI remanente en el polímero a diferente valor de pH durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 60°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC). Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.

Se puede observar que en ambos látices, los grupos isocianato del TMI se hidrolizan a medida que el tiempo de almacenamiento transcurre. En el caso donde se utiliza NaHCO_3 como parte de la formulación, la hidrólisis se podría atribuir a la presencia de un pH ligeramente ácido al momento de almacenarse (4.1), el cual es lo suficientemente significativo para catalizar la reacción de hidrólisis de los grupos isocianato.

Cabe mencionar que la muestra de terpolímero que se extrajo del látex donde se utilizó NaHCO_3 fue soluble en tolueno anhidro solamente en la primera determinación, mientras que la otra como que ya se había mencionado anteriormente (sección 5.2.3.) fue soluble dos determinaciones más.

Para conocer que fue lo que originó la formación de gel se optó hacer una separación de las fracciones soluble e insoluble del polímero y analizarlas por IR. Las determinaciones se hicieron una vez que se eliminó de las fracciones el tolueno anhidro utilizado para su separación.

En las Figuras 25 y 26 se presentan los espectros de IR del polímero insoluble y el soluble, respectivamente.

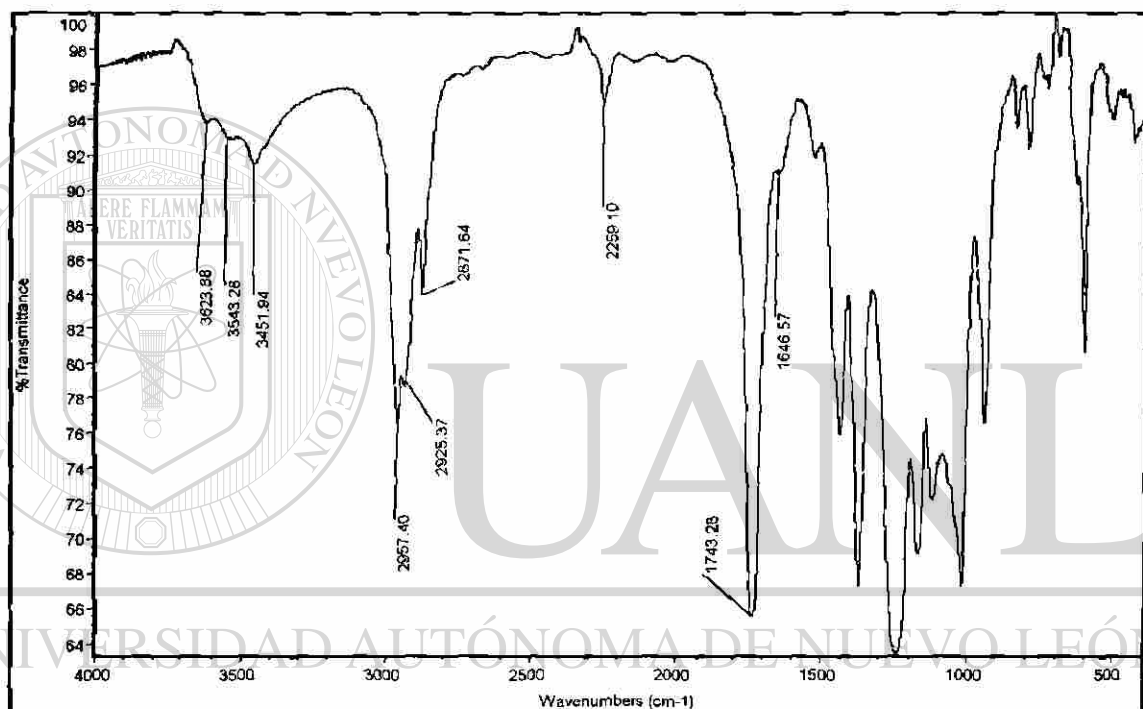


Figura 25. Espectro de IR del polímero insoluble en tolueno anhidro.

