CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DEL ACRILATO DE 2-ETILHEXILO CON ACRILAMIDA PARA LA OBTENCIÓN DE UN ADHESIVO SENSIBLE A LA PRESIÓN

Presentado por:

I.Q. ROBERTO GONZÁLEZ BLANCO

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesores.

M.C. María Esther Treviño Martínez

Dr. Raúl Guillermo López Campos

Saltillo, Coahuila. Noviembre de 2009

Dedicada a los héroes más grandes de mi vida

"MIS QUERIDOS VIEJOS"

mi mami Margarita Blanco Pérez

y

mi papi Heriberto González Hernández

quienes son la base de toda mi inspiración ya que sin ellos mi vida no tendría sentido, los quiero y los llevo dentro de mi corazón.

También con una dedicación muy especial a todos mis sobrinos de quienes me siento muy orgulloso y bendecido por su llegada a mi vida ya que en ellos puedo ver la inocencia y pureza de la vida y, que son sin lugar a dudas a quienes intento mostrarles que en la vida cuando se quiere lograr un sueño "si es posible" ya que solo basta con soñar a lo infinito ya que al final de cuentas que sería un hombre sin sueños y, que ojalá que cuando llegue el tiempo de volar en busca de sus propios sueños no exista nada ni nadie que corte sus alas y que puedan cruzar horizontes en busca de ellos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CIQA, por aceptarme en su plan de estudios por las facilidades y apoyo en la realización de todo este trabajo.

Al CONACYT, por la beca (211986) otorgada para la realización de mis estudios de maestría en este centro de investigación.

A la empresa Tuk, por el apoyo en la realización de diferentes pruebas a los materiales.

A mis asesores la M.C. María Esther Treviño Martínez y el Dr. Guillermo López Campos por su asesoramiento, tiempo y valiosas enseñanzas durante el desarrollo del presente trabajo así como su confianza y apoyo.

A mis sinodales el Dr. Enrique Saldívar Guerra, el Dr. Enrique Jiménez Regalado y el Dr. René Darío Peralta Rodríguez, que con sus críticas y sugerencias enriquecieron este trabajo.

"Como debe de ser" un agradecimiento muy especial al Dr. Jorge Herrera Ordóñez por su apoyo y disponibilidad durante el desarrollo de mi tesis.

A la M.C. Silvia Torres por su apoyo en la caracterización de los materiales, por sus aportaciones y comentarios. A la M.C. Hened Saade Caballero, a la M.C. Gladys Cortéz Mazatán y a la M.C. Diana G. Ramírez Wong por su valiosa colaboración y apoyo durante el desarrollo de la tesis.

A mi familia por su apoyo, comprensión y por alentarme a seguir superándome en la vida.

A todos mis amigos Raúl I. Villiers, J. Alberto Rodríguez, Rodrigo Ojeda, J. Luis Castillo, Edmud Pérez, Dan Zaragoza, Alberto I. Cano, Karla Gutiérrez, Almendra Ordaz, Libertad Muñoz, Nayeli Chavero, Ma. Monica Bustano, Enrique arias, Enrique García, Jorge L. García y a todos los demás amigos que no incluyo por escrito ya que necesitaría toda una vida para nombrarlos, pero que saben lo muy agradecido que estoy con todos ellos.

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se estudió el efecto de la concentración de acrilamida (AM), 0 al 10 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros, en su polimerización en emulsion por lotes con el acrilato de 2-etilhexilo (2-EHA). Se encontró que la concentración de AM afectó de una manera directa al diámetro de partícula y de una manera inversa a la velocidad de reacción, sin afectar a la conversión final. Todos los látex fueron estables durante la polimerización. También se llevó a cabo una serie de polimerizaciones en semicontinuo, donde se estudió el efecto de la AM (2, 6 y 10 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros) y del ter-dodecil mercaptano (TDM) (0.05, 0.1 y 0.15 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros), sobre el diámetro de partícula, viscosidad, densidad de entrecruzamiento de la fracción gel, peso molecular de la fracción soluble y propiedades de los látex al ser evaluados como adhesivos sensibles a la presión. El efecto del TDM fue más notorio en relación al contenido de gel y densidad de entrecruzamiento del mismo, donde se observó una relación inversa. Nuevamente, la AM tuvo un efecto directo sobre el diámetro de partícula, el cual se incrementó marcadamente hacia el final de las polimerizaciones, pero sin llegar a la formación de coágulos. La AM tuvo un efecto directo sobre la viscosidad de los látex, lo cual se atribuye a la presencia de poliacrilamida (PAM) en la fase acuosa. No se observó efecto de la AM sobre el contenido de gel, pero sí sobre la densidad de entrecruzamiento del mismo, debido a que las cadenas de PAM podrían formar parte de los geles por la formación de puentes de hidrógeno con las unidades de AM presentes en las cadenas de P(2-EHA). Esto tuvo como consecuencia que el nivel de rigidez del polímero a altos contenidos de AM fue tal que afectó negativamente las propiedades de pegajosidad y fuerza de adhesión.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....viii

ÍNDICE DE ESQUEMAS.....xi

ÍNDICE DE TABLAS.....xiii

NOMENCLATURA.....xiv

1. INTRODUCCIÓN.....1

2. ANTECEDENTES 3

2.1. Aspectos Generales de los polímeros.....3

2.1.1. Estructura molecular 3

2.1.2. Polaridad 4

2.1.3. Peso molecular 5

2.1.4. Propiedades térmicas de los polímeros.....7

2.2. Polimerización por radicales libres 8

2.2.1. Formación de polímeros ramificados y entrecruzados 10

2.3. Copolimerización 13

2.3.1. Copolímeros.....13

2.3.2. Ecuación de composición y relaciones de reactividad. 13

2.4. Polimerización en emulsión. 17

2.4.1. Mecanismo de la polimerización en emulsión por lotes.....22

2.4.2. Polimerización en emulsión en semicontinuo 25

2.5. Formación de películas a partir de látex 28

2.6. Conceptos básicos sobre adhesión. 30

2.7. Adhesivos sensibles a la presión. 33

2.7.1 Definición y propiedades. 33

2.7.2. Construcción de las cintas PSA. 37

2.7.3. Tecnología de procesos para la obtención de PSA's. 37

3. HIPÓTESIS 40

4. OBJETIVOS 41

5. PARTE EXPERIMENTAL 42
5.1. Reactivos y materiales..... 42
5.2. Equipo 42
5.3. Metodología 44
5.3.1. Polimerización por lotes 44
5.3.2. Polimerizaciones en régimen semicontinuo. 46
5.3.3. Determinación de la conversión por gravimetría 48
5.3.4. Determinación del tamaño de partícula 49
5.3.5. Medición de la viscosidad de los látex 49
5.3.6. Determinación del contenido de gel en el polímero 49
5.3.7. Determinación del peso molecular de la fracción de polímero soluble 50
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 51
6.1. Polimerización por lotes 51
6.2. Polimerización en régimen semicontinuo 60
6.2.1. Contenido de gel y MWD 72
6.2.2. Propiedades de los PSA 81
7. CONCLUSIONES 87
8. REFERENCIAS 90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Nombre	Página
2.1.	Representación de las diferentes estructuras poliméricas que se pueden obtener en una polimerización.	4
2.2.	Representación esquemática de las fuerzas de atracción generadas por los puentes de hidrógeno en la poliamida 66.	5
2.3.	Representación de la estructura química para cada uno de los grupos y su polaridad.	5
2.4.	Representación de una curva de distribución de pesos moleculares de un polímero.	6
2.5.	Curvas de distribución de pesos moleculares asimétricas y simétricas.	6
2.6.	Representación esquemática de una molécula de surfactante.	18
2.7.	Esquema que representa el funcionamiento de un surfactante iónico y uno polimérico.	19
2.8.	Esquema de la teoría del anclaje mecánico.	31
2.9.	Esquema de la teoría electrostática.	31
2.10.	Esquema de la teoría de adsorción.	32
2.11.	Esquema de la teoría de quimisorción.	33
2.12.	Esquema de la teoría de difusión.	33
5.1.	Sistema de reacción empleado en las polimerizaciones en régimen semicontinuo.	44
6.1.	Efecto de la concentración de AM sobre la conversión durante su polimerización en emulsión por lotes con el 2-EHA.	51
6.2	Efecto de la concentración de AM sobre la velocidad de reacción durante su polimerización en emulsión por lotes con el 2-EHA.	52
6.3.	Efecto de la concentración de AM sobre el comportamiento del D_p durante su polimerización en emulsión por lotes con el 2-EHA.	58

6.4. Efecto de la concentración de AM sobre el comportamiento del N_p durante su polimerización en emulsión por lotes con el 2-EHA. 59

6.5. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre la conversión de los látex obtenidos en polimerización en emulsión en régimen semicontinuo. 62

6.6. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre el D_p de los látex obtenidos en polimerización en emulsión en régimen semicontinuo. 64

6.7 Gráfica tridimensional del efecto de la concentración de AM y TDM sobre el D_p de los látex obtenidos en polimerización en emulsión en régimen semicontinuo. 68

6.8. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre el N_p de los látex obtenidos en polimerización en emulsión en régimen semicontinuo. 69

6.9. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre la viscosidad de los látex obtenidos en polimerización en emulsión en régimen semicontinuo. Velocidad de corte de 1 a 1000 s^{-1} a 25 ºC. 70

6.10. Gráfica tridimensional del efecto de la concentración de AM y TDM sobre la viscosidad de los látex obtenidos en polimerización en emulsión en régimen semicontinuo. 71

6.11. Gráfica tridimensional del efecto de la concentración de AM y TDM sobre el contenido de gel de muestras de polímero obtenidas al final de la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo. 72

6.12. Gráfica de "Q" vs. "δ_s" de los solventes utilizados para la determinación del δ_p. 76

6.13. Gráfica tridimensional del efecto de la concentración de AM y TDM sobre el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento de la fracción no soluble de los polímeros obtenidos en emulsión en régimen semicontinuo. 77

6.14. FTIR de la fracción gel de una muestra tomada al final de la polimerización en emulsion en semicontinuo (+)(+). 78

6.15. FTIR de la fracción soluble de una muestra tomada al final de la polimerización en emulsion en semicontinuo (+)(+). 79

6.16. Gráfica de la distribución de pesos moleculares de la fracción soluble de los polímeros obtenidos en emulsión en régimen semicontinuo. 81

6.17. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre la pegajosidad de los látex finales obtenidos mediante polimerización en emulsión en régimen semicontinuo. 82

6.18. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre la fuerza de adhesión de los látex finales obtenidos mediante polimerización en emulsión en régimen semicontinuo. 85

6.19. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre la fuerza cohesiva de los látex finales obtenidos mediante polimerización en emulsión en régimen semicontinuo. 86

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema	Nombre	Página
2.1.	Representación de los movimientos de cadenas ocasionados por diferentes tipos de energías.	7
2.2.	Mecanismo de reacciones de transferencia intramolecular de cadena que se presentan en la polimerización de monómeros acrílicos como el BA y 2-EHA.	12
2.3.	Mecanismo de reacciones de transferencia intermolecular de cadena que se presentan en la polimerización de monómeros acrílicos como el BA y 2-EHA.	12
2.4.	Diagrama esquemático de lo que ocurre durante una reacción de polimerización en emulsión convencional según el mecanismo propuesto por Harkins, y evolución de la conversión, tasa de polimerización y número de partículas.	24
2.5.	Esquema propuesto para la formación de partículas en polimerización en emulsión.	25
2.6.	Especies presentes en una polimerización en emulsión en semicontinuo para una alimentación lenta de monómero y una alimentación rápida de surfactante.	27
2.7.	Especies presentes en una polimerización en emulsión en semicontinuo para una alimentación lenta de monómero y surfactante.	28
2.8.	Especies presentes en una polimerización en emulsión en semicontinuo para una alimentación de monómero rápida y una alimentación de surfactante lenta.	28
2.9.	Esquema de la formación de una película de adhesivo.	30
2.10.	Representación esquemática para la medición de la pegajosidad de un PSA.	35
2.11.	Representación esquemática para la medición de la fuerza de adhesión de un PSA a diferentes ángulos.	35
2.12.	Representación esquemática para la medición de la fuerza cohesiva de un PSA.	36

6.1. Estructuras en resonancia que presenta la AM cuando está en contacto con un solvente polar como el agua. 53

6.2. Mecanismo de la nucleación de una partícula. 54

6.3. Representación esquemática de la formación de aglomerados por puente. 60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Nombre	Número
2.1.	Composición química de las cuatro principales clases de PSA's.	38
2.2.	Comparación de las tecnologías de los PSA's.	38
5.1.	Formulación utilizada en las polimerizaciones en emulsión por lotes.	45
5.2	Formulación utilizada en las polimerizaciones en emulsión en régimen semicontinuo.	47
6.1.	Comparación de los resultados de D_p obtenidos en las polimerizaciones en emulsión en régimen semicontinuo con toma de muestras y sin toma de muestras.	64
6.2.	Valores de efectos e intervalos de confianza estimados para la concentración de AM y TDM sobre el D_p final de los látex obtenidos en las polimerizaciones en emulsión en semicontinuo con un nivel de confianza de 90 %.	66
6.3.	Valores de efectos e intervalos de confianza estimados para la concentración de AM y TDM sobre el D_p final de los látex obtenidos en las polimerizaciones en emulsión en semicontinuo con un nivel de confianza de 95 %.	67
6.4	Solventes utilizados para la determinación del parámetro de solubilidad del polímero.	76
6.5.	Valores del M_n, M_w e IP de los polímeros obtenidos en las polimerizaciones en emulsión en régimen semicontinuo con toma de muestras.	80

NOMENCLATURA

Abreviaciones

PSA's	Adhesivos sensibles a la presión.
2-EHA	Acrilato de 2-etilhexilo.
AM	Acrilamida.
TDM	Ter-dodecil mercaptano.
CTA	Agente de transferencia de cadena.
PS	Poliestireno.
MWD	Distribución de pesos moleculares.
SCB	Ramificaciones de longitud corta.
LCB	Ramificaciones de longitud larga.
SAN	Poli(estireno-co-acrilonitrilo).
CMC	Concentración micelar crítica.
MFFT	Temperatura mínima de formación de película.
KPS	Persulfato de potasio.
SDS	Dodecil sulfato de sodio.
HQ	Hidroquinona.
GPC	Cromatografía de permeación en gel.
QLS	Dispersión cuasielástica de luz.
THF	Tetrahidrofurano.
PAM	Poliacrilamida.
P(2-EHA)	Poli(Acrilato de 2-etilhexilo).
IP	Índice de polidispersidad.
MMA	Metacrilato de metilo.
MW	Peso molecular.