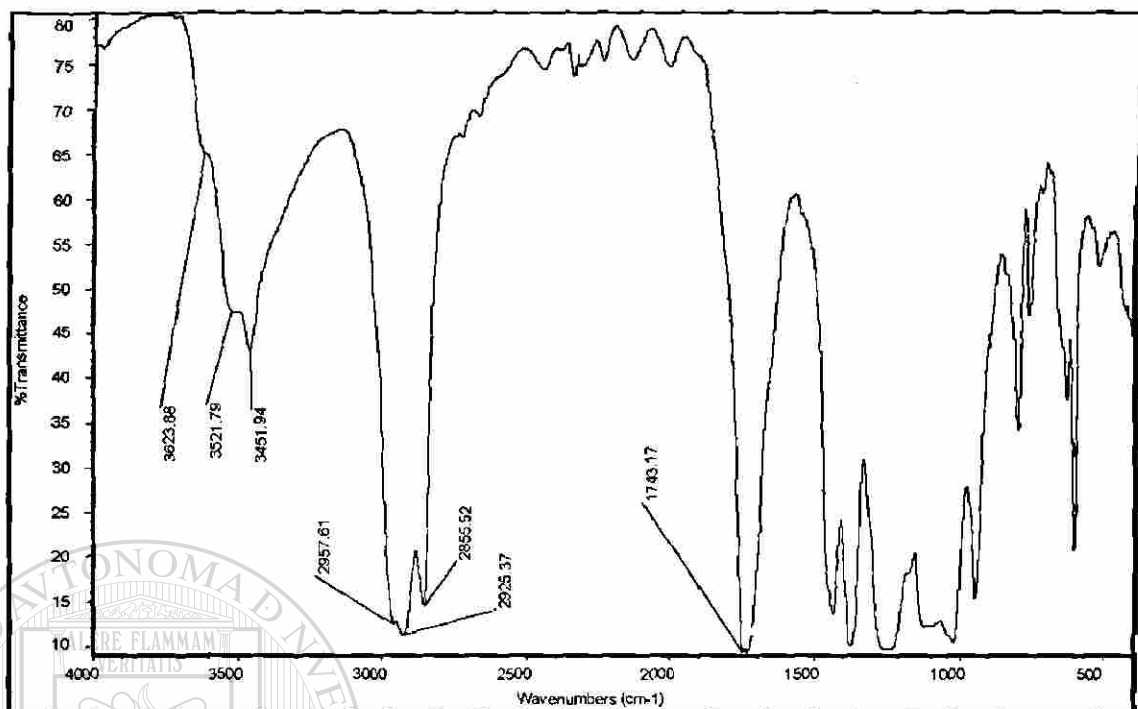


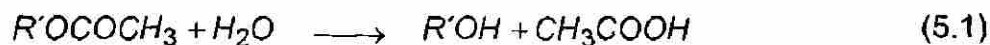
Figura 26. Espectro de IR del polímero soluble en tolueno anhidro.

El espectro de IR de la Figura 25, muestra tres señales que abarcan de 3400 a 3650 cm^{-1} (región de alcoholes, ácidos carboxílicos y aminas), tres que se encuentran de 2850-2960 cm^{-1} (metilos-metilenos), una en 2259 cm^{-1} (isocianato) y otra en 1743 cm^{-1} (carbonilo). Asimismo, se logra apreciar muy ligeramente la formación de una banda en 1646 cm^{-1} (carbonilo de amida). Por otra parte, el espectro de IR de la Figura 26 se diferencia del anterior por la ausencia de dos señales, una en 2259 cm^{-1} y la otra alrededor de 1646 cm^{-1} correspondientes a los grupos isocianato y al carbonilo de la amida, respectivamente.

La presencia de las bandas entre 3400 y 3650 cm^{-1} , en ambos espectros de IR, podrían indicar la existencia de alcoholes, ácidos carboxílicos y aminas en las muestras de polímero. Para justificar su posible existencia, a continuación se presentan las reacciones que pudieron dar origen a su formación.

La presencia del grupo alcohol podría provenir de la hidrólisis del acetato de

vinilo que forma parte de la cadena de polímero:



donde:

R' = cadena de polímero

El ácido carboxílico pudo originarse a causa de la hidrólisis del acrilato de butilo perteneciente a la cadena de polímero:



donde:

R' = cadena de polímero

R'' = $-(CH_2)_3CH_3$

La formación de la amina podría ser el producto de la hidrólisis del grupo isocianato:



donde:

R' = cadena de polímero

La presencia de la banda de absorción característica del grupo isocianato solamente en la porción de polímero insoluble (Figura 25), nos permite saber que el TMI, además de estar ahí, una vez hidrolizado originó la amina. Sin embargo, en lo que respecta a lo observado en el espectro de IR obtenido de la porción de polímero soluble (Figura 26), se descarta la presencia del grupo amino debido a la ausencia del grupo isocianato. Esto indica que la fracción insoluble corresponde al terpolímero, mientras que la soluble corresponde al

homopolímero de VAc.

La señal del grupo carbonilo en ambos espectros podría indicar la presencia de grupos acetatos y acrilatos en los polímeros. Finalmente, la señal del grupo carbonilo de la amida observada únicamente en la porción de polímero insoluble (Figura 25), indica que este grupo pudo originarse al reaccionar la amina primaria (producto de la hidrólisis de los grupos isocianato) con el grupo éster del acrilato de butilo para formar un entrecruzamiento entre las cadenas de polímero.



Amida

donde:

R' y R'' = cadenas de polímero

R''' = $-(CH_2)_3CH_3$

O bien, al reaccionar la amina primaria con el ácido acético (producto de la hidrólisis del grupo acetato) para formar la acetamida.



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



A

Amida

donde:

R' = cadena de polímero

Cabe mencionar que la reacción de la amina primaria con el ácido carboxílico

es comúnmente encontrada en los libros de texto de química orgánica para la obtención del nylon 66, al utilizar como reactivos el ácido adípico ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) y la hexametiléndiamina ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$)^(58,59,60). Dicha reacción se lleva a cabo bajo condiciones muy específicas (280°C y a 1.7 atm. en la reacción 5.5 y calor y vacío en la reacción 5.5a) las cuales no existieron durante el almacenamiento del látex de terpolímero, por lo que la formación de la amida mediante este mecanismo se descarta por completo.

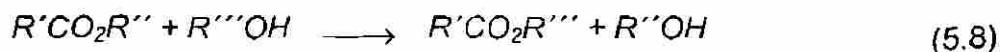
Por otra parte, no se encontraron las señales características de los grupos uretano y urea sustituida en el espectro de IR obtenido de la porción de polímero insoluble (Figura 25), por lo que se descartó la posible reacción entre el grupo isocianato y el alcohol para producir un uretano y entre el grupo isocianato y la amina para originar una urea sustituida.



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
donde:

R' y R'' = cadenas de polímero

Además de las reacciones mencionadas anteriormente, también pudo ocurrir otra entre el éster del acrilato y el alcohol producto de la hidrólisis del grupo acetato para producir un nuevo éster (transesterificación)^(59,60).



donde:

R' = cadena de polímero

R'' = $-(CH_2)_3CH_3$

R''' = cadena de polímero

De ocurrir tal reacción, se ocasionaría un entrecruzamiento entre las cadenas de polímero (formación de gel). Para comprobar dicha hipótesis, se extrajo polímero de un látex de P(VAc-BuA) que tenía más de 80 días de almacenamiento y se trató de disolver en tolueno anhidro. Como resultado de esta prueba del polímero se observó la presencia de un gel, el cual se debió originarse como consecuencia de la reacción 5.8.

En la Figura 25, se observa que la banda del grupo carbonilo de la amida en 1646 cm^{-1} no fue lo suficientemente clara. Esto fue debido a que los grupos isocianato del TMI aún no se habían hidrolizado totalmente por lo que la concentración de la amida era muy baja (5.4). Debido a lo anterior, se optó por analizar por IR una muestra de terpolímero del látex obtenido a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante. Es importante mencionar que este látex ya tenía más de 200 días de almacenamiento, por lo cual se esperaba que la banda característica del grupo isocianato fuera menos pronunciada debido a la hidrólisis de este grupo, mientras que la aparición de la banda del grupo carbonilo de la amida estaría mejor definida. En este caso, el polímero se utilizó tal y como se extrajo del látex, es decir, no se separó la fracción gel. El espectro de IR de dicha muestra se presenta en la Figura 27, donde efectivamente se observa más definida la banda característica del grupo carbonilo de la amida, mientras que la banda correspondiente al grupo isocianato se ve disminuida a consecuencia de su hidrólisis.

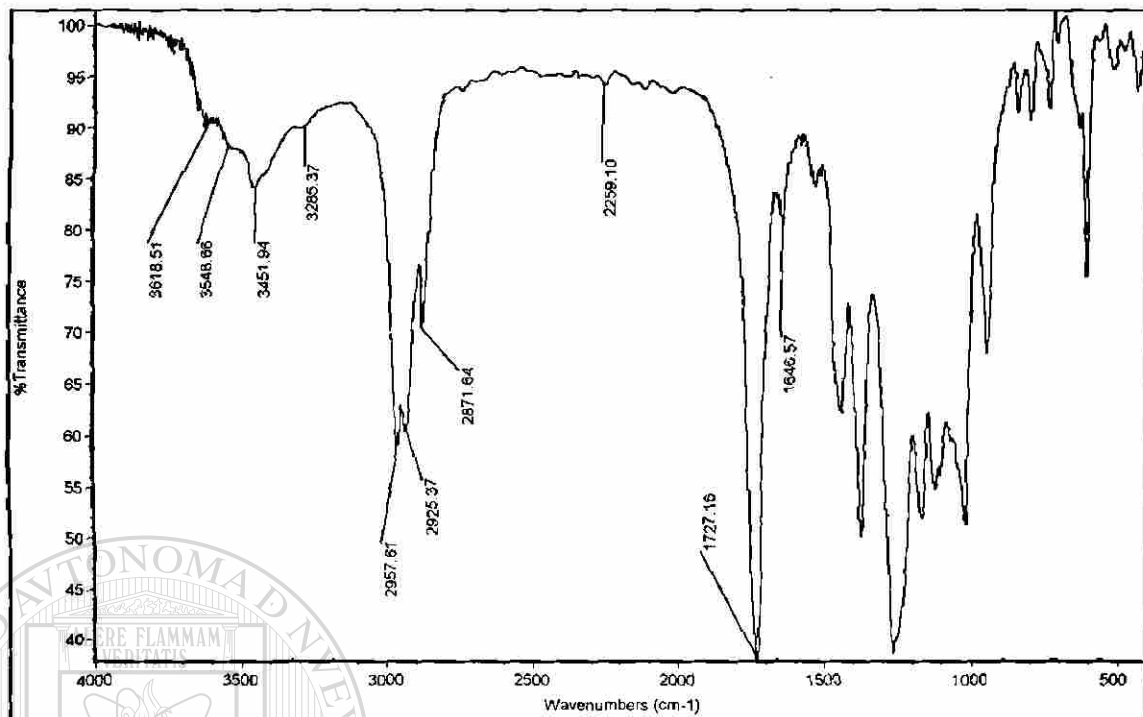


Figura 27. Espectro de IR del terpolímero que se extrajo del látex obtenido a 40°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC).

De acuerdo al análisis planteado anteriormente, se deduce que la porción insoluble del terpolímero no solamente fue ocasionada al formarse la amida (5.4), sino también por la reacción de transesterificación (5.8). Es importante mencionar que no se determinó la proporción en que participaron cada uno de los mecanismos para la formación del gel. Sin embargo, una manera de saberlo sería preparando un látex de P(VAc-BuA) y otro de P(VAc-BuA-TMI) bajo las mismas condiciones. Posteriormente, ambos látices se almacenarían a temperatura ambiente por un determinado período y se les determinaría el contenido de gel en el polímero o las propiedades mecánicas de las películas, las cuales seguramente serían diferentes.

5.3.4. Estabilidad coloidal de las partículas y formación de gel durante almacenamiento

En la Figura 28 se presenta el comportamiento del diámetro de partícula durante el almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 60°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante y diferente pH en el medio de reacción, es decir, en presencia y ausencia de NaHCO₃.