Símbolos

M_w	Peso molecular promedio en peso.
M_n	Peso molecular promedio en número.
M_c	Peso molecular entre puntos de entrecruzamiento.
T_g	Temperatura de transición vítrea.
T_m	Temperatura de fusión cristalina.
D_p	Diámetro de partícula.
N_p	Número de partículas.
$R\bullet$	Radical de iniciador.
M	Monómero.
$M_1\bullet$	Radical propagante con una unidad monomérica.
$M_2\bullet$	Radical propagante con dos unidades monoméricas.
$M_3\bullet$	Radical propagante con tres unidades monoméricas.

k_d	Constante de velocidad de descomposición.
k_i	Constante de velocidad de iniciación.
k_{tc}	Constante de velocidad de terminación por combinación.
k_{td}	Constante de velocidad de terminación por desproporción.
k_p	Constante de velocidad de propagación.
k_t	Constante de velocidad de terminación.
k_{tr}	Constante de velocidad de transferencia de cadena.
k_a	Constante de velocidad de reiniciación.
k_{11}	Constante de velocidad de homopropagación de radical terminado en M_1.
k_{12}	Constante de velocidad de propagación cruzada de radical terminado en M_2.
k_{21}	Constante de velocidad de propagación cruzada de radical terminado en M_1.
k_{22}	Constante de velocidad de homopropagación de radical terminado en M_2.
r_1	Reactividad del monómero M_1.
r_2	Reactividades del los monómero M_2.
R_i	Velocidad de generación de radicales.
R_p	Velocidad de polimerización.
M_1	Monómero 1.
M_2	Monómero 2.
[M]	Concentración de monómero.
T-A	Molécula hipotética que funciona como agente de transferencia de cadena.
T	Átomo o fragmento de la molécula transferido a un radical en crecimiento.
P_p	Concentración del polímero.
W_i	Peso del polímero seco después de la extracción de la fracción soluble.
W_s	Peso del polímero hinchado.
W_o	Peso inicial del polímero.
χ	Parámetro de interacción Flory-Huggins.
β_1	Constante de origen entrópico del látex.
V_1	Volumen molar del solvente.
δ_s	Parámetro de solubilidad del solvente.
δ_p	Parámetro de solubilidad del polímero.
V_s	Volumen del polímero hinchado.
V_2	Fracción molar del polímero en el gel hinchado.
ρ_s	Densidad del solvente.
ρ_p	Densidad del polímero.

R	Constante universal de los gases ideales.
T	Temperatura absoluta.
Q	Índice de hinchamiento.
s	Estimado del error obtenido con v grados de libertad.
N	Número de experimentos en el diseño.
t	Estadística t del estudiante con v grados de libertad.
v	Número de réplicas menos 1.

1. INTRODUCCIÓN

Los adhesivos sensibles a la presión (PSA's) son aquellos que se adhieren a un sustrato rápida y firmemente bajo la aplicación de una ligera presión. Este tipo de adhesivos son utilizados en la producción de cintas autoadheribles, etiquetas y películas protectoras, las cuales pueden aplicarse sobre una gran variedad de materiales metálicos, plásticos, cerámicos, de madera, de piel y textiles.[1,2]

Las tres principales propiedades de este tipo de adhesivos son su pegajosidad (la capacidad del adhesivo para formar una unión con la superficie del sustrato), fuerza de adhesión (la fuerza con la cual se une el adhesivo a la superficie del sustrato) y fuerza cohesiva (la fuerza interna entre las moléculas de la película del adhesivo).[1]

Estas propiedades no son directamente proporcionales entre sí. Por lo que es necesario considerar los requerimientos de la aplicación, para tratar de obtener un balance óptimo al diseñar un nuevo PSA. Normalmente, la fuerza cohesiva disminuye a medida que se incrementan la pegajosidad y la fuerza de adhesión.[1]

Aunque los PSA's pueden ser obtenidos por diferentes procesos de polimerización, su obtención mediante polimerización en emulsión ha recibido una mayor atención en los últimos años. Esto es debido a que en este tipo de procesos se utiliza agua como fase continua reduciendo el uso de solventes y por lo tanto, se tiene un menor impacto ambiental.[1]

Los PSA's basados en copolímeros de monómeros acrílicos son los más competitivos porque con ellos es posible obtener un buen balance entre las propiedades finales del producto. Estos monómeros se pueden categorizar en tres clases: los primeros tienen una baja solubilidad en agua y son conocidos como *monómeros suaves* porque generan polímeros

con valores de temperatura de transición vítrea (T_g) muy bajos (Ej. 2-EHA, acrilato de butilo). Los segundos tienen una alta solubilidad en agua y son conocidos como *monómeros duros* porque generan polímeros con T_g altas (Ej. metacrilato de metilo, AM). La tercera clase está formada por *monómeros funcionales* que actúan como generadores de sitios de entrecruzamiento (Ej. ácido acrílico, ácido metacrílico). Generalmente, las formulaciones utilizadas para obtener PSA's con buenas propiedades contienen de un 70-90 % peso del monómero suave, 10-30 % peso del monómero duro y 3-6 % peso del monómero funcional.[1,2]

En el presente trabajo de investigación se estudió la polimerización en emulsión, por lotes y en semicontinuo, del 2-EHA, *monómero suave*, con AM, *monómero duro*. Se investigó el efecto de este último monómero y el de un CTA, TDM, sobre la cinética de la polimerización, las propiedades de los látex y las propiedades de los polímeros al ser utilizados como PSA's.

2. ANTECEDENTES

Los polímeros son macromoléculas constituidas por un gran número de moléculas pequeñas denominadas monómeros.[3] La naturaleza macromolecular de los polímeros les confiere una serie de características estructurales únicas, que a su vez dan lugar a una gran variedad de propiedades físicas de interés para un vasto número de aplicaciones.[4]

2.1. Aspectos Generales de los polímeros.

2.1.1. Estructura molecular.

La mayoría de los polímeros son formados por la polimerización de monómeros que tienen un doble enlace carbono-carbono, los cuales son llamados monómeros vinílicos. Estos monómeros reaccionan entre ellos para formar polímeros por conversión de sus dobles enlaces a enlaces sencillos, por ejemplo:[6]

$$n\mathrm{CH_2{=}CHY} \longrightarrow \left(\mathrm{CH_2{-}CHY}\right)_n \qquad (2.1)$$

Donde "Y" puede ser cualquier grupo sustituyente como hidrógeno, alquilo, arilo, nitrilo, éster, ácido, cetona, éter y halógeno.[4]

Según la forma de las cadenas los polímeros pueden ser clasificados como polímeros lineales, ramificados o entrecruzados. Idealmente, con los monómeros vinílicos como el estireno o el cloruro de vinilo, se obtienen polímeros lineales, sin embargo, es común que durante la polimerización ocurran reacciones que conduzcan a estructuras poliméricas ramificadas.

Los entrecruzamientos pueden ocurrir durante el proceso de polimerización o después mediante diversas reacciones químicas. En la Figura 2.1 se representan los diferentes estructuras poliméricas que pueden obtenerse dependiendo del tipo de monómero(s) o proceso(s) de polimerización utilizados.[3,5]

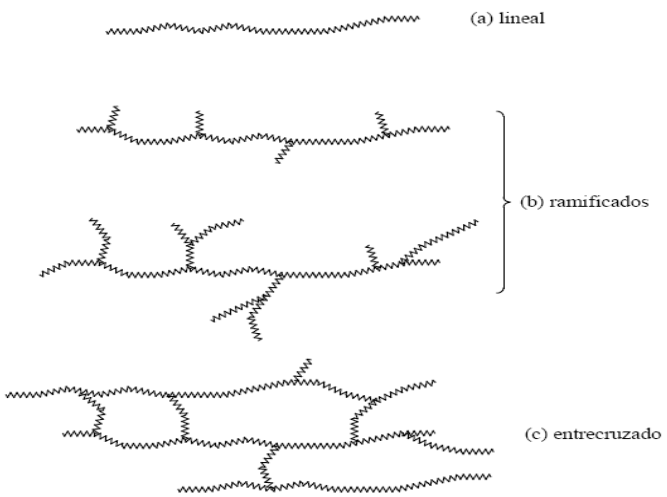


Figura 2.1. Representación de las diferentes estructuras poliméricas que se pueden obtener en una polimerización: lineal (a), ramificadas (b) y entrecruzada (c).[5]

Los polímeros lineales y ramificados tienen propiedades muy diferentes a los polímeros entrecruzados. Los primeros pueden disolverse, mientras que los segundos sólo se hinchan en presencia del disolvente y los últimos son insolubles. Otra diferencia importante es que los polímeros lineales y ramificados funden al ser calentados (*polímeros termoplásticos*), mientras que los entrecruzados sólo se reblandecen. Si el grado de entrecruzamiento es alto (*polímeros termofijos*), como en el caso de la fórmica, el calentamiento a alta temperatura ocasiona que el material se degrade sin mostrar reblandecimiento.[3,7]

2.1.2. Polaridad.

Otro de los factores que tienen una influencia importante sobre las propiedades de los polímeros, es la polaridad de los grupos presentes en las unidades monoméricas. En la Figura 2.2 se muestra un ejemplo típico de este tipo de polímeros como lo es el Nylon 66, donde los grupos polares amida forman puentes de hidrógeno intermoleculares, promoviendo la formación de regiones cristalinas entre las macromoléculas para dar lugar a ciertas propiedades físicas (baja fluencia, alta resistencia tensil, buena estabilidad dimensional, entre otras).[3,4,8]

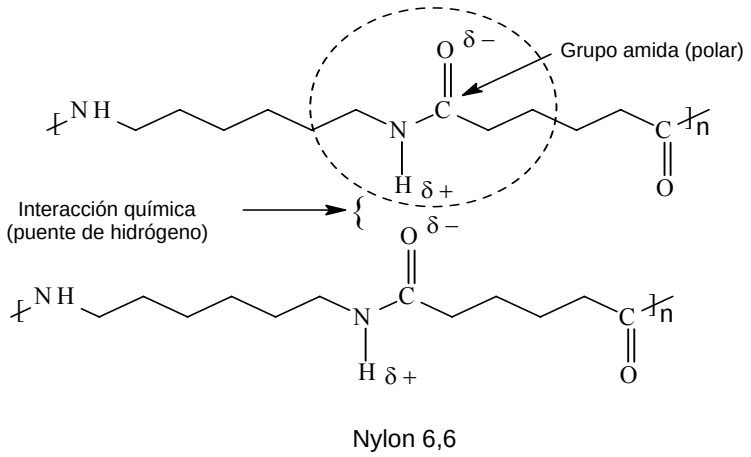


Figura 2.2. Representación esquemática de las fuerzas de atracción generadas por los puentes de hidrógeno en la poliamida 66.[9]

Otros grupos químicos polares en polímeros son los grupos alcohol (Ej. alcohol polivinílico), cetona (Ej. policetonas), ácido (Ej. poliácido acrílico), éster (Ej. poliéster), etc. En la Figura 2.3 se muestra la estructura química de cada uno de estos grupos y su polaridad.[4,9]

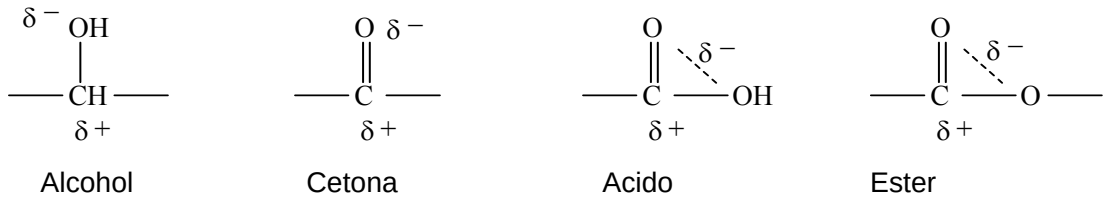


Figura 2.3. Representación de la estructura química para cada uno de los grupos y su polaridad.[9]

2.1.3. Peso molecular.

Durante la síntesis de los polímeros se combinan cadenas en crecimiento de diferente tamaño, por lo que al final de la polimerización se obtiene una misma masa polimérica conformada por macromoléculas de diferente peso molecular (MW). Esta diversidad de pesos moleculares se representa por una curva conocida como *distribución de peso molecular* (MWD) (Fig. 2.4).[3,4]

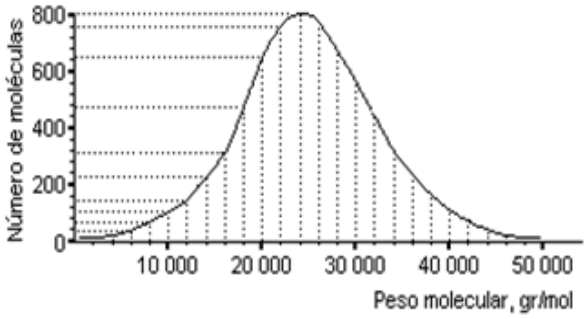


Figura 2.4. Curva de distribución de pesos moleculares de un polímero.[5]

A partir de esta curva se pueden calcular los pesos moleculares promedio en número (M_n) y peso molecular promedio en peso (M_w). La curva de MWD anterior es simétrica. Sin embargo, es común que en una reacción de polimerización se obtengan curvas asimétricas, o bien, curvas con más de un máximo (curvas bimodales). Al observar la Figura 2.5 podría decirse que la curva **a** es asimétrica e indica una alta concentración de cadenas de bajo MW y una cantidad relativamente baja de cadenas de altos MW; la curva **b**, también asimétrica, se encuentra sesgada hacia los altos MW y por último; la curva **c**, de tipo bimodal, indica la presencia de dos poblaciones de diferente MW, cada una de las cuales con su peso molecular promedio en el punto máximo correspondiente. Las curvas bimodales suelen formarse cuando ocurren dos mecanismos de polimerización diferentes durante la polimerización. Este tipo de curva también se observa en mezclas de dos polímeros con MWD diferentes.[4,10,11]

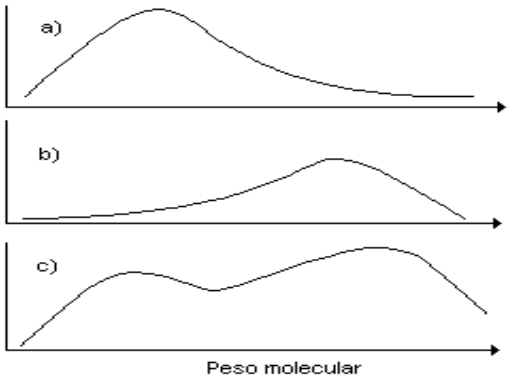
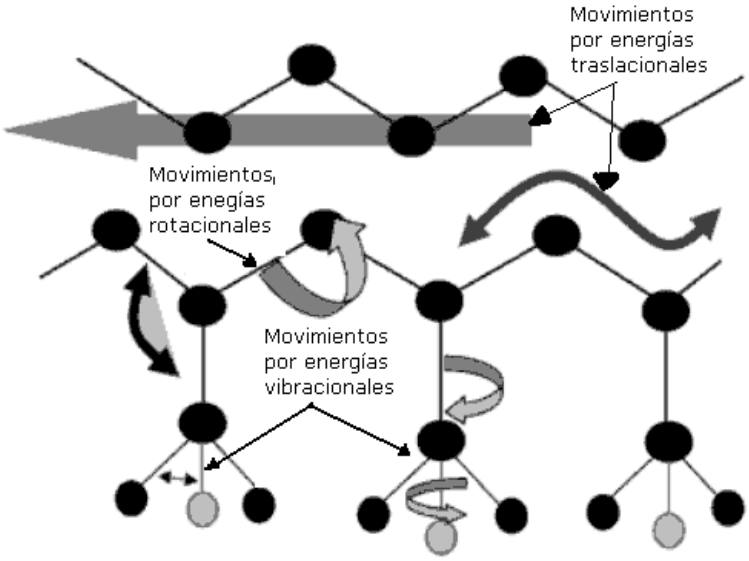


Figura 2.5. Curvas de MWD asimétricas (a y b) y bimodal (c).[11]