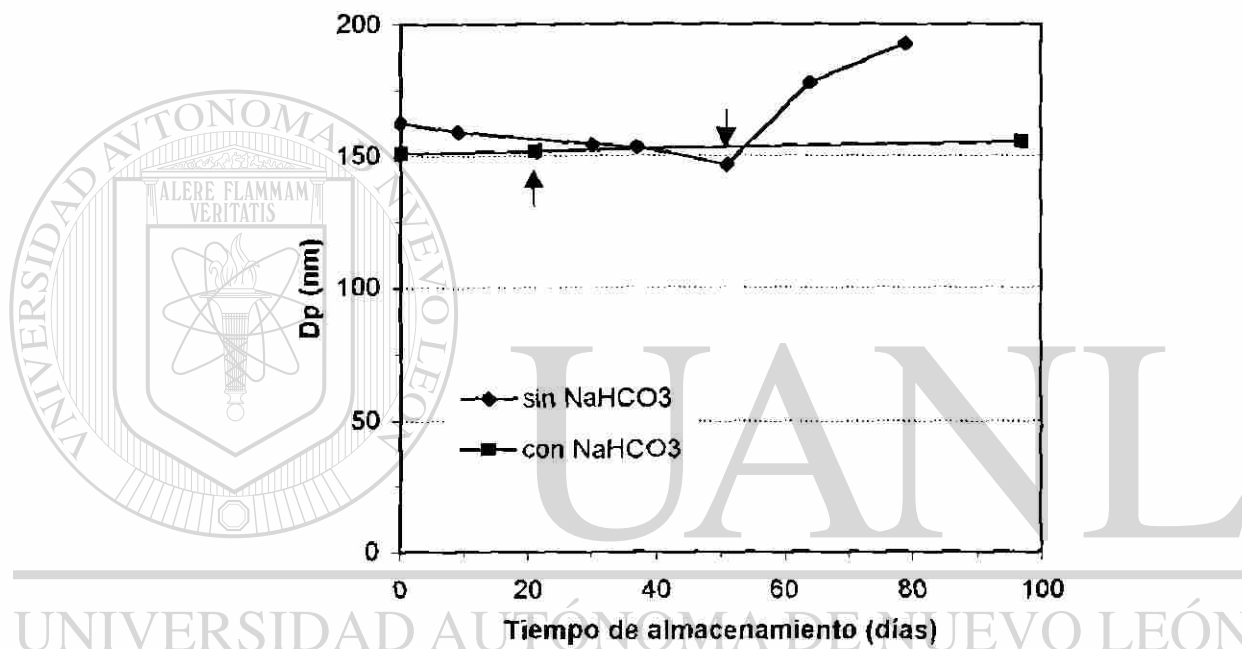


Figura 28. Comportamiento del diámetro de partícula durante el almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 60°C con una concentración de 0.155 mM de surfactante (abajo de CMC) y diferente pH en el medio de reacción. Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.

Se puede observar que el utilizar NaHCO₃ como parte de la formulación, ocasiona que el diámetro de partícula del látex sea aproximadamente constante durante su almacenamiento. Este comportamiento podría ser debido a que el pH de 4.1 del látex, no es lo suficientemente bajo como para originar la formación de la sal de amonio en una cantidad tal que pueda provocar la inestabilidad de las partículas y propiciar su coagulación.

Por otra parte, se puede deducir que donde se utilizó el NaHCO_3 , el entrecruzamiento ocurrió dentro de las partículas ya que la formación de gel se presentó a partir de la segunda determinación, a pesar de que el diámetro de partícula permaneció estable. Asimismo, también se podría decir que el entrecruzamiento en el otro látex ocurrió dentro de las partículas entre la cuarta y quinta determinación y posteriormente, pudo ser que haya sucedido entre dos partículas que experimentaron coagulación limitada.

5.4. Efecto de la concentración del surfactante

5.4.1. Velocidad de polimerización

En la Figura 29 se presentan las curvas de conversión global vs tiempo para la polimerización en emulsión a 40°C del sistema VAc/BuA/TMI, así como la individual del TMI, utilizando diferente concentración de surfactante. El valor de CMC para el surfactante A-103 es de 0.176 mM/L. Las polimerizaciones se realizaron utilizando 0.155 y 1.55 mM/L de A-103, es decir, abajo y arriba de CMC.

Entre los resultados obtenidos, se logró observar que al polimerizar por abajo de CMC la velocidad de polimerización global fue menor hasta antes del 40% de conversión, con respecto a la corrida efectuada arriba de CMC. Este comportamiento de la velocidad de polimerización coincide con lo reportado por otros autores para la polimerización en emulsión de monómeros como el estireno⁽⁶¹⁾ y el VAc^(20,62). Lo anterior se debe a la formación de un menor número de sitios activos en las polimerizaciones abajo de CMC, lo cual afecta en forma directa a la velocidad de polimerización. Asimismo, otros autores han polimerizado en emulsión por arriba de CMC el VAc^(14,15) y el BuA^(22,25), así como el MMA y BuA con TMI⁽³⁾, encontrando el mismo comportamiento, es decir, a medida que la concentración de surfactante aumenta, la velocidad de polimerización es cada vez mayor. Dicho efecto lo atribuyen a la existencia de

un gran número de micelas hinchadas con monómero, las cuales dan origen a un mayor número de sitios activos donde pueda ocurrir la polimerización (partículas).

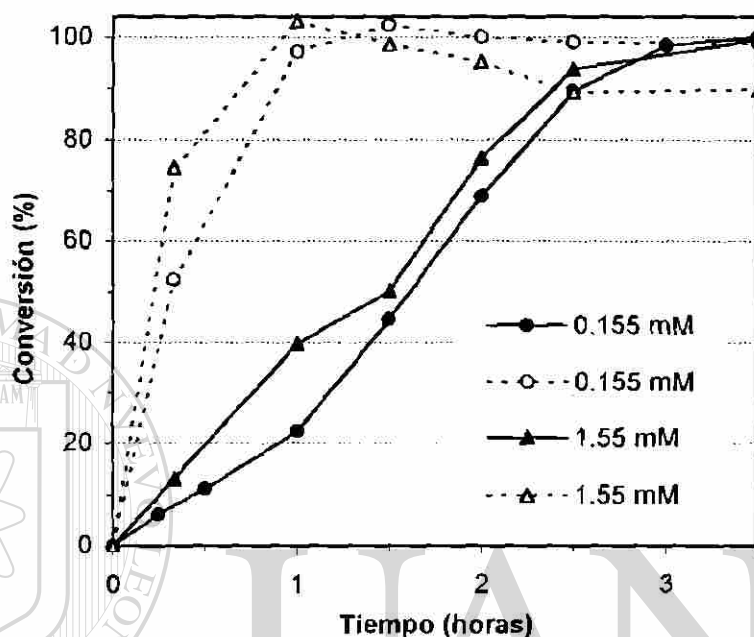


Figura 29. Curvas de conversión global vs tiempo para la polimerización en emulsión a 40°C del sistema VAc/BuA/TMI (líneas continuas) así como la individual del TMI (líneas punteadas), utilizando diferente concentración de surfactante.

Por otra parte, se puede observar que el TMI reaccionó en su totalidad antes de alcanzarse el 40 y 20% de conversión global, al utilizar 1.55 y 0.155 mM de surfactante, respectivamente. El consumo total de TMI pudo haber ocurrido antes, pero no puede asegurarse porque no se tomaron muestras suficientes en esa etapa de la polimerización. Al incrementar la concentración de surfactante, la velocidad de polimerización individual del TMI también aumenta. Este incremento en la velocidad fue debido a la existencia de un mayor número de sitios activos durante la etapa de polimerización (partículas). Asimismo, se puede observar que durante la polimerización con 1.55 mM de surfactante, la conversión individual del TMI presentó un valor máximo y después disminuyó ligeramente. Como se ha mencionado anteriormente, no es la concentración de

TMI en el polímero la que disminuye, sino la concentración de grupos isocianato. En este caso, la hidrólisis de los grupos isocianato se presentó a consecuencia de que se obtuvieron diámetros de partícula menores con el aumento en la concentración de surfactante. Esto ya ha sido reportado por El-Aasser et al.⁽⁶⁾, quienes polimerizaron en emulsión P(St-BuA-TMI) y encontraron que la hidrólisis de los grupos isocianato del TMI incrementaba a medida que el diámetro de partícula era menor. Este comportamiento fue debido a que aumentó el área interfacial de contacto entre las partículas y el agua y por lo tanto, la probabilidad de que los grupos isocianato se hidrolicen.

5.4.2. Diámetro de partícula durante la polimerización

En la Figura 30 se presenta la evolución del diámetro de partícula con el avance de la reacción para la polimerización en emulsión a 40°C del sistema VAc/BuA/TMI, utilizando diferente concentración de surfactante. Se puede apreciar que al polimerizar a mayor concentración de surfactante, los diámetros fueron inferiores a cualquier conversión. Este comportamiento es frecuentemente reportado para la técnica de polimerización en emulsión, donde un incremento en la concentración de surfactante favorece la formación de un mayor número de partículas de menor tamaño^(8,14,22,63).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

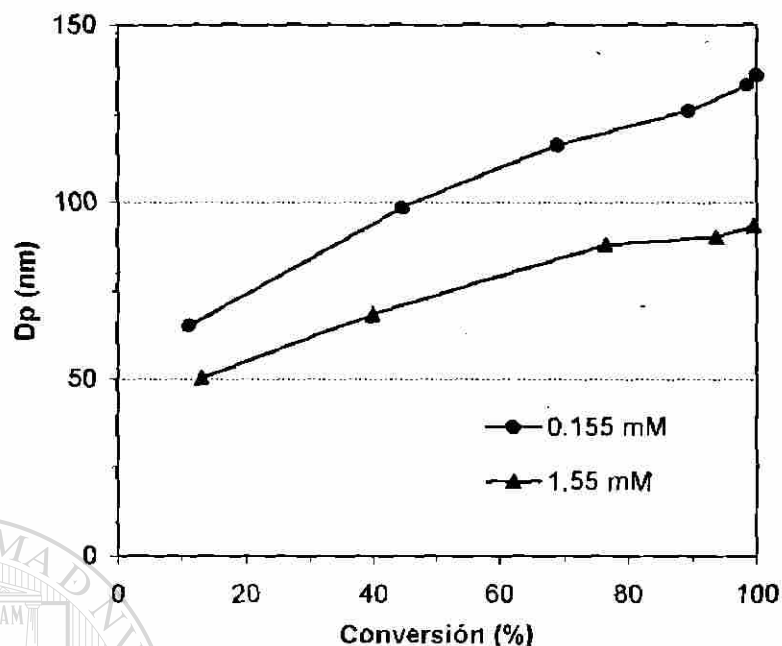


Figura 30. Evolución del diámetro de partícula con el avance de la reacción para la polimerización en emulsión a 40°C del sistema VAc/BuA/TMI, utilizando diferente concentración de surfactante.

Por otra parte, se observó que el diámetro de partícula aumentó en ambas reacciones a medida que la conversión transcurrió. Lo anterior es debido a que, una vez concluido el período de nucleación, el diámetro de las partículas aumenta hasta que se consume la totalidad del monómero que se encuentra sin reaccionar⁽⁶⁾. Como resultado de lo anterior, el diámetro de partícula final de cada polimerización fue de 136 y 93 nm cuando se utilizó 0.155 y 1.55 mM de surfactante, respectivamente.

5.4.3. Hidrólisis del TMI durante el almacenamiento de los látices

En la Figura 31 se presenta el comportamiento del TMI remanente en el polímero durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 40°C con diferente concentración de surfactante.

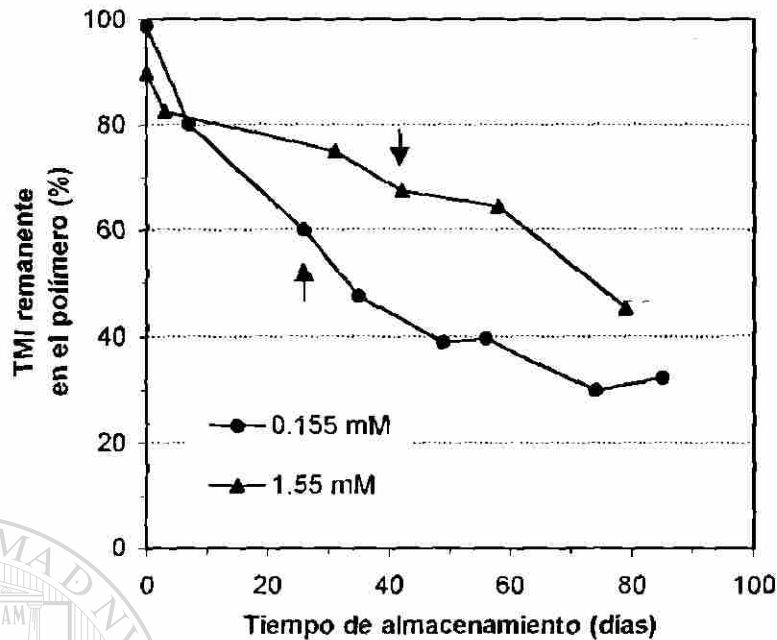


Figura 31. Comportamiento del TMI remanente en el polímero durante su almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 40°C con diferente concentración de surfactante. Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.