Los valores de M_n y M_w se relacionan entre sí por un tercer término llamado índice de polidispersidad, $IP = M_w/M_n$. Cuando la curva de MWD es angosta, M_n y M_w son muy parecidos, por lo que IP toma un valor cercano a 1. Esto significa que las cadenas que se formaron tienen un peso molecular muy similar. En cambio, cuando la curva es muy amplia y se tienen valores de IP mucho mayores que 1, significa que durante la polimerización se formaron cadenas con diferentes pesos moleculares.[3,10]

2.1.4. Propiedades térmicas de los polímeros.

Las cadenas de polímero manifiestan tres tipos de movimientos a diferentes energías: traslacionales, rotacionales y vibracionales. Los movimientos traslacionales y rotacionales están relacionados con el desplazamiento y rotación de las cadenas poliméricas con respecto al resto de las cadenas poliméricas presentes en el sistema. Los movimientos vibracionales están relacionados con los grupos adyacentes y se consideran independientes de los dos movimientos anteriores. En el Esquema 2.1 se presentan estos movimientos ocasionados por los diferentes tipos de energía.[3,12,13]



Esquema 2.1. Representación de los movimientos de cadenas ocasionados por diferentes tipos de energías.[12]

Los materiales poliméricos pueden presentar una o dos transiciones térmicas principales: la temperatura de fusión cristalina (T_m) y la T_g. La diferencia entre ambos tipos de transición térmica puede ser entendida con más claridad si se consideran los cambios que ocurren cuando un polímero líquido es enfriado. Primeramente, los movimientos traslacionales y rotacionales decrecen al enfriar la muestra hasta el punto en el cual la energía de ambos movimientos es esencialmente igual a cero, por lo que las moléculas podrían ser capaces de empaquetarse y ordenarse en un retículo cristalino, siempre que sean satisfechos ciertos requerimientos de simetría. A la temperatura que esto ocurre se le conoce como T_m. A medida que la temperatura continúa disminuyendo, la energía de los movimientos vibracionales disminuye hasta que éstos se detienen. A la temperatura que esto ocurre se le conoce como T_g.[3,5]

Los valores de T_m y T_g afectan las propiedades mecánicas del polímero y determinan el intervalo de temperatura en el cual puede ser empleado. Los polímeros completamente amorfos sólo mostrarán la T_g, mientras que los polímeros semicristalinos podrán exhibir ambas transiciones térmicas. [3,5]

2.2. Polimerización por radicales libres.

En el presente trabajo de investigación se llevaron a cabo polimerizaciones por radicales libres, por lo que a continuación se ofrece una descripción más detallada del mecanismo general que se ha planteado en este tipo de polimerización. Por principio, se asume que la formación de una macromolécula consta de tres etapas principales: iniciación, propagación y terminación.[14]

Iniciación

La iniciación de la polimerización es una secuencia de dos pasos: descomposición del iniciador para dar lugar a radicales de iniciador, R●, seguido por la adición de R● al monómero, M, para dar lugar a radicales monoméricos, M_1●.[14]

$$\text{Iniciador} \xrightarrow{k_d} 2R\bullet \qquad (2.2)$$

$$R\bullet + M \xrightarrow{k_i} M_1\bullet \qquad (2.3)$$

Donde k_d y k_i son las constantes de velocidad de las dos reacciones.

Propagación

En la etapa de propagación, el radical monomérico M_1● formado en la etapa de iniciación se adiciona a otra molécula de monómero para formar un nuevo radical, M_2●, con constante de velocidad k_p. Este nuevo radical se adiciona a otra molécula para formar M_3●, y así sucesivamente hasta formar una cadena polimérica.[14]

$$M_1\bullet + M \xrightarrow{k_P} M_2\bullet \qquad (2.4)$$

$$M_2\bullet + M \xrightarrow{k_P} M_3\bullet \qquad (2.5)$$

$$M_x\bullet + M \xrightarrow{k_P} M\bullet_{(x+1)} \qquad (2.6)$$

Terminación

La propagación continúa hasta que el crecimiento de los radicales en cadena se desactiva por una reacción de terminación, la cual puede ocurrir en dos formas: por acoplamiento (Ec. 2.7) o por desproporción (Ec. 2.8).

$$M_x\bullet + M_y\bullet \xrightarrow{k_{tc}} M_{(x+y)} \quad \text{Acoplamiento} \qquad (2.7)$$

$$M_x\bullet + M_y\bullet \xrightarrow{k_{td}} M_x + M_y \quad \text{Desproporción} \qquad (2.8)$$

Donde k_{tc} y k_{td} son las constantes de velocidad para cada reacción.

En la reacción de terminación por acoplamiento, también conocida como reacción de terminación por combinación, se genera una sola cadena con fragmentos de iniciador en ambos extremos. Por otra parte, en la reacción de terminación por desproporción se generan dos cadenas. Este tipo de terminación involucra la transferencia de un átomo, generalmente hidrógeno, por lo que ambas cadenas quedan con un fragmento de iniciador en uno de sus extremos y una de ellas, con un doble enlace terminal.[14]

Una forma simplificada de la cinética de polimerización por radicales libres, asume que las velocidades de iniciación, propagación y terminación son diferentes entre sí, y que cada paso de propagación ocurre a la misma velocidad, independientemente de la longitud de la cadena. Bajo estas condiciones, la expresión para la velocidad de polimerización es la siguiente:[14]

$$R_p = k_p[\mathrm{M}]\left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{1/2} \tag{2.9}$$

Donde:

R_p = Velocidad de polimerización.

k_p = Coeficiente de velocidad de propagación.

$[\mathrm{M}]$ = Concentración de monómero.

R_i = Velocidad de generación de radicales.

k_t = Coeficiente de velocidad de terminación.

2.2.1. Formación de polímeros ramificados y entrecruzados.

Además de las reacciones de terminación por combinación y desproporción, existen otro tipo de reacciones con las cuales puede terminar el crecimiento de una cadena. Estas reacciones, comúnmente conocidas como reacciones de transferencia de cadena, pueden ser representadas por:[14]

$$\sim\!\sim CH_2-\underset{\underset{X}{|}}{\dot{C}H} + T-A \xrightarrow{k_{tr}} \sim\!\sim CH_2-\underset{\underset{X}{|}}{CH}-T + A^{\bullet} \qquad (2.10)$$

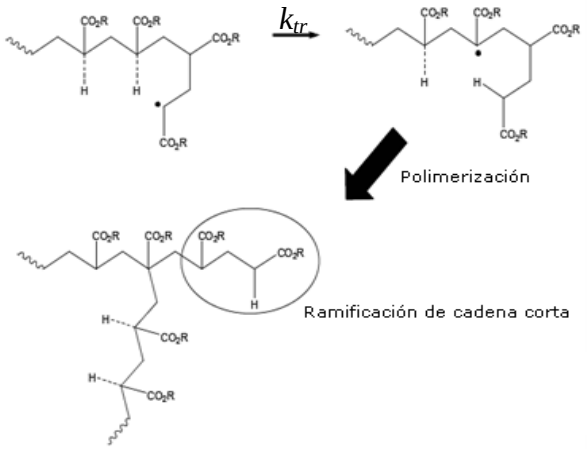
Donde T-A corresponde a una molécula hipotética que puede ser monómero, iniciador, solvente, polímero o cualquier otra sustancia presente en el medio de reacción; T corresponde al átomo o fragmento de la molécula transferido al radical en crecimiento, A● corresponde al radical generado después de la reacción de transferencia de cadena y k_{tr} corresponde a una constante de velocidad de transferencia que será diferente para cada tipo de molécula de T-A.[14]

El nuevo radical generado puede reaccionar con una unidad monomérica para iniciar el crecimiento de una nueva cadena con una velocidad de reiniciación k_a:[3,14]

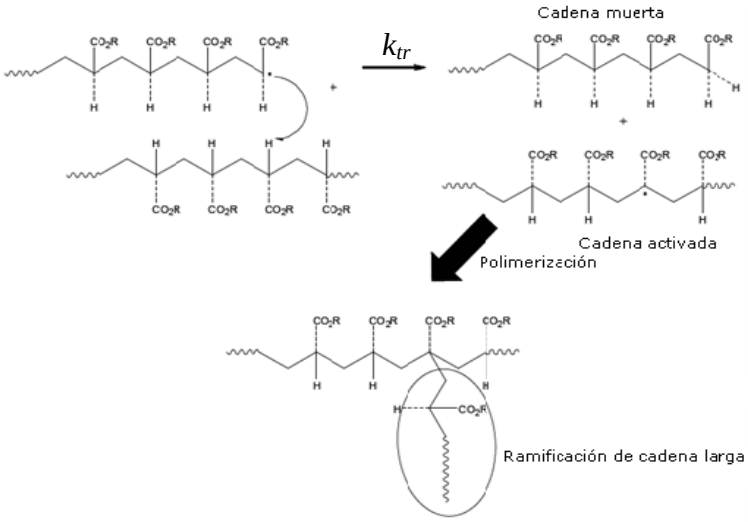
$$A^{\bullet} + CH_2=\underset{\underset{X}{|}}{CH} \xrightarrow{k_a} A-CH_2-\underset{\underset{X}{|}}{\dot{C}H} \qquad (2.11)$$

En la polimerización de monómeros de tipo acrílico, como el 2-EHA y el BA, la presencia de carbonos terciarios a lo largo de la cadena favorece las reacciones de transferencia de cadena al polímero. Este tipo de reacciones puede ocurrir en forma intramolecular o intermolecular, teniendo como resultado la generación de ramificaciones de cadena corta

(SCB) o ramificaciones de cadena larga (LCB), respectivamente. En el Esquema 2.2 se representa la reacción de transferencia de cadena intramolecular también conocida como *backbiting* y en la mostrada en el Esquema 2.3 se representa la reacción de transferencia intermolecular.[14,15]



Esquema 2.2. Mecanismo de reacciones de transferencia intramolecular de cadena que se presentan en la polimerización de monómeros acrílicos como el 2-EHA y BA.[15]



Esquema 2.3. Mecanismo de reacciones de transferencia intermolecular de cadena que se presentan en la polimerización de monómeros acrílicos como el 2-EHA y BA.[15]

Una ramificación en crecimiento, generada por una reacción de transferencia de cadena intermolecular, puede reaccionar con una ramificación en crecimiento de otra cadena de polímero, para dar lugar a la formación de puntos de entrecruzamiento.[15,16]

2.3. Copolimerización.

2.3.1. Copolímeros.

Cuando una cadena polimérica está formada por dos o más monómeros diferentes, el polímero que se obtiene se denomina *copolímero* (Ej. poli(estireno-*co*-acrilonitrilo o SAN por sus siglas en inglés). En principio, el copolímero combina las propiedades de los monómeros que lo forman, por ejemplo, en el copolímero SAN, uno de los monómeros (estireno) le da brillo y estabilidad dimensional al polímero y el otro (acrilonitrilo) le da resistencia química. Sin embargo, estas propiedades dependen del tipo de estructura molecular, de acuerdo a lo cual se pueden tener copolímeros al azar, copolímeros alternados, copolímeros en bloque y copolímeros injertados.[3]

2.3.2. Ecuación de composición y relaciones de reactividad.

Cuando una reacción en cadena se lleva a cabo en presencia de dos monómeros diferentes, el proceso de polimerización para la obtención de un copolímero puede esquematizarse de la siguiente manera:[3]

$$M_1 + M_2 \rightarrow \sim M_1M_2M_2M_1M_2M_2M_2M_1M_1M_2M_2M_1M_1M_2M_1M_1M_2M_1M_2\sim \qquad (2.12)$$

En la reacción de copolimerización, los dos monómeros se adicionan a la cadena polimérica en cantidades que dependen de su reactividad y de la concentración relativa en que se encuentren en la mezcla de reacción.[3]

El mecanismo de copolimerización es análogo al de homopolimerización. Sin embargo, las reactividades de los monómeros, hacia ellos mismos o hacia otros diferentes, pueden variar considerablemente de una situación a otra. Esto hace que la composición

de un copolímero no pueda determinarse simplemente considerando las velocidades de homopolimerización de los dos monómeros.[3,17]

Normalmente, la composición de los copolímeros difiere de la composición de la alimentación de comonómeros. El modelo de copolimerización terminal o, de Markov de primer orden, determina la composición de los copolímeros asumiendo que, la reactividad química de la cadena en propagación depende solamente del tipo de unidad monomérica al final de la cadena y que, no depende de la composición de la cadena que precede a dicha unidad. En este caso, para la copolimerización de dos monómeros, M_1 y M_2, serían posibles cuatro reacciones de propagación que se asume son irreversibles.[3,17]

$$M_1\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1\bullet \qquad (2.13)$$

$$M_1\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_2\bullet \qquad (2.14)$$

$$M_2\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_1\bullet \qquad (2.15)$$

$$M_2\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{22}} M_2\bullet \qquad (2.16)$$

Donde k_{11} es la constante de velocidad de propagación para una cadena de polímero terminando en M_1 a la que se adiciona una unidad de M_1; k_{12} es la de una cadena de polímero terminado en M_1 a la que se adiciona una unidad de M_2 y así sucesivamente. Normalmente, Las reacciones 2.13 y 2.16 se denominan reacciones de homopropagación o de autopropagación, mientras que las reacciones 2.14 y 2.15 se denominan reacciones de propagación cruzada.[3]

La ecuación 2.17 es conocida como la ecuación de copolimerización o, ecuación de composición del copolímero. La composición del copolímero, $d[M_1]/d[M_2]$, es la relación molar de los dos monómeros en el copolímero relacionada con sus concentraciones en la alimentación, $[M_1]$ y $[M_2]$, y sus relaciones de reactividad, r_1 y r_2:[3]

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2]([M_1]+r_2[M_2])} \tag{2.17}$$

Donde r_1 y r_2 se definen como:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \quad \text{y} \quad \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \tag{2.18}$$

Dependiendo del par de monómeros, las relaciones de reactividad (r_1 y r_2) pueden tener valores mayores o menores que la unidad. Un valor de r_1 menor que la unidad indica que M_1 reacciona más rápidamente con M_2 que con M_1, mientras que un valor mayor que la unidad indica que M_1 reacciona preferentemente con M_1. Si el valor de r_1 es igual a cero, significa que M_1 es incapaz de homopolimerizar.[3]

Según sea el valor resultante del producto de las dos relaciones de reactividad (r_1r_2), se pueden presentar tres diferentes tipos de copolimerización:[3]

Copolimerización ideal: $r_1r_2 = 1$

La copolimerización ideal ocurre cuando los dos tipos de especies propagantes, $M_1\bullet$ y $M_2\bullet$, muestran la misma preferencia para adicionarse a cualquiera de los dos monómeros y, las velocidades relativas de incorporación son independientes de la identidad de la unidad al final de las especies en propagación.[3]

Cuando $r_1 = r_2 = 1$, los dos monómeros muestran reactividades iguales hacia ambas especies en propagación. En este caso la composición del copolímero es igual a la de alimentación de los comonómeros con un acomodo al azar o Bernouliano.[3]

En el caso donde las relaciones de reactividad de los monómeros son diferentes de la unidad, es decir, $r_1 > 1$ y $r_2 < 1$, o bien, $r_1 < 1$ y $r_2 > 1$, uno

de los monómeros es más reactivo que el otro hacia ambas especies en propagación. Esto da como resultado que el copolímero contenga una gran proporción del monómero más reactivo, pero siempre con un acomodo al azar.[3]