Se puede observar que al momento de almacenar los látices se tuvo un 98.7 y 89.6% de los grupos isocianato del TMI que se adicionaron al inicio de la reacción, cuando la concentración de surfactante fue de 0.155 y 1.55 mM, respectivamente. La pérdida de dichos grupos en el primer caso está dentro de la incertidumbre de la técnica de titulación, mientras que la pérdida del 10.4% en el segundo caso, fue ocasionada por la hidrólisis de tales grupos durante la polimerización. Asimismo, se puede apreciar como durante el almacenamiento de ambos látices, se presentó la hidrólisis de los grupos isocianato del TMI.

Por otra parte, cabe mencionar que las muestras de terpolímero que se obtuvieron de los látices con 0.155 y 1.55 mM de surfactante, fueron solubles en tolueno anhidro hasta los 26 y 42 días de almacenamiento, respectivamente. Sin embargo, en las siguientes determinaciones ambas muestras de terpolímero también fueron parcialmente insolubles, ya que una parte de este

se quedaba suspendida en forma de gel (polímero entrecruzado). La discusión sobre la formación del gel y la porción de polímero que continuó siendo soluble en tolueno anhidro ya fue planteada anteriormente en la sección 5.3.3.

5.4.4. Estabilidad coloidal de los látices durante su almacenamiento

En la Figura 32 se presenta el comportamiento del diámetro de partícula durante el almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 40°C con diferente concentración de surfactante.

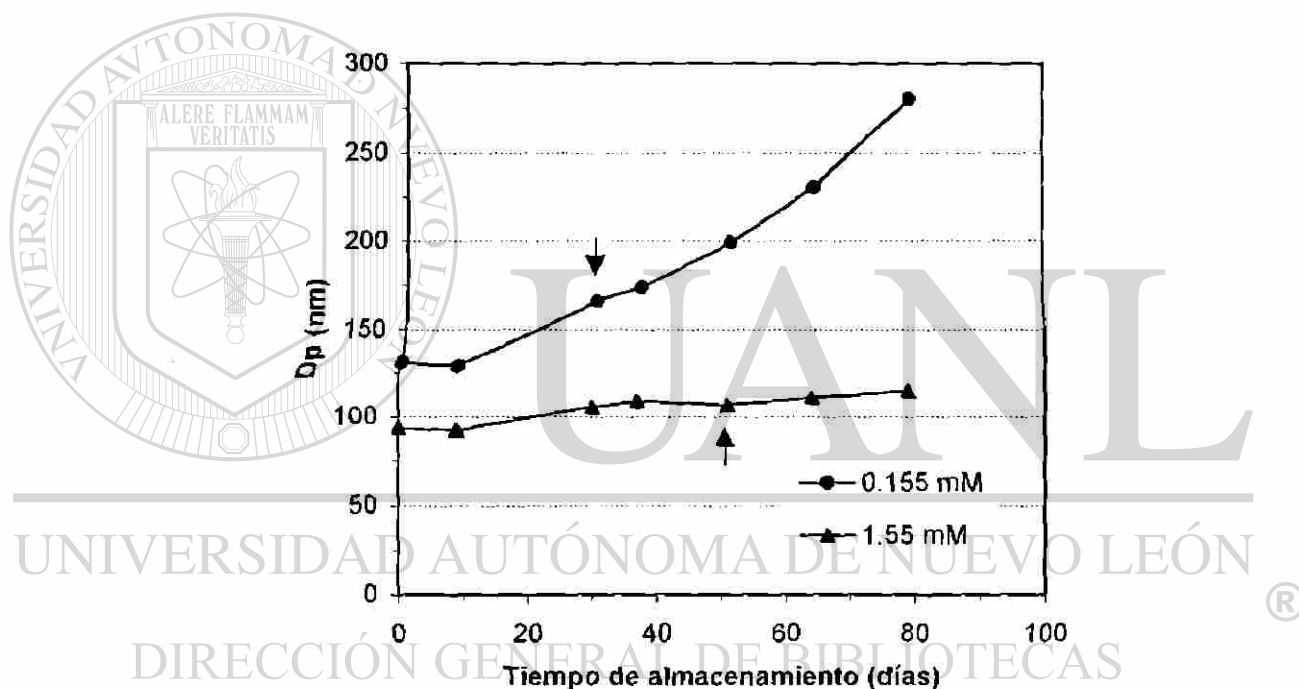
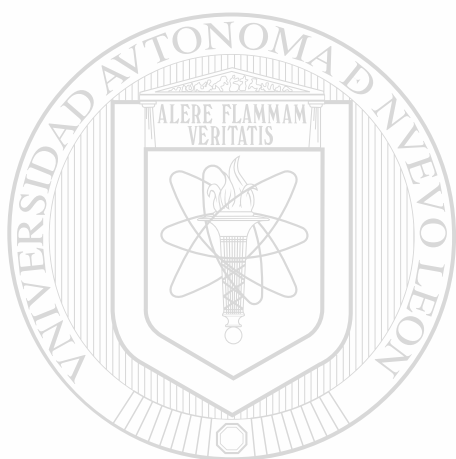


Figura 32. Comportamiento del diámetro de partícula durante el almacenamiento, en látices de P(VAc-BuA-TMI) obtenidos a 40°C con diferente concentración de surfactante. Las flechas indican la determinación a partir de la cual se observó la presencia de gel en las muestras de polímero.