El término copolimerización ideal no es en el sentido de que es preferible tener una copolimerización de este tipo. En la práctica, a medida que se incrementa la diferencia entre los valores de reactividad, es más difícil obtener copolímeros con cantidades apreciables de ambos monómeros.[3]

Copolimerización alternada: $r_1 = r_2 = 0$

En este tipo de copolimerización, los dos monómeros se adicionan a la cadena en cantidades equimolares con un acomodo alternado, independientemente de la composición en la alimentación. Cada uno de los dos tipos de especies en propagación preferirá adicionarse al monómero contrario, es decir, $M_1\bullet$ solo se adicionará a M_2 y $M_2\bullet$ solo se adicionará a M_1.[3]

El comportamiento de la mayoría de los sistemas de comonómeros queda entre los dos casos extremos: copolimerización ideal y copolimerización alternada. La alternación perfecta ocurre cuando r_1 y r_2 son iguales a cero. A partir de ahí, el producto de r_1 y r_2 tomará valores desde cero hasta la unidad y el comportamiento de la copolimerización tenderá a ser ideal.[3]

Existe el caso especial donde una de las relaciones de reactividad es mucho mayor que la otra. Cuando $r_1 >> r_2$ (por ejemplo: $r_1 >> 1$ y $r_2 << 1$), ambos tipos de especies en propagación prefieren adicionarse a M_1. En este caso existe la tendencia hacia la homopolimerización consecutiva de ambos monómeros. El monómero M_1 homopolimeriza hasta que se

consume totalmente y después homopolimeriza el monómero M_2. Un ejemplo de este caso extremo es el mostrado en copolimerización radicálica para el sistema estireno-acetato de vinilo que tienen relaciones de reactividad de 55 y 0.01.[3]

Copolimerización en bloques: $r_1 > 1$, $r_2 > 1$

Cuando r_1 y r_2 son mayores que la unidad y, por lo tanto, su producto es también mayor que la unidad, la tendencia es que se formará un copolímero en bloques. Este comportamiento ha sido observado en muy pocas copolimerizaciones iniciadas por catálisis coordinada. En el caso extremo donde, tanto r_1 como r_2 tienen valores mucho mayores que la unidad, ocurre la homopolimerización simultánea independiente. Este caso es muy raro y solo ha sido observado en uno o dos sistemas.[3]

2.4. Polimerización en emulsión.

La polimerización puede llevarse a cabo en diferentes medios de reacción: homogéneos y heterogéneos. Así, las polimerizaciones en masa y en solución son consideradas procesos homogéneos, mientras que las polimerizaciones en emulsión y en suspensión se consideran procesos heterogéneos. En la polimerización comercial es común que para un monómero en particular se obtengan mejores resultados en uno o dos de los procesos mencionados.[7] A continuación se presenta una descripción breve de la polimerización en emulsión por tratarse del proceso utilizado en el presente trabajo de investigación.

El polímero se obtiene en forma de látex, partículas coloidales dispersas en un medio acuoso, que resultan ser más baratos y tener un menor impacto sobre el medio ambiente comparados con los polímeros base solvente.[18,19] El estado físico del sistema hace que el proceso sea más fácil de controlar comparado con un proceso de polimerización en

masa, ya que la viscosidad es menor y la eliminación de calor es más fácil. Además, es posible obtener altos pesos moleculares y altas velocidades de polimerización en forma simultánea, y los látex obtenidos pueden utilizarse directamente sin requerir separaciones posteriores.[20]

A continuación se mencionan los principales componentes de una polimerización en emulsión:

Surfactante

La característica más importante de los surfactantes, radica en el hecho de que al adicionarse a una mezcla de dos compuestos inmiscibles, por ejemplo agua y aceite, sus moléculas migran a la interface y se adsorben, reduciendo la tensión interfacial.[21] Este comportamiento se debe a que las moléculas de surfactante son anfífilas ya que una parte de ellas es afín al agua (parte hidrófila) y otra parte es afín a los compuestos orgánicos (parte hidrófoba).[3] En la Figura 2.6 se presenta un diagrama esquemático de una molécula de surfactante.[22]

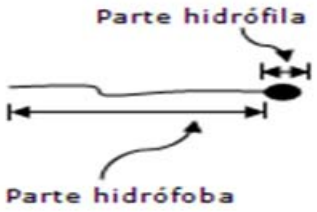


Figura 2.6. Representación esquemática de una molécula de surfactante.[22]

Cuando la concentración de surfactante en una solución, que puede ser acuosa u orgánica, sobrepasa un valor límite conocido como concentración micelar crítica (CMC), se forman agregados de moléculas de surfactante denominados *micelas*. Además de que la concentración del surfactante debe ser mayor que la CMC, otra condición necesaria para que existan micelas es que la temperatura debe ser mayor que la temperatura *Krafft* del surfactante en cuestión.[23]

Las micelas comunes tienen tamaños de 5 a 10 nm y el número de moléculas de surfactante que las conforman es < 100. Cambios en la temperatura, concentración del surfactante, aditivos en la fase acuosa y, los grupos estructurales en el surfactante pueden causar un cambio en el tamaño, forma y número de agregación de la micela, con una estructura variable que puede ser esférica, cilíndrica o hasta en forma de una lamela.[23]

La función del surfactante es la de mantener estables a las partículas de polímero que se forman a lo largo de la polimerización. Para el caso de los surfactantes iónicos la estabilización se realiza por repulsiones electrostáticas entre las partículas del látex y, para el caso de los surfactantes poliméricos la estabilización es de tipo estérica. En la Figura 2.7 se muestra la forma en cómo actúa un surfactante iónico y uno polimérico. [18,23]

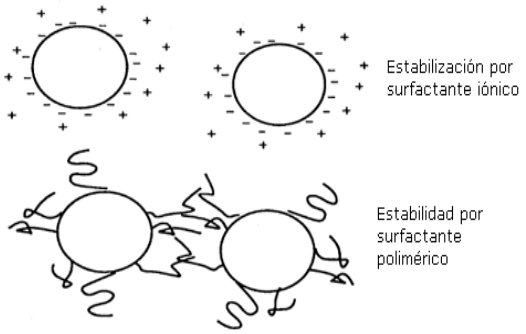


Figura 2.7. Esquema que representa el funcionamiento de un surfactante iónico y uno polimérico.[18]

Monómero

El monómero constituye la materia prima para la producción del polímero. Cuando un monómero se adiciona a una solución micelar (agua y surfactante), parte de este monómero se solubiliza en el agua y otra parte en el interior de las micelas. La cantidad de monómero solubilizado en el agua depende de la solubilidad del monómero en el agua, así se

tienen monómeros poco solubles como el estireno (2.9 x 10^{-4} g/cm^3 a 20 ºC)[24], el 2-EHA (1.0 x 10^{-4} g/cm^3 a 20 ºC)[25] y monómeros muy solubles como acrilonitrilo (0.073 g/cm^3 a 20 ºC)[24], acrilato de metilo (0.052 g/cm^3 a 20 ºC)[25] y acetato de vinilo (0.023 g/cm^3 a 20 ºC)[26]. Cuando se adiciona una mayor cantidad de monómero al sistema, de manera que sobrepasa la cantidad que se puede disolver en el agua y en las micelas, se comienzan a formar gotas de monómero que forman una fase discontinua (fase dispersa) para dar origen a una emulsión. Las gotas de monómero son estabilizadas por moléculas de surfactante adsorbidas en su superficie.[3] Las gotas de monómero tienen diámetros entre 1 y 100 µm.

Con los monómeros que presentan una muy alta solubilidad en el agua como es el caso de la AM (2.16 g/cm^3 a 20 ºC)[27], también es posible obtener polímero mediante polimerización en emulsión, sólo que en este caso se trata de una emulsión inversa, donde la fase continua es un compuesto orgánico.[14]

Iniciador

La función del iniciador es la de generar radicales libres para dar inicio a la reacción de polimerización. La polimerización en emulsión ha sido restringida casi en su totalidad en ser llevada a cabo por radicales libres. Existen dos amplias clasificaciones de iniciadores: iniciadores térmicos e iniciadores tipo redox. Como su nombre lo indica, los primeros se activan térmicamente (termólisis), en un intervalo de temperaturas que normalmente oscila entre los 60 y 85 ºC; entre los principales iniciadores de este tipo se puede mencionar a los peróxidos (-O-O-) y los compuestos azo (-N=N-). Los iniciadores tipo redox se activan por medio de reacciones oxido-reducción y se utilizan cuando se requiere polimerizar a temperaturas bajas iguales o menores que la temperatura ambiente; entre

los principales iniciadores de este tipo están los sistemas persulfato-bisulfito y persulfato-hidrosulfito.[14,26]

El persulfato de potasio, es uno de los iniciadores térmicos más ampliamente utilizados, que por su carácter hidrófilo es soluble en agua y se descompone en forma homolítica para generar dos radicales y dar inicio a la polimerización de acuerdo a las ecuaciones 2.19 y 2.20.[14]

$$K^+SO_4^- - SO_4^- K^+ \xrightarrow{\Delta} 2\, K^+SO_4\bullet^- \qquad (2.19)$$

$$K^+SO_4\bullet^- \xrightarrow{M} K^+SO_4^- - M\bullet \qquad (2.20)$$

Buffer

Algunos monómeros, como los ésteres acrílicos, experimentan reacciones de hidrólisis a pH altos, mientras que se mantienen estables a pH bajos (7 o menor). La velocidad de descomposición de iniciadores tipo persulfato también es influenciada por el pH; ésta puede ser acelerada bajo condiciones ácidas ocasionando la reducción en el número de radicales libres en el sistema de polimerización y una disminución en la conversión. Para regular el pH de un sistema de reacción es común el uso de *buffers* como el carbonato de calcio ($CaCO_3$), bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$), o carbonato de sodio (Na_2CO_3). Sin embargo, estas sales pueden influir sobre la estabilidad coloidal del látex y el tamaño de partícula del mismo.[14]

Agentes de transferencia de cadena

Los CTA son adicionados a las formulaciones de látex para ayudar a controlar el peso molecular y la MWD. Los CTA pueden tener influencia sobre la velocidad de polimerización cuando la velocidad original del radical en propagación y la velocidad de reiniciación son diferentes. Los mercaptanos son los CTA más comúnmente utilizados, así como los más

eficientes. Otros tipos de CTA que pueden ser utilizados en polimerizaciones incluyen al cloroformo y tetracloruro de carbono. Es importante destacar que prácticamente cualquier componente (monómero, iniciador, solvente, polímero, etc.) presente en el medio de reacción, puede actuar como un CTA.[14]

2.4.1. Mecanismo de la polimerización en emulsión por lotes.

Harkins[28] explica el proceso de polimerización en emulsión mediante un mecanismo cualitativo en el que identifica tres intervalos: I) formación de partículas; II) crecimiento de las partículas en presencia de las gotas de monómero; y III) polimerización del monómero remanente en las partículas de polímero. En el Esquema 2.4a se presenta en forma esquemática lo que ocurre en el sistema durante los tres intervalos de la polimerización, mientras que en el Esquema 2.4b se muestra el comportamiento de la conversión (X), la tasa de polimerización (dX/dt) y el número de partículas (N_p).[18]

Intervalo I

Harkins indica que al inicio del intervalo I, existen un número relativamente pequeño de gotas de monómero (10^9 a 10^{12}/mL) con diámetros de 1 a 5 micras, y un gran número de micelas (10^{17} a 10^{18}/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 preferentemente hacia las micelas, ya que el área superficial de éstas es mucho mayor al 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. A la formación de partículas también se le conoce como nucleación de partículas.[14,18]

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.[12,18]

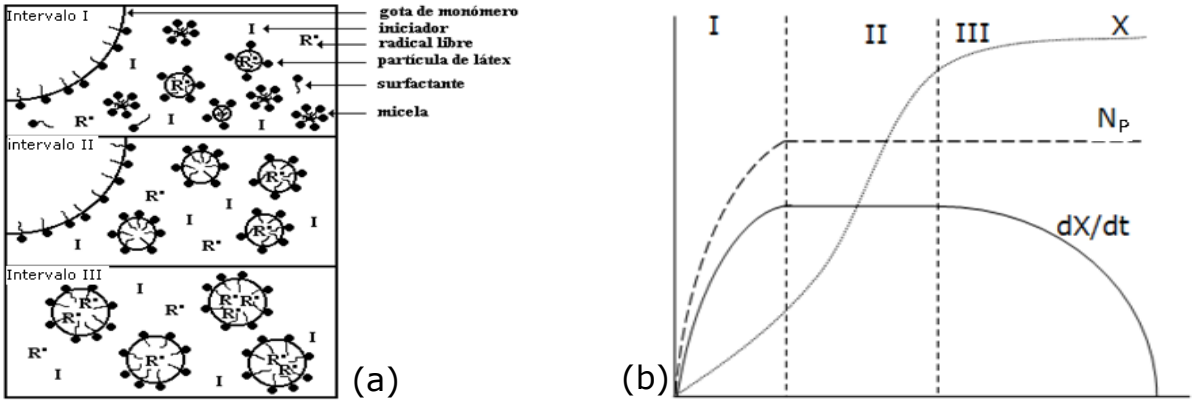
Intervalo II

En el intervalo II ya no hay formación de partículas y éstas sólo continúan creciendo. La concentración de monómero dentro de las mismas se mantiene constante en su concentración de equilibrio. Para que esto sea posible, las partículas toman el monómero que se difunde a través de la fase acuosa, desde las gotas de monómero que actúan como reserva. Al no haber micelas las partículas toman, para estabilizarse, el surfactante que se desorbe de las gotas de monómero, las cuales empiezan a disminuir de tamaño al inicio de esta etapa hasta desaparecer al final de la misma. Durante el intervalo II, la velocidad de polimerización se mantiene constante debido a que la concentración de monómero dentro de las partículas se mantiene constante.[14,18]

Intervalo III

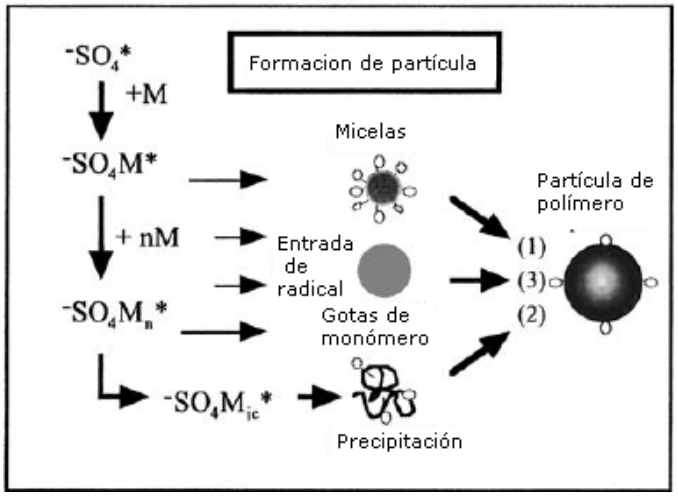
En el intervalo III la polimerización dentro de las partículas continúa, pero éstas ya no aumentan de tamaño. Como ya no existen gotas que suministren el monómero que se consume durante la polimerización, la concentración de monómero dentro de las partículas disminuye con el tiempo, ocasionando que la velocidad de polimerización disminuya también. 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 300 nm. En este intervalo las partículas se contraen ligeramente.[14,18]