Se puede observar que al incrementar la concentración de surfactante la estabilidad coloidal de las partículas aumentó considerablemente, es decir, no se observó una variación apreciable en el diámetro de partícula. Dicho comportamiento es comúnmente reportado en la literatura, donde se menciona

que al incrementar la cantidad de surfactante en la formulación, la estabilidad coloidal de las partículas también aumenta⁽⁶⁴⁾.

Por otra parte, de acuerdo a los resultados de solubilidad obtenidos en la sección 5.4.3, se puede deducir que las reacciones de entrecruzamiento ocurridas en el látex con una mayor concentración de surfactante, se llevaron a cabo dentro de las partículas, ya que el diámetro de partícula varió muy poco a pesar de que el polímero ya estaba parcialmente entrecruzado a los 42 días de almacenamiento.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

6.- CONCLUSIONES

- 1) El TMI retarda la cinética de polimerización ya que disminuye la constante de velocidad de propagación. Lo anterior debido a restricciones estéricas ocasionadas por los voluminosos grupos metilo y fenilo y a la mayor estabilidad por resonancia del radical en propagación.
- 2) El diámetro de partícula final es menor a medida que disminuye la concentración de monómero más hidrófilo (VAc). Esto debido a una disminución en la longitud de la cadena crítica (j_{cr}) de los radicales oligoméricos solubles en el agua, ocasionando que el número de partículas incremente.
- 3) Al polimerizar a 40°C, con una concentración de surfactante de 0.155mM (abajo de CMC), no se hidrolizan los grupos isocianato del TMI. Sin embargo, un incremento en la temperatura de reacción a 60°C ocasiona una hidrólisis significativa (> 25%) debido a que la constante de reacción de hidrólisis también aumenta. Por otra parte, al incrementar la concentración de surfactante a 1.55 mM (arriba de CMC) también se observa la hidrólisis de los grupos isocianato, en este caso debido a la disminución en el diámetro de partícula lo cual ocasiona que el área de contacto entre las partículas y el agua aumente y por consiguiente, que la posibilidad de que tales grupos se hidrolicen sea mayor.
- 4) Utilizar NaHCO_3 durante la polimerización a 60°C ocasiona que la cinética de polimerización disminuya. Esto debido a que no se logran mantener emulsificados a los monómeros, ocasionado que la velocidad a la cual se transportan de las gotas a las partículas sea menor que la velocidad a la cual se consumen por polimerización dentro de éstas últimas. Sin embargo, dicha sal inhibe por completo la reacción de hidrólisis de los grupos isocianato de TMI.

- 5) El TMI origina inestabilidad coloidal al látex durante su almacenamiento, ya que sus grupos isocianato se hidrolizan y posteriormente, al estar en un medio ácido dan origen a la sal de amonio la cual disminuye la densidad de carga en la superficie de las partículas ocasionando su coagulación.
- 6) La adición de NaHCO_3 al látex de P(VAc-BuA-TMI) reduce significativamente la hidrólisis de los grupos isocianato del TMI durante su almacenamiento. Esto debido a la disminución y/o eliminación de los residuos ácidos generados por el iniciador, lo que reduce la formación de la sal de amonio e incrementa la estabilidad coloidal del látex.
- 7) Las reacciones de entrecruzamiento llevadas a cabo en el látex de P(VAc-BuA-TMI) durante su almacenamiento son de dos tipos, una de ellas origina la amida y la otra un nuevo éster (transesterificación). La amida se forma al reaccionar el grupo amino producto de la hidrólisis del grupo isocianato con el éster del acrilato de butilo mientras que el nuevo éster se origina al reaccionar el grupo alcohol producto de la hidrólisis del grupo acetato con el éster del acrilato.

De acuerdo a las conclusiones encontradas en este trabajo de investigación, se recomienda trabajar a una temperatura de reacción de 40°C para que los grupos isocianato del TMI no se hidrolicen durante la polimerización. Si la intención es incrementar la velocidad de polimerización aumentando la temperatura de reacción sin hidrolizar al TMI, se sugiere que se utilice otro surfactante, el cual pueda emulsificar a la mezcla de monómeros en presencia de NaHCO_3 . En cambio, si se desea disminuir su hidrólisis durante el almacenamiento del látex, se sugiere modificar el pH a 5 o 7 mediante la adición de NaHCO_3 y posteriormente mantenerlo constante.

7.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- W.P. Weizer, "Emulsion Polymers", The Freedonia Group, Inc., Cleveland, OH., 1996.
- 2.- I.I. Rubin, "Handbook of Plastic Materials and Technology", John Wiley & Sons, New York (1990).
- 3.- S. Mohammed, E.S. Daniels, A. Klein and M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 911 (1996).
- 4.- Y. He, E.S. Daniels, A. Klein, M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1967 (1997).
- 5.- J. Xu, V.L. Dimonie, E.D. Sodal, M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 965 (1998).
- 6.- S. Mohammed, E.S. Daniels, L.H. Sperling, A. Klein, M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1869 (1997).
- 7.- H. Yildirim Erbil, "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers", CRC press (2000).
- 8.- G. Odian, "Principles of Polymerization", John Wiley & Sons, Inc., New York (1991).
- 9.- M.S.M. Alger, "Polymer Science Dictionary", Elsevier Applied Science, New York (1990).
- 10.- N.A. Dotson, R. Galván, R.L. Laurence, M. Tirrell, "Polymerization Process Modeling", New York (1996).
- 11.- R.S. Kshirsagar and G.W. Poehlein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 909 (1994).
- 12.- M.P. Stevens, "Polymer Chemistry and Introduction", Oxford University Press, New York (1990).
- 13.- R.E. Kirk and D.F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, USA (1982).
- 14.- M.M.H. Ayoub, H.E. Nasr & N.N. Rosik, *Polymer International*, **44**, 413 (1997).
- 15.- N. Friis and L. Nyhagen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2311 (1973).
- 16.- R.L. Zöllars, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1353 (1979).

- 17.- N. Friis and A.E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 97 (1975).
- 18.- M. Nomura and S. Sasaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1043 (1978).
- 19.- B.W. Brooks and J. Wang, *Polymer*, **34**(1), 119 (1993).
- 20.- M. Nomura, M. Harada, W. Eguchi and S. Nagata, *Polymer Preprints ACS*, **16**(1), 217 (1975).
- 21.- A.S. Babran, A.B. Moustafa, A.A. Yehia and S.M.M. Shendy, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **28**, 411 (1990).
- 22.- S. Sajjadi, B.W. Brooks, *J. Polym. Sci.*, **37**, 3957 (1999).
- 23.- C.S. Chern and Y.C. Chen, *Polymer Journal*, **28**(7), 627 (1996).
- 24.- M.B. Urquiola, V.L. Dimonie, E.D. Sodu, and M.S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 2619 (1992).
- 25.- S. Sajjadi, *J. Polym. Sci.: part A: Polym. Chem.*, **38**, 3612 (2000).
- 26.- I. Capek, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1137 (1994).
- 27.- I. Capek, *Polymer Journal*, **26**(10), 1151 (1994).
- 28.- I. Capek, J. Barton, E. Orolinova, *Chemické Zvesti*, **38**, 803 (1984).
- 29.- X.Z. Kong, C. Pichot, J. Guillot, and J.Y. Cavallé, Chap. 11 in "*Polymer Latexes. Preparation, Characterization and Applications*", ACS Symposium Series 492, Washington, D.C. (1991).
- 30.- X.Z. Kong, C. Pichot and Guillot, *Eur. Polym. J.*, **24**, 485 (1988).
- 31.- G.A. Vandezande and A. Rudin, Chap. 8 in "*Polymer Latexes. Preparation, Characterization and Applications*", ACS Symposium Series 492, Washington, D.C. (1991).
- 32.- G.A. Vandezande and A. Rudin, Chap. 9 in "*Polymer Latexes. Preparation, Characterization and Applications*", ACS Symposium series 492, Washington, D.C. (1991).
- 33.- K. Chujo, Y. Harada, S. Tonuhara and K. Tanaka. *J. Polym. Sci.* **C27**, 321 (1969).
- 34.- R.W. Dexter, R. Saxon, and D.E. Fiori, *Journal of Coatings Technology*, **58**, 43 (1986).

- 35.- A. Ravve, *American Paint Journal*, 20 (1971).
- 36.- E.A. Castro, R.B. Moodie, and P.J. Sansom, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 737 (1985).
- 37.- P.M. Mader, *J. Org. Chem.*, **33**(6), 2253 (1968).
- 38.- S. Mohammed, E. S. Daniels, A. Klein, y M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 685 (1998).
- 39.- J.G. Dick, "Química Analítica", Editorial el Manual Moderno, México (1979).
- 40.- I.A. Maxwell, B.R. Morrison, D.H. Napper, R.G. Gilbert, *Macromolecules*, **24**, 1629 (1991).
- 41.- H. De Bruyn, R.G. Gilbert and M.J. Ballard, *Macromolecules*, **29**, 8666 (1996).
- 42.- M.E. Treviño Martínez, Tesis Doctoral, UNAM, México D. F., 2002. (en redacción)
- 43.- B.R. Vijayendran, "Polymer Colloids II" Part 1, Edited by R.M. Fitch, Plenum Press, New York (1980).
- 44.- J. March, "Advanced Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Fourth Edition, New York (1992).
-
- 45.- E.J.W. Verwey and J.G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Coloids", Elsevier, New York (1948).
- 46.- H.R. Kruyt, "Colloid Science", Elsevier, New York (1952).
- 47.- R. Buscall and R.H. Ottewill, Chap. 5 in "Polymer colloids", R. Buscall, T. Corner and J.F. Stageman, Elsevier, New York (1985).
- 48.- P.C. Hiemenz, Chap. 12 in "Principles of Colloid and Surface Chemistry", M. Dekker, New York (1986).
- 49.- F.K. Hansen and J. Ugelstad, Chap. 2 in "Emulsión Polymerization", I. Piirma, Academic Press, New York (1982).
- 50.- G. Lichti, R.G. Gilbert, and D.H. Napper, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **21**, 269 (1983).
- 51.- M.M.H. Ayoub, H.E. Nasr, and N.N. Rozik, *J. M. S.- Pure Appl. Chem.*, **A35**(7&8), 1415 (1998).

- 52.- S.E. Shim, Y.J. Cha, J.M. byun, S. Choe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 2259 (1999).
- 53.- V.I. Yeliseyeva, in "*Emulsion Polymerization*", I. Piirma (Ed.), Academic Press, Vol. 7, New York (1982).
- 54.- M. Nomura, M. Harada, W. Eguchi, S. Nagata, , *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 835 (1972).
- 55.- M. Zubitur, J.M. Asua, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 841 (2001).
- 56.- S. Sajjadi and B.W. Brooks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3094 (1999).
- 57.- G.W. Poehlein, "*Reaction Engineering for Emulsion Polymerization*", in *Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology*, Vol. 2, M.S. El-Aasser, Ed. Lehigh University (2000).
- 58.- H. Rakoff y N.C. Rose, "*Química Orgánica Fundamental*", Editorial Limusa, México (1974).
- 59.- A.S. Wingrove y R.L. Caret, "*Química Orgánica*", Editorial Harla, México (1984).
- 60.- R.T. Morrison y R.N. Boyd, "*Química Orgánica*", Fondo Educativo Interamericano, México (1985).
- 61.- L. Varela de la Rosa. E.D. Sodal, M.S. El-Aasser, A. Klein, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4054 (1999).
-
- 62.- M. Nomura, M. Harada, W. Eguchi and S. Nagata, Chapter 7, ACS Symposium Series 24, (1975).
- 63.- M.B. Urquiola, V.L. Dimonie, E.D. Sodal, and M.S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 1403 (1993).
- 64.- F.K. Hansen and J. Ugelstad, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3047 (1979).