Esquema 2.4. (a) Diagrama esquemático de lo que ocurre durante una reacción de polimerización en emulsión convencional según el mecanismo propuesto por Harkins, y (b) evolución de la conversión (X), tasa de polimerización (dX/dt) y número de partículas (N_p) (derecha).[18]

Actualmente, han sido propuestos principalmente tres mecanismos de formación de partículas. En el Esquema 2.5 se muestra la formación de partículas en polimerización en emulsión iniciada por iniciador soluble en el agua. La formación de la partícula se considerada tomar lugar en cualquiera de los tres casos siguientes: (1) un radical oligomérico formado en el medio acuoso crece hasta ser suficientemente hidrófobo como para entrar a una micela hinchada con monómero y continuar propagándose dentro de ella (nucleación micelar); (2) la longitud de un radical oligomérico creciente en la fase acuosa excede su límite de solubilidad y precipita tomando surfactante del medio para formar una partícula (nucleación homogénea), o; (3) un radical oligomérico creciente en la fase acuosa entra a una gota de monómero y continúa su propagación dentro de ella (nucleación en las gotas). Sin embargo, si las partículas de polímero resultantes no son lo suficientemente estables, el número final de partículas producidas, independientemente del mecanismo de formación de las partículas, es determinado por la coagulación entre las partículas existentes (nucleación coagulativa).[19]



Esquema 2.5. Esquema propuesto para la formación de partículas en polimerización en emulsión.[19]

2.4.2. Polimerización en emulsión en semicontinuo.

A diferencia de un proceso de polimerización en emulsión por lotes, en donde todos los componentes de la formulación son adicionados completamente al reactor desde el inicio de la reacción, en un proceso de polimerización en emulsión en semicontinuo, solo una parte de la formulación total es adicionada al inicio de la reacción, el resto es adicionada durante el curso de la polimerización. La adición controlada del monómero al medio de reacción facilita el control de la velocidad de polimerización, control de la generación de calor, así como también las propiedades y morfología de las partículas formadas.[14,26]

Existen diferentes opciones para la adición del monómero y del surfactante al medio de reacción. Se puede agregar el monómero solo en una corriente, mientras que en otra se agrega paralelamente la solución micelar. Otra opción es agregar ambos componentes en forma de emulsión (monómero/surfactante/agua). En esta opción se debe de tener cuidado para evitar la separación de la mezcla. La forma de agregar surfactante es muy importante para determinar el tamaño de partícula del polímero y la estabilidad coloidal del látex producido.[14,26]

En la industria, en los procesos de polimerización en emulsión en semicontinuo se utiliza comúnmente de un 5 a un 10 % del total de monómero en la carga inicial lo cual es considerado como la etapa de *siembra de semilla*. La adición del resto de monómero tiene como propósito hacer crecer la semilla. El objetivo de usar una siembra de semilla es para controlar el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula, la cual será estrecha si el período de siembra es corto. Sin embargo, si la concentración de surfactante es muy alta o si el número de partículas en la etapa de siembra es muy bajo, nuevas partículas pueden ser formadas durante la etapa de adición en semicontinuo, dando un incremento en la distribución de tamaño de partícula que a veces puede ser indeseado. A esta nueva generación de partículas se le llama *nucleación secundaria*.[14,26]

Dependiendo de la velocidad de adición del monómero al sistema de reacción, se puede operar en dos condiciones de incorporación de monómero en la polimerización en emulsión en semicontinuo:[14,26]

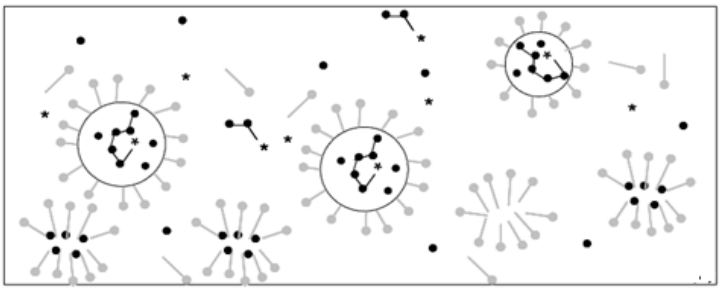
Básicamente, el monómero puede ser adicionado a dos velocidades de adición durante la reacción de polimerización es semicontinuo:[14,26]

1. Cuando la velocidad de adición del monómero es menor que la velocidad máxima de reacción de polimerización. En este caso la concentración de monómero dentro de las partículas cae por debajo de los valores de saturación y, la velocidad de polimerización es controlada directamente por la velocidad de adición del monómero.[14,26] Estas condiciones son conocidas como *condiciones de avidez de monómero*.[31] La conversión y la velocidad de polimerización global se incrementan a medida que la velocidad de adición del monómero bajo las condiciones de avidez es incrementada.[14,26] Más aun, bajo condiciones de avidez, la relación polímero/monómero en el sitio de la polimerización es muy alta y,

las reacciones de transferencia de la cadena al polímero son más probable que ocurran.[32] Además de la composición en el caso de la copolimerización, estas condiciones proveen gran versatilidad para el control de las propiedades, particularmente tamaño de partícula, distribución de tamaños y morfología.[14,26,29]

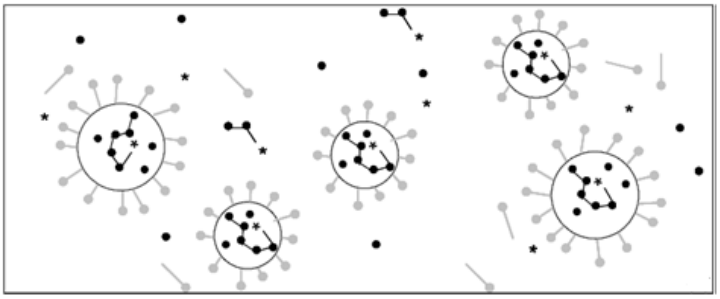
2. Cuando la velocidad de adición del monómero es mayor que la velocidad máxima de reacción de polimerización. Estas condiciones son conocidas como *condiciones de inundación de monómero*.[31] Cuando la velocidad de adición excede los valores máximos para las condiciones de avidez de monómero, las curvas de conversión contra tiempo se traslapan con las curvas de las polimerizaciones por lotes, confirmando el hecho de que la velocidad de polimerización en batch es la velocidad máxima de polimerización que puede ser alcanzada.[14,26]

Según lo anterior se tiene que una alimentación lenta de monómero y una alimentación rápida de surfactante pueden dar lugar a un sistema compuesto por partículas de polímero y micelas (Esq. 2.6).[14,26,30]



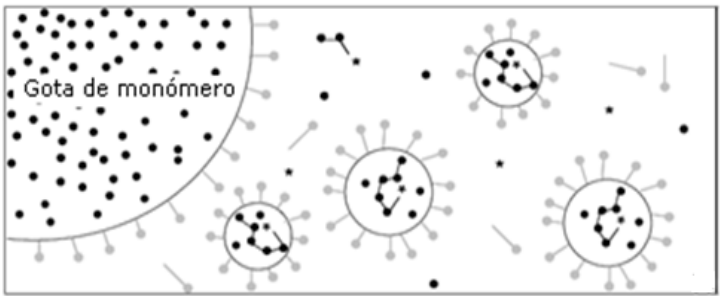
Esquema 2.6. Especies presentes en una polimerización en emulsión en semicontinuo para una alimentación lenta de monómero y una alimentación rápida de surfactante.[30]

Por otra parte, el sistema contendrá solo partículas de polímero hinchadas con monómero si tanto el monómero como el surfactante son adicionados a una velocidad baja (Esq. 2.7).[14,26,30]



Esquema 2.7. Especies presentes en una polimerización en emulsión en semicontinuo para una alimentación lenta de monómero y de surfactante.[30]

Finalmente, si la alimentación de monómero es rápida y la alimentación del surfactante es lenta de dará lugar a un sistema conteniendo gotas de monómero y partículas de polímero (Esq. 2.8).[14,26,30]



Esquema 2.8. Especies presentes en una polimerización en emulsión en semicontinuo para una alimentación de monómero rápida y una alimentación de surfactante lenta.[30]

2.5. Formación de películas a partir de látex.

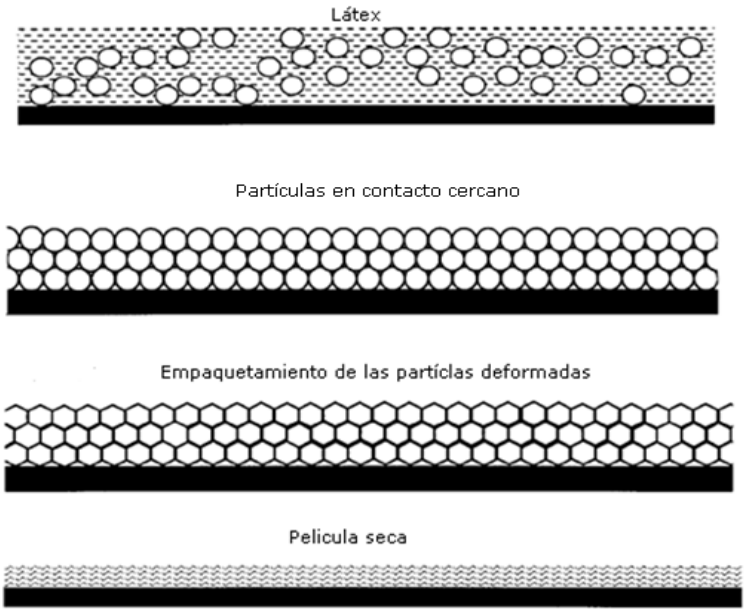
En la mayoría de las aplicaciones, los látex son aplicados en la forma de una película sobre un sustrato. Las propiedades de la película seca, así como las propiedades mecánicas y la permeabilidad, son influenciadas por la morfología, la cual es gobernada por el proceso de la formación de la película. En la forma más general este proceso involucra tres etapas (Esq. 2.9):[1]

En la primera etapa, el agua se evapora a una velocidad constante hasta que se forma un empaquetado denso de las partículas. Para un látex

monodisperso, la fracción en volumen de sólidos es de aproximadamente 0.74. Una condición adicional para lograr este empaquetado es que la dispersión tenga una buena estabilidad coloidal, pues de lo contrario se obtendrá una estructura poco ordenada y con una fracción en volumen de polímero menor.[1]

En la segunda etapa, una estructura mecánicamente débil es formada por la deformación de las partículas en celdas poliédricas. Cada celda consiste de una partícula con núcleo hidrófobo y una membrana hidrófila formada por el surfactante utilizado para estabilizar al látex. Esta etapa es gobernada por la relación entre una fuerza impulsora y la resistencia a la deformación de las partículas.[1,33] Existen dos factores que afectan la deformación de las partículas: la T_g del polímero y la temperatura de secado. La resistencia a la deformación de la partícula decrece a medida que disminuye la T_g. La resistencia a la deformación también decrece si la temperatura de secado es ligeramente mayor que la T_g del polímero.[29] La temperatura a la cual las fuerzas de deformación de la partícula prevalecen es llamada temperatura mínima de formación de película (MFFT). Una película homogénea y con buenas propiedades mecánicas será formada cuando el látex es secado por encima de la MFFT.[1]

En la tercera etapa ocurre la coalescencia de las partículas de látex. En esta etapa, la fuerza cohesiva de la película se desarrolla por la interdifusión de las cadenas de polímero a través de la interface entre las partículas. El grado de difusión depende del MW del polímero, la estructura de la partícula, la temperatura y la presencia de plastificantes.[1,34,35]



Esquema 2.9. Proceso de formación de la película de adhesivo.[1]

2.6. Conceptos básicos sobre adhesión.

Se han planteado varias teorías para explicar el fenómeno de la adhesión, sin embargo, no existe una teoría individual sola que explique la adhesión de forma general.[36]

La unión de un adhesivo a un objeto, o una superficie, es la suma de fuerzas mecánicas, físicas y químicas, que se traslapan y afectan entre ellas. Como no es posible el separar una fuerza de las otras, se hace la siguiente distinción entre ellas. La unión mecánica, ocasionada por el anclaje mecánico del adhesivo en los poros e irregularidades de la superficie; las fuerzas electrostáticas, debidas a las diferencias en electronegatividad de los materiales adheridos y; otros mecanismos de adhesión en los que intervienen fuerzas de enlaces químicos e intermoleculares en la interfase de sistemas heterogéneos. La teoría de adsorción explica el caso de las fuerzas intermoleculares y la teoría de quimisorción el caso de las interacciones químicas. Los procesos donde la unión se da entre materiales similares pueden explicarse por la teoría de difusión.[36]

Anclaje mecánico

La teoría del anclaje mecánico establece que una buena adhesión ocurre sólo cuando un adhesivo penetra en los poros, cavidades y otras irregularidades de la superficie del sustrato, anclándose mecánicamente al mismo (Fig. 2.8). El adhesivo no sólo debe mojar el sustrato, sino que también debe tener las propiedades reológicas adecuadas que le permitan penetrar en los poros del sustrato en un tiempo razonable. Esta teoría es aplicable a unos cuantos ejemplos de adhesión, como en el caso de uniones en textiles y papel (sustratos suaves), donde es claro que el anclaje promueve la adhesión, pero no es aplicable al mecanismo de adhesión en general.[36]

Figura 2.8. Esquema de la teoría del anclaje mecánico.[36]

Fuerzas electrostáticas

Esta teoría se basa en la diferencia existente entre las electronegatividades del adhesivo y el sustrato (Fig. 2.9). Las fuerzas de unión son atribuidas a la transferencia de electrones a través de la interface, creando cargas positivas y negativas que se atraen unas con otras.[36,37]

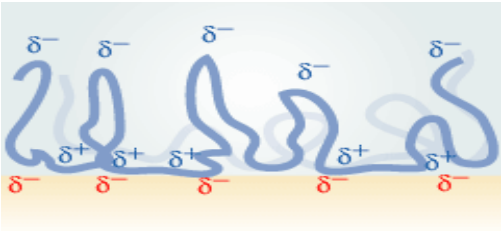


Figura 2.9. Esquema de la teoría electrostática.[37]

Adsorción

La teoría de adsorción establece que la adhesión es el resultado del contacto intermolecular íntimo entre dos materiales e involucra a las fuerzas superficiales que se desarrollan entre los átomos en la interface. Las fuerzas superficiales más comúnmente formadas en la interfase adhesivo-sustrato son las fuerzas de van der Waals (Fig. 2.10). Las interacciones ácido-base y los puentes de hidrógeno, generalmente considerados como una forma de interacción ácido-base, también contribuyen a las fuerzas de adhesión intrínsecas. Una buena adsorción sólo se logra con un contacto íntimo que permita el desarrollo de interacciones en la interfase por lo que es esencial que el adhesivo humecte adecuadamente al sustrato.[36,37]

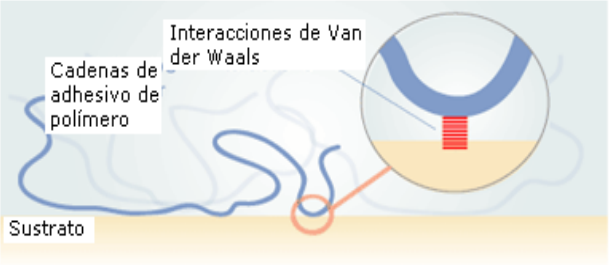


Figura 2.10. Esquema de la teoría de adsorción.[37]

Quimisorción

Esta teoría sugiere la formación de enlaces químicos primarios a lo largo de la interfase. Los enlaces químicos son fuertes y, en algunos casos, tienen una contribución significativa sobre la adhesión intrínseca (Fig. 2.11). Por ejemplo, las fuerzas químicas primarias tienen energías entre 60-1100 kJ/mol, las cuales son considerablemente mayores que las energías de enlace de fuerzas secundarias (0.08-5 kJ/mol). Es importante mencionar a los agentes de acoplamiento y promotores de adhesión que son utilizados para ayudar a fijar el adhesivo a la superficie por medio de una reacción química.[38]

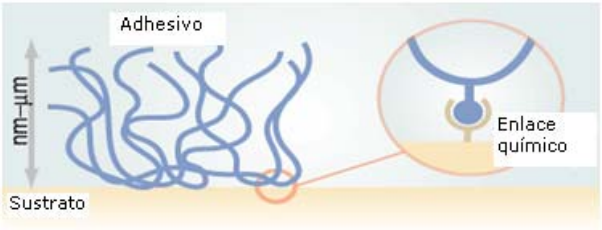


Figura 2.11. Esquema de la teoría de quimisorción.[38]

Difusión

Esta teoría atribuye la adhesión aplica a la unión de un adhesivo polimérico a un sustrato polimérico, donde ambos deben ser compatibles, miscibles y sus cadenas deben ser capaces de moverse, es decir, la unión debe darse a una temperatura por encima de la T_g de ambos polímeros. La principal fuerza impulsora para la adhesión se debe a la difusión de las moléculas de polímero a través de la interface (Fig. 2.12). Los parámetros que afectan al proceso de difusión son: tiempo de contacto, peso molecular y estructura de las cadenas poliméricas y forma física (sólido, líquido) la polaridad generalmente incrementa la adhesión.[36]

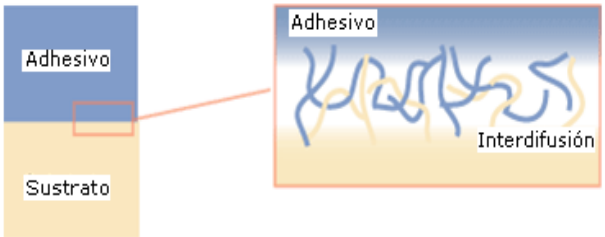


Figura 2.12. Esquema de la teoría de Difusión.[36]

2.7. Adhesivos sensibles a la presión.

2.7.1 Definición y propiedades.

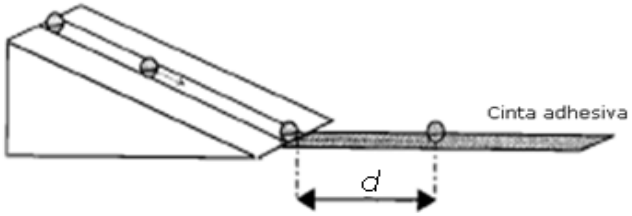
Un adhesivo sensible a la presión, PSA, es un material capaz de adherirse instantáneamente a la mayoría de las superficies sólidas con la aplicación de una ligera presión, después de lo cual puede ser despegado sin dejar residuos sobre el sustrato. A diferencia de otro tipo de adhesivos, los PSA's mantienen su estado fluido después de que han sido adheridos,

es decir, se mantienen en un estado permanentemente pegajoso. Las tres propiedades generales que determinan el funcionamiento de los PSA's son: pegajosidad, fuerza de adhesión y fuerza cohesiva.[22] Estas propiedades no son directamente proporcionales entre sí. Normalmente, la fuerza cohesiva disminuye a medida que se incrementan la pegajosidad y la fuerza de adhesión. Por lo anterior, en el diseño de un PSA se consideran los requerimientos de la aplicación para tratar de obtener un balance óptimo entre estas tres propiedades.[1]

Los monómeros usados en la producción de PSA's acrílicos se pueden categorizar en tres clases: los primeros tienen una baja solubilidad en agua y son conocidos como *monómeros suaves* porque generan polímeros con valores de T_g muy bajos (Ej. 2-EHA, BA). Los segundos tienen una alta solubilidad en agua y son conocidos como *monómeros duros* porque generan polímeros con T_g altas (Ej. MMA, AM). La tercera clase está formada por *monómeros funcionales* que actúan como generadores de sitios de entrecruzamiento (Ej. AA, ácido metacrílico). Generalmente, las formulaciones utilizadas para obtener PSA's con buenas propiedades contienen de un 70-90 % peso del monómero suave, 10-30 % peso del monómero duro y 3-6 % peso del monómero funcional.[1]

Pegajosidad

Aunque la palabra pegajosidad es utilizada para describir varios fenómenos, en el contexto de tecnología de PSA's define la habilidad del adhesivo para formar una unión con la superficie del sustrato bajo la aplicación de una ligera presión.[39] Uno de los métodos utilizados para medir esta propiedad es el del *balín rodante.* La distancia, *d*, recorrida por el balín sobre la superficie del PSA es tomada como el valor de la pegajosidad, a mayores valores de *d*, menor pegajosidad (Esq. 2.10).[1,40]

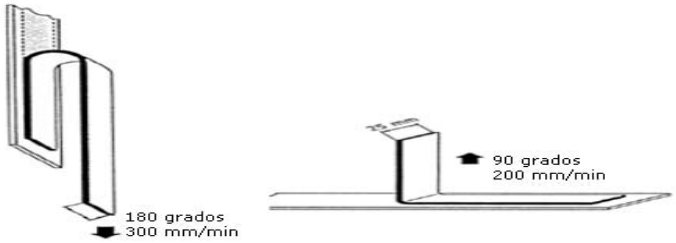


Esquema 2.10. Representación esquemática para la medición de la pegajosidad de un PSA.[40]

La pegajosidad depende en gran medida de(los) monómero(s) suave(s) presente(s) en la formulación, ya que generan polímeros con baja T_g. Entre menor sea este valor, mayor será la pegajosidad ya que las cadenas de polímero serán más flexibles y podrán humectar mejor la superficie del sustrato para adherirse al mismo. Factores que afectan a la T_g del polímero como la homogeneidad en la composición de los copolímeros, MW, MWD y densidad de entrecruzamiento, afectan también a la pegajosidad. Entre mayor sea la rigidez del polímero, menor será su movilidad y su capacidad de humectación del sustrato y menor será la pegajosidad del PSA.[1]

Fuerza de adhesión

La fuerza de adhesión se define como la fuerza requerida para remover un PSA de una superficie específica, a un determinado ángulo (por ejemplo, 90º o 180º) y bajo una cierta velocidad de despegado (Esq. 2.11). La fuerza de adhesión representa la resistencia que opone el PSA a ser despegado de la superficie.[36]



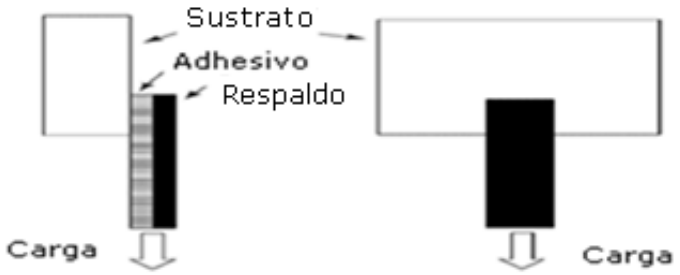
Esquema 2.11. Representación esquemática para la medición de la fuerza de adhesión de una PSA a diferentes ángulos de despegado.[36]

La mayoría de los factores que afectan a la pegajosidad también influyen sobre la fuerza de adhesión, aunque no necesariamente de la misma manera.[1]

La incorporación de monómeros que incrementen la T_g del polímero mejoran la fuerza de adhesión hasta alcanzar un máximo, después del cual el adhesivo se vuelve demasiado duro por lo que pierde su capacidad de humectación y su fuerza adhesiva. La incorporación de monómeros polares incrementan la fuerza de adhesión y la afinidad con superficies polares. En general, una MWD amplia y la presencia de cadenas de polímero de bajo MW, mejoran las propiedades de pegajosidad y fuerza de adhesión.[1]

Fuerza cohesiva

La fuerza cohesiva se define como la fuerza interna de la masa del adhesivo. Usualmente, se mide como el tiempo que requiere un PSA para ser despegado de una superficie específica bajo la aplicación de una carga (Esq. 2.12).[36]



Esquema. 2.12. Representación esquemática para la medición de la fuerza cohesiva.[36]

La fuerza cohesiva incrementa a medida que aumenta la T_g del polímero. La incorporación de 0.1 a 10 % de monómeros polares genera una mayor interacción entre las cadenas e incrementa significativamente la fuerza cohesiva, aunque en detrimento de la pegajosidad y la fuerza de adhesión. Con respecto al MW, entre mayor sea la longitud de las cadenas

de polímero, éstas se enmarañan con mayor facilidad e incrementan la fuerza cohesiva. A diferencia de lo que ocurre con la pegajosidad y la fuerza de adhesión, la fuerza cohesiva disminuye a medida que se tiene una MWD más amplia, porque las cadenas de bajo MW con alta movilidad actúan como plastificantes y disminuyen la fuerza cohesiva. La disminución en el contenido de polímero entrecruzado también disminuye la fuerza cohesiva porque implica la presencia de cadenas de polímero con una mayor movilidad.[1]

2.7.2. Construcción de las cintas PSA.

Debido a su naturaleza pegajosa los PSA's no están disponibles como un material en masa para su aplicación directa, por lo que son comúnmente comercializados en forma de cintas, etiquetas, películas protectoras, etc. En su forma más sencilla una cinta está formada por un respaldo cubierto por un solo lado con un PSA.[1]

En general, la producción de una cinta involucra recubrir una película que puede ser de plástico, papel o tela (respaldo) con una capa delgada de PSA (10-750 μm). Es importante que el adhesivo se mantenga unido al respaldo, por lo que en ocasiones es necesario darle un tratamiento previo para mejorar su compatibilidad con el adhesivo. Los tratamiento de flama y corona son los métodos más comunes para incrementar la energía de la superficie.[1]

2.7.3. Tecnología de procesos para la obtención de PSA's.

Actualmente existen en el mercado de tres a cuatro clases de PSA's de acuerdo con la tecnología empleada en su proceso de fabricación: base solvente, base agua, *hot-melt* y curados por radiación. Las composiciones químicas para cada clase se presentan en la Tabla 2.1.[1]

Tabla 2.1. Composición química de las cuatro principales clases de PSA's.[1]

Proceso para la obtención de PSA's	Composición química
Base solvente	Hule/resina, acrílicos, silicones.
Hot-melt	Copolímeros en bloque, acrílicos
Base agua (emulsión)	Acrílicos, hules naturales o sintéticos, copolímero de acetato de etileno-vinilo.
Curado por radiación.	Acrílicos, hules.

Los adhesivos base solvente han estado en uso desde el siglo XIX y los adhesivos hot-melt desde 1940, mientras que los adhesivos base agua y los curados por radiación han sido usados desde 1970. Estos últimos surgieron debido a la necesidad de reemplazar las formulaciones base solvente por opciones de alto rendimiento que tuvieran un menor impacto sobre el medio ambiente. En la Tabla 2.2 se presenta una comparación entre diferentes características de los PSA's de acuerdo con la tecnología utilizada en su obtención.[1]

Tabla 2.2. Comparación entre PSA's obtenidos mediante diferentes tecnologías.[1]

	Solución: Acrílicos	Hot-melt: SIS[a]	Emulsión: Acrílicos
Funcionamiento	Excelente	Excelente	Muy bueno
Facilidad de compatibilidad	Moderada	Difícil	Fácil
Flexibilidad de formulación	Limitada	Excelente	Moderada
Flexibilidad del método de aplicación	Limitada	Pobre	Excelente
Facilidad de conversión	Limitada	Pobre	Excelente
Reproducibilidad del PSA	Excelente	Limitado	Excelente
Propiedades de envejecimiento	Excelente	Pobre	Excelente
Claridad/color	Excelente	Pobre	Excelente
Seguridad/toxicidad	Pobre	Pobre	Excelente
Costos de materia prima	Alto	Bajo	Medio
Aplicación/costos de composición	Alto	Medio	Bajo

[a] SIS estireno-isobutileno-estireno

Si se hace una comparación entre los procesos de producción utilizados para la obtención de adhesivos base solvente y base agua, con respecto a los hot-melt y curados por radiación, los dos primeros son más

baratos, ya que se requieren equipos menos costosos. Con respecto al proceso de fabricación del producto terminado (cintas, etiquetas, etc.) los adhesivos base agua son menos costosos comparados con los otros sistemas. También con respecto a la salud, el medio ambiente y seguridad en el proceso, existen ventajas importantes para los adhesivos base agua: no existe la necesidad de un solvente orgánico, como en la producción PSA's base solvente, ni la utilización de grandes cantidades de energía como en la producción de los hot-melt.[1]

3. HIPÓTESIS

Es factible la polimerización en emulsión del monómero hidrófobo, 2-EHA, con el monómero hidrófilo, AM, para la obtención de látex estables que puedan ser utilizados como PSA's.

4. OBJETIVOS

1. Estudiar el efecto de la concentración de la AM en la polimerización en emulsión por lotes con el 2-EHA.

2. Determinar las condiciones de operación y componentes de la formulación, que permitan la obtención de un sistema estable durante la polimerización en emulsión en semicontinuo.

3. Estudiar el efecto de la concentración de la AM y del agente de transferencia de cadena, TDM, sobre las propiedades de los adhesivos obtenidos.

5. PARTE EXPERIMENTAL

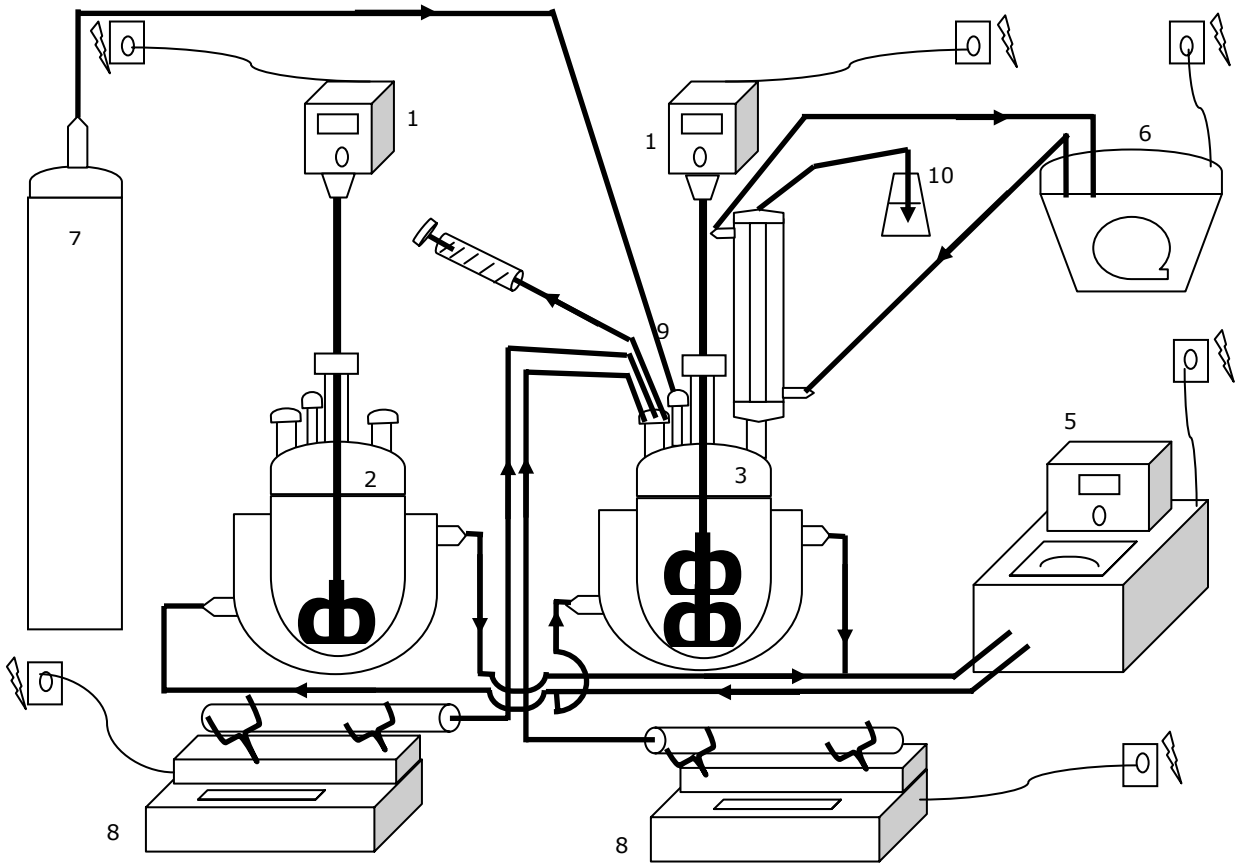
5.1. Reactivos y materiales.

El 2-EHA grado industrial se lavó tres veces con una solución acuosa de NaOH 2N y se secó con $CaCl_2$ anhidro por lo menos durante 12 h antes de ser destilado a presión reducida y 70°C; una vez destilado se almacenó, protegido de la luz, a 2 ºC. El resto de los reactivos utilizados en las polimerizaciones, así como los solventes utilizados en diferentes etapas de la investigación, fueron de Aldrich y no recibieron una purificación posterior. Como *monómero duro* se utilizó acrilamida, C_3H_5NO, (AM); como iniciador se utilizó persulfato de potasio, $K_2S_2O_8$ (KPS); como buffer, bicarbonato de sodio, $NaHCO_3$; como surfactante, dodecil sulfato de sodio, $C_{12}H_{25}NaO_4S$ (SDS); como agente de transferencia de cadena, ter-dodecil mercaptano, t-$C_{12}H_{25}SH$ (TDM) y; para detener la reacción en las muestras tomadas durante la polimerización, hidroquinona, $C_6H_4(OH)_2$ (HQ). El agua fue destilada y posteriormente desionizada en un sistema de dos columnas de intercambio iónico de Cole-Parmer. Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo bajo un flujo continuo de argón UAP de Infra.

5.2. Equipo.

Las polimerizaciones por lotes y en semicontinuo se llevaron a cabo en un reactor enchaquetado de vidrio de 100 mL provisto de una tapa de cuatro bocas; en la boca central se adaptó un sistema de agitación mecánica, compuesto por una flecha de acero inoxidable y dos propelas de doble álabe a 45º, ubicadas a diferente altura para asegurar una buena dispersión con el aumento en el nivel de la mezcla de reacción en las polimerizaciones; en otra boca, se acopló un sistema de reflujo; otra más, se utilizó para alimentar los reactivos en semicontinuo y para la toma de muestras durante la polimerización y; la última, se utilizó para hacer pasar

una corriente de argón durante la reacción. En las polimerizaciones en semicontinuo, una parte de los reactivos se adicionó en forma de pre-emulsión, la cual se preparó en un reactor del mismo tipo que el usado en las polimerizaciones, a excepción de que no se hizo en atmósfera inerte y se usó una sola propela tipo turbina de 4 álabes a 45º. Para controlar la temperatura de los reactores se utilizó un baño recirculador de temperatura constante ELSEVE Modelo FC 10. En la Figura 5.1 se presenta un esquema del sistema de polimerización en semicontinuo. La adición de los reactivos durante las polimerizaciones en semicontinuo se hizo con bombas de infusión KD Scientific Mod. 280100. Para la determinación de las conversiones por gravimetría, las muestras se secaron en una estufa de vacío LAB-LINE Modelo 3620 ST, equipado con su respectiva bomba de vacío LABCONCO Modelo RV 5. Para tomar el peso de todos los reactivos se utilizó una balanza analítica Mettler Toledo Modelo AB204. Para la determinación del diámetro de las partículas de los látex se utilizó un dispersor de luz MALVERN Nano z-sizer S90. Las determinaciones de viscosidad se hicieron en un reómetro oscilatorio de esfuerzo controlado Mod. Physica USD 200 acoplado a un baño Julabo Modelo F25. La determinación del peso molecular de la fracción de polímero soluble se hizo en un cromatógrafo de permeación en gel (GPC), Hewlett Packard Modelo 1110 equipado con detector de índice de refracción. El equipo se calibró con estándares de poliestireno (Polyscience).



1. Motor del sistema de agitación mecánica.
2. Reactor para la formación de la pre-emulsión.
3. Reactor para la polimerización.
4. Jeringa con aguja de teflón para muestreo.
5. Baño circulador de temperatura constante.
6. Bomba de recirculación en baño de agua con hielo.
7. Cilindro de argón UAP.
8. Bombas para la alimentación en régimen semicontinuo de la solución de iniciador y de la pre-emulsión.
9. Sistema de reflujo.
10. Burbujeador.

Figura 5.1. Sistema de reacción empleado en las polimerizaciones en régimen semicontinuo.

5.3. Metodología.

5.3.1. Polimerizaciones por lotes.

Se llevó a cabo una serie de polimerizaciones en emulsión por lotes con el propósito de conocer el efecto de la concentración de AM sobre la cinética de la polimerización y sobre la estabilidad de los látex durante la polimerización. Se varió la concentración de AM (0 al 10 % en peso con

respecto a la mezcla total de monómeros), manteniendo constante la composición del resto de la formulación (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Receta utilizada en las polimerizaciones en emulsión por lotes con un contenido de sólidos del 20 % en peso.

Prueba	Componentes de las recetas					
	2-EHA	AM [a]	Agua	SDS [b]	KPS [c]	Buffer [d]
	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)
E1 (0 %)	20	0	80	0.4	0.1	0.1
E2 (2 %)	19.6	0.4	80	0.4	0.1	0.1
E3 (4 %)	19.2	0.8	80	0.4	0.1	0.1
E4 (6 %)	18.8	1.2	80	0.4	0.1	0.1
E5 (8 %)	18.4	1.6	80	0.4	0.1	0.1
E6 (10 %)	18	2	80	0.4	0.1	0.1

[a] 0 al 10 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros.
[b] 2 % con respecto a la mezcla total de monómeros.
[c] 0.5 % con respecto a la mezcla total de monómeros.
[d] 0.5 % con respecto a la mezcla total de monómeros.

Las polimerizaciones por lotes se corrieron bajo atmósfera de argón a una temperatura de 75 °C y una agitación mecánica de 450 rpm. Se trabajó para obtener látex con un contenido de sólidos del 20 % en peso. En un matraz Erlenmeyer se preparó una solución micelar con la totalidad del surfactante, buffer, AM y parte del agua. La solución se cargó al reactor y se burbujeó argón por 1 h, a temperatura ambiente y una agitación de 50 rpm. Transcurrido este tiempo, se cargó al reactor el 2-EHA, se inició el calentamiento de la mezcla de reacción para alcanzar la temperatura de 75 °C, a la que se llevaría a cabo la reacción de polimerización, y se incrementó la agitación a 450 rpm para formar la emulsión. Después de 30 min, se inició la reacción con la adición de una solución de KPS, preparada con una parte del agua que se reservó para esto. Durante la reacción se mantuvo el flujo de argón y la velocidad de agitación en 450 rpm, el tiempo de reacción fue de 3 h.

5.3.2. Polimerizaciones en régimen semicontinuo.

El procedimiento empleado en el estudio de la polimerización en emulsión en semicontinuo se basó principalmente en la metodología empleada por Shen *et al*.[45] en la copolimerización del BA con el AA para la preparación de PSA's. Ya que el procedimiento reportado para la formación de la pre-emulsión no es muy descriptivo (prácticamente en ningún artículo científico), se realizó una serie de pruebas donde se estudió el efecto de la temperatura, así como la velocidad y tiempo de agitación, hasta que se llegó a la obtención de una pre-emulsión estable por al menos 24 h. Después de esto, se llevaron a cabo una serie de polimerizaciones para determinar las condiciones de operación que permitieran la obtención de un látex estable a lo largo de la reacción. En estas pruebas se estudió el efecto del tipo de agitador y velocidad de agitación, así como el tiempo de adición del iniciador y tiempo de reacción una vez concluida la adición de la pre-emulsión. Al final de las polimerizaciones se cuantificó el contenido de coágulos y se seleccionó el procedimiento en el cual no se observaron coágulos. En esta serie de polimerizaciones se utilizó únicamente el 2-EHA y no se utilizó el TDM.

En esta serie de experimentos se estudió el efecto del contenido del TDM y la AM, con respecto al total de la mezcla de monómeros, manteniendo constante el resto de la formulación (Tabla 5.2). En esta tabla y en las figuras correspondientes a estos estudios (-) corresponde al nivel bajo, (0) al nivel intermedio y (+) al nivel alto. El primer término representa la concentración de AM y el segundo la concentración de TDM.

Tabla 5.2. Receta empleada en las polimerizaciones en emulsión en semicontinuo con un contenido de sólidos del 50 % en peso.

Prueba	Componentes de las recetas						
	2-EHA	AM [a]	TDM [b]	Agua	SDS [c]	KPS [d]	Buffer [e]
	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)
(-)(-)	49	1	0.025	50	1	0.25	0.25
(-)(+)	49	1	0.075	50	1	0.25	0.25
(0(0)	47	3	0.05	50	1	0.25	0.25
(+)(+)	45	5	0.075	50	1	0.25	0.25
(+)(-)	45	5	0.025	50	1	0.25	0.25

[a] 2, 6 y 10 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros
[b] 0.05, 0.10 y 0.15 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros
[c] 2 % con respecto a la mezcla total de monómeros
[d] 0.5 % con respecto a la mezcla total de monómeros
[e] 0.5 % con respecto a la mezcla total de monómeros

Se trabajó para obtener látex con un contenido de sólidos del 50 % en peso. En estas polimerizaciones se agregaron en semicontinuo una solución acuosa con parte del iniciador y una pre-emulsión preparada con varios componentes de la formulación. Las bombas de adición se calibraron a diferentes velocidades de flujo para conocer el peso exacto de la pre-emulsión y de la solución de iniciador, alimentado al sistema de reacción. Todas las reacciones se corrieron a una temperatura de 75 °C y con una agitación mecánica de 450 rpm. Antes de iniciar las polimerizaciones se purgó el sistema con argón durante 60 min para eliminar el oxígeno y se mantuvo el flujo de argón durante el resto de la polimerización. A continuación se describe el procedimiento que se siguió, mencionando las cantidades exactas que debieron agregarse, aunque al momento de preparar las soluciones se consideraron las pérdidas que se tendrían al trasvasar de un recipiente a otro.

La pre-emulsión se preparó pesando en un matraz Erlenmeyer parte del agua (15 g) y la totalidad del SDS, buffer, 2-EHA, AM y TDM. La mezcla se cargó en el reactor y se inició la agitación a 800 rpm durante un tiempo

aproximado de 40 min. Los primeros 20 min se mantuvo el sistema a 75 ^{o}C; después se enfrió haciendo pasar agua fría por la chaqueta del reactor (4 ^{o}C) durante 5 min; finalmente, se cortó el paso de agua fría y se continuó con la agitación durante otros 15 min. Pasado este tiempo, se detuvo la agitación y se cargó la pre-emulsión en una jeringa que sería utilizada en la bomba de infusión.

Para llevar a cabo la polimerización, se cargó al reactor parte del agua (23.5 g), se encendió el sistema de agitación (50 rpm) y se pasó una corriente de argón durante 45 min a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se incrementó la velocidad de agitación (450 rpm) y se inició el calentamiento del sistema de reacción. Alcanzada la temperatura de 75°C, se agregó una solución acuosa con parte del iniciador (0.06 g de KPS en 5.0 g de agua) y 5 min después se agregaron 2.53 g de la pre-emulsión. Se permitió que procediera la polimerización durante 10 min, tiempo necesario para la formación de la semilla, y se inició el agregado en semicontinuo del resto de la preemulsión y una solución acuosa con el resto del iniciador (0.19 g de KPS y 6.5 g de agua). La adición se hizo durante 180 min, después de lo cual se dejó que continuara la polimerización durante otros 30 min.

5.3.3. Determinación de la conversión por gravimetría.

Durante las polimerizaciones se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción para determinar la cinética de la misma. Con ayuda de una jeringa con aguja de teflón se tomaron muestras de ~ 1 g y se colocaron en cajas petri de 10 mL que contenían ~ 0.5 g de solución acuosa de hidroquinona al 0.4 % en peso. Estas muestras se secaron en una estufa de vacío a 145 ^{o}C por 12 h.

5.3.4. Determinación del tamaño de partícula.

Para seguir la evolución del D_p durante la polimerización, a los mismos tiempos que se tomaron las muestras para determinar la conversión, se depositó una gota de látex en un vial que contenía ~ 5 mL de agua desionizada y ~ 1 mL de la solución acuosa de HQ al 0.4 % en peso. Para realizar la medición del diámetro aparente de las partículas, mediante dispersión cuasielástica de luz (QLS), se tomó una gota de la muestra diluida del látex en una celda de cuarzo y se diluyó con 2 mL de agua desionizada filtrada. Las determinaciones de las mediciones se realizaron a una temperatura de 25 ºC. Sólo se determinó el diámetro promedio intensidad, D_z, calculado por el dispersor a partir de la intensidad de las señales ocasionadas por las partículas.

5.3.5. Medición de la viscosidad de los látex.

La viscosidad de los látex obtenidos se midió en un reómetro oscilatorio de esfuerzo controlado, utilizando una geometría de cono-plato de 50 mm con un ángulo de 2º. Se determinó la viscosidad de los látex obtenidos en un rango de velocidad de corte de 1 a 1000 s^{-1} a una temperatura de 25 ºC.

5.3.6. Determinación del contenido de gel en el polímero.

Se pesó en un vial de 20 mL ~ 1 g de látex y se secó en una estufa de vacío a 145 ºC. Una vez que la muestra alcanzó un peso constante se le agregaron ~ 10 mL de solvente y el vial se tapó con un septum. Se dejó que el solvente hinchara la muestra y extrajera el polímero soluble durante 24 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se retiró el solvente, se pesó el vial con la muestra de polímero hinchada. Una vez que se conoció el peso del adhesivo del látex hinchado se sometió a la estufa

de vacío a 145 ºC hasta que alcanzó un peso constante. Después del primer ciclo de extracción, la muestra fue sometida a tantos ciclos como fuera necesario hasta extraer la totalidad del polímero soluble. Todas las determinaciones se hicieron por quintuplicado. El contenido de gel y de polímero soluble se calculó con las siguientes ecuaciones.

$$\%\ gel = \left(\frac{W_i}{W_o}\right) \times 100 \tag{5.1}$$

$$\%\ \text{polímero soluble} = \left(1 - \frac{W_i}{W_o}\right) \times 100 \tag{5.2}$$

Donde:

W_i = peso del polímero seco después de la extracción.

W_o = peso inicial del polímero.

5.3.7. Determinación del peso molecular de la fracción de polímero soluble.

Después de haber determinado el contenido de gel, a la parte solubilizada se le determinaron los pesos moleculares promedio en peso (M_w) y promedio en número (M_n) mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC). Las muestras fueron preparadas a la concentración de 1 mg/mL de THF grado HPLC empleándose este mismo como fase móvil.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Polimerizaciones por lotes.

En la Figura 6.1, se muestran las curvas de conversión vs. tiempo, se puede ver que en todos los casos se logró la conversión total de la mezcla de monómeros alrededor de los 30 min de reacción. Asimismo, se puede apreciar una relación inversa entre la concentración de AM y la velocidad de polimerización durante la mayor parte de las reacciones (Fig. 6.2).

Se intentó determinar la composición del copolímero obtenido a diferentes tiempos de reacción, mediante un proceso de extracción con diferentes solventes para la separación de PAM, P(AM-co-2-EHA) y P(2-EHA).[59] Sin embargo, los resultados no permitieron concluir acerca de la composición de la mezcla de cadenas poliméricas ya que no fue posible su separación debido al alto grado de entrecruzamiento.

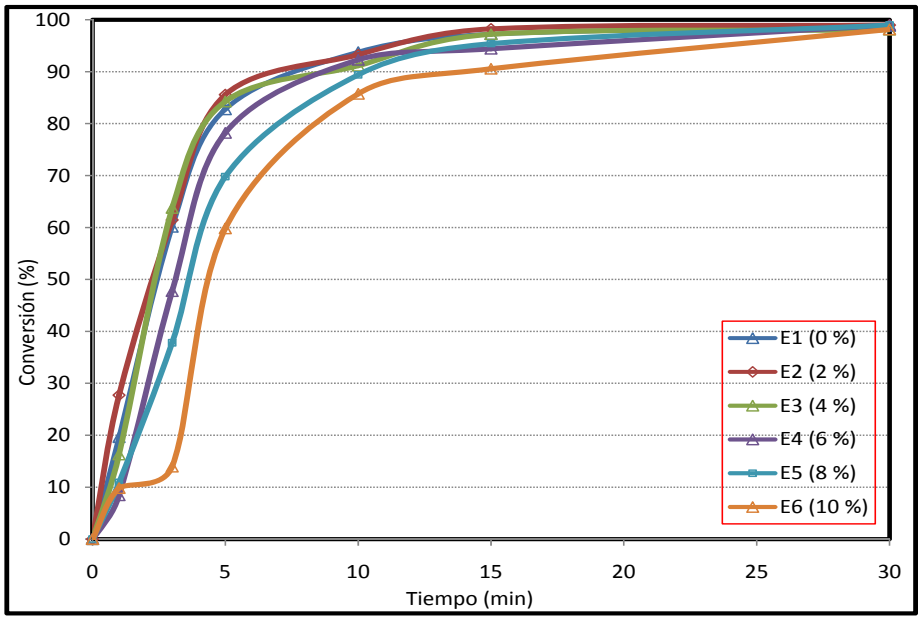


Figura 6.1. Efecto de la concentración de AM sobre la conversión durante su polimerización en emulsión por lotes con el 2-EHA.

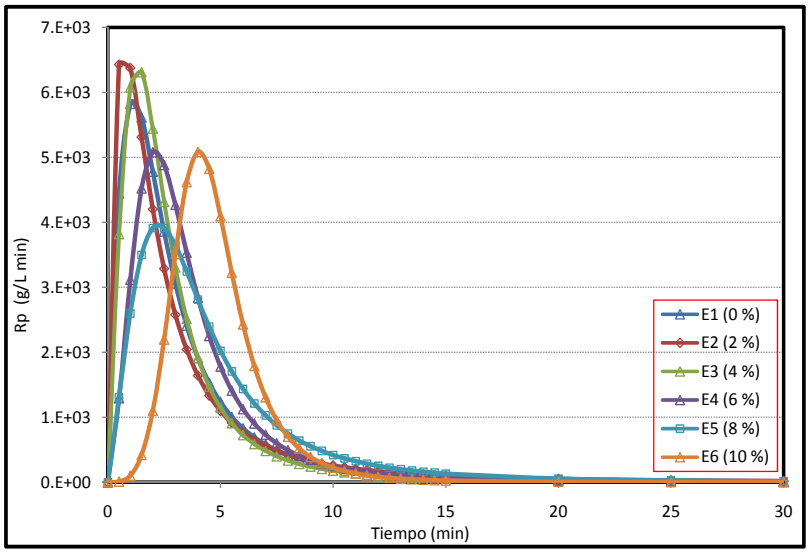


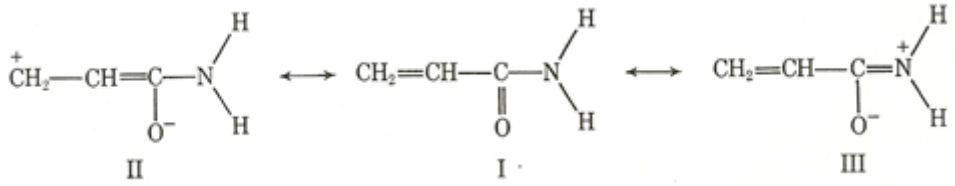
Figura 6.2. Efecto de la concentración de AM sobre la velocidad de reacción durante su polimerización en emulsión por lotes con el 2-EHA.

A continuación se presenta un análisis de resultados reportados en la literatura sobre copolimerizaciones de AM con St, que se tomaron como base para elaborar una hipótesis y tratar de explicar los resultados obtenidos en la polimerización en emulsión por lotes de AM con 2-EHA.

Minsk *et al*.[41] estudiaron la copolimerización en solución del sistema AM-St, para lo cual utilizaron solventes con diferentes polaridades. En este estudio, determinaron el efecto de la formación de puentes de hidrógeno e interacciones dipolo-dipolo sobre los valores de r_1 y r_2, donde el monómero AM es M_1 y St es M_2. Cuando la copolimerización se llevó a cabo en un solvente polar como el dimetil sulfóxido, se generó un polímero rico en estireno (St) y se determinó que r_1 = 0.16 y r_2 = 2.01. En cambio, cuando se utilizó un solvente no polar como el benceno, se generó un polímero rico en AM y valores de r_1 = 12.5 y r_2 = 0.25. En general, encontraron que el copolímero obtenido era más rico en St, entre más polar fuera el solvente y mayor la probabilidad de que se formaran puentes de

hidrógeno. Con base en esto, podría esperarse que al utilizar agua como solvente, r_1 alcanzara un valor cercano a cero y r_2, un valor mucho mayor que la unidad.

Minsk *et al*. explican este comportamiento en función de la estructura química de la AM cuando está disuelta en un solvente polar. Por efecto de resonancia, este monómero puede presentar varias estructuras que afectan al par de electrones π del enlace C=C (Esquema 6.1) y por lo tanto, a la reactividad de la molécula. De acuerdo al grupo de Minsk, la disminución en la reactividad de la AM se podría atribuir a la menor reactividad de las estructuras II y III.

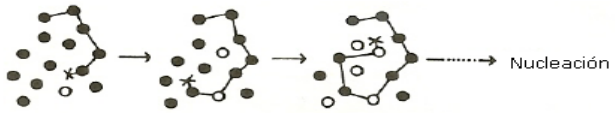


Esquema 6.1. Estructuras en resonancia que presenta la AM cuando está en contacto con un solvente polar como el agua.[41]

De acuerdo a la revisión de la literatura que se hizo, son muy escasos los reportes sobre la copolimerización en emulsión normal de AM con monómeros hidrófobos. Ohtsuka *et al*.[42] llevaron a cabo la copolimerización por lotes a 70 ºC de AM con St en un medio acuoso, libre de surfactante y utilizando KPS como iniciador. La fracción molar de la AM en la mezcla de monómeros fue de 0.2 y 0.4. Identificaron tres etapas a lo largo de la polimerización, en las cuales los monómeros mostraron variaciones en su reactividad.

En la primera etapa la polimerización se lleva a cabo principalmente en la fase acuosa. Al principio, la AM reacciona predominantemente y su concentración empieza a disminuir. A medida que esto ocurre, los oligo-radicales generados comienzan a perder su carácter hidrófilo y generan sitios en los cuales se concentra el St. El incremento en la concentración

de St alrededor de los oligo-radicales en crecimiento favorece la adición de este monómero e incrementa su carácter hidrófobo. Una vez que estos radicales exceden un valor de longitud crítico, precipitan para formar partículas (Esquema 6.2). El final de la primera etapa e inicio de la segunda, es caracterizada por presentar una disminución en la velocidad de polimerización de la AM.



Esquema 6.2. Mecanismo de la nucleación de una partícula: (●) AM; (o) St; (x) radical.[42]

En la segunda etapa la polimerización se lleva a cabo principalmente en las partículas de polímero. Los radicales generados en la fase acuosa adquieren un carácter hidrófobo mucho más rápido y se difunden a las partículas donde continúan polimerizando. El St que se consume en las partículas es suministrado por las gotas de monómero, por lo que el final de esta etapa está marcado por una disminución en la velocidad de polimerización del St ocasionada por la desaparición de las gotas. Durante la segunda etapa la polimerización de la AM prácticamente se detiene debido a su baja concentración en las partículas de polímero.

El inicio de la tercera etapa se caracteriza por una reactivación de la polimerización de la AM, acompañada por un incremento en la viscosidad del látex. Este fenómeno indica que la fase acuosa vuelve a ser el principal sitio de reacción. Al desaparecer las gotas de monómero, no sólo disminuye la concentración de St en las partículas de polímero, sino también en la fase acuosa. Lo anterior ocasiona que los radicales tarden en adquirir un carácter hidrófobo (para poder entrar a las partículas de polímero) y permanezcan un mayor tiempo en la fase acuosa reaccionando preferentemente con la AM.

En un estudio posterior, Nomura *et al*.[43] llevaron a cabo la copolimerización en emulsión sembrada a 50 °C del sistema AM-St, con el objetivo de estudiar el efecto de la semilla sobre la cinética de la polimerización. Utilizaron KPS como iniciador y SDS como surfactante. La relación en peso de los monómeros fue de 1:1 y prepararon látex con un contenido de sólidos del 10 %. Encontraron que un cambio en el número de partículas utilizadas como semilla, N_s, ocasionó un cambio drástico en el comportamiento cinético de la copolimerización.

Cuando el valor de N_s fue menor que un cierto *número crítico*, N_c, (~2.5×10^{12} partículas/cm^3 agua), tanto el St como la AM empezaron a polimerizar en cuanto se adicionó el iniciador. Sin embargo, cuando el valor de N_s era mayor que N_c, la polimerización de la AM mostró un aparente periodo de inducción. A pesar de que más del 99 % de la carga inicial de AM se encontraba en el medio acuoso, la polimerización de la AM inició hasta que el St alcanzó una conversión de ~ 75 %. La polimerización del St ocurrió durante toda la reacción, independientemente del comportamiento en la polimerización de la AM. Debido a que la AM polimerizó exclusivamente en la fase acuosa, no fue posible la formación de un copolímero. Al final, la cantidad de unidades de St en las cadenas de PAM fueron despreciables.

Cuando el valor de N_s fue mayor que el valor de N_c, no ocurrió la polimerización de la AM en la fase acuosa, a pesar de la presencia de ambas especies monoméricas en este medio. Esto implica que los radicales generados por el KPS se adicionaron preferentemente al St y entraron a las partículas de polímero antes de reaccionar con alguna unidad de AM. Lo anterior lo atribuyen a que el tiempo de residencia de los radicales en la fase acuosa fue menor que el tiempo necesario para adicionarse a una unidad de AM. En este mismo orden de ideas, cuando el valor de N_s fue

menor que el valor de N_c, el tiempo de residencia de los radicales terminados en St fue mayor que el tiempo necesario para que se adicionaran a una unidad de AM, por lo que la mayoría de ellos se transformaron en radicales terminados en AM y sólo algunos entraron a las partículas para continuar con la polimerización del St dentro de las mismas.

Con base en los reportes de Minsk *et al*.[41], Ohtsuka *et al*.[42] y Nomura *et al*.[43], se piensa que en nuestro caso se obtuvieron látex que contenían PAM disuelta en la fase acuosa y partículas de P(2-EHA) dispersas en dicha fase.

Primero, ya que la polimerización inicia en la fase acuosa, se puede considerar que r_1, donde AM es M_1, tendría un valor cercano a cero, mientras que la r_2, donde el 2-EHA es M_2, tendría un valor mucho mayor que uno. Sin embargo, dada la gran solubilidad de la AM y la muy baja solubilidad del 2-EHA en el agua, aún en las pruebas con bajo contenido de AM la concentración de este monómero en el agua será mucho mayor que la del 2-EHA. Así, al inicio de la polimerización se formarían cadenas poliméricas constituidas principalmente por AM, las cuales permanecerían disueltas en la fase acuosa. Al disminuir la concentración de AM en la fase acuosa, se empezarían formar oligo-radicales más hidrófobos, en la medida en que se fueran incorporando unidades de 2-EHA, los cuales entrarían a las micelas para formar partículas, donde continuarían su propagación pero añadiendo exclusivamente unidades de 2-EHA. En esta etapa la polimerización ocurrirá exclusivamente dentro de las partículas a través del consumo del 2-EHA suministrado por las gotas de monómero. Una vez que se agote la disponibilidad de este monómero en el sistema, recomenzaría la polimerización de la AM restante disuelta en la fase acuosa. De acuerdo a esto, al final de la polimerización,

independientemente de la proporción de AM en la mezcla inicial de monómeros, se esperaría una población de cadenas poliméricas ricas en AM disueltas en la fase acuosa y otra de cadenas de P(2-EHA), con algunas unidades de AM, dentro de las partículas. No se espera la formación de cadenas con proporciones importantes de ambos monómeros.

A bajas concentraciones de AM, la primera etapa sería más corta debido al rápido agotamiento de este monómero en la fase acuosa. La frecuencia de entrada de los oligo-radicales a las micelas hinchadas con 2-EHA sería relativamente alta y se formaría un gran número de partículas. Al aumentar la concentración de AM, los oligo-radicales serían menos hidrófobos por lo que disminuiría su frecuencia de entrada a las micelas y disminuiría también la nucleación de partículas. La disminución de la velocidad de polimerización con el incremento en la concentración de AM en la mezcla inicial de monómeros, podría explicarse por su dependencia inversa de la densidad en número de partículas.

A diferencia del ligero efecto de la concentración de AM en la cinética de polimerización (Fig. 6.2), en la Figura 6.3 puede notarse un importante incremento en el D_p con el aumento en la concentración de éste monómero, debido a una disminución de la nucleación de partículas y con ello una disminución del número de partículas.

En la misma figura se aprecia que D_p se incrementó en forma lineal a lo largo de la polimerización cuando se utilizaron bajos contenidos de AM (0, 2 y 4 % peso); pero mostró una concavidad hacia arriba en la línea de tendencia hacia el final de la polimerización, cuando se utilizó un mayor contenido de AM (6, 8 y 10 % peso). Es importante mencionar que en ningún caso se observó la formación de coágulos, por lo que no se puede decir que los látex fueran inestables.

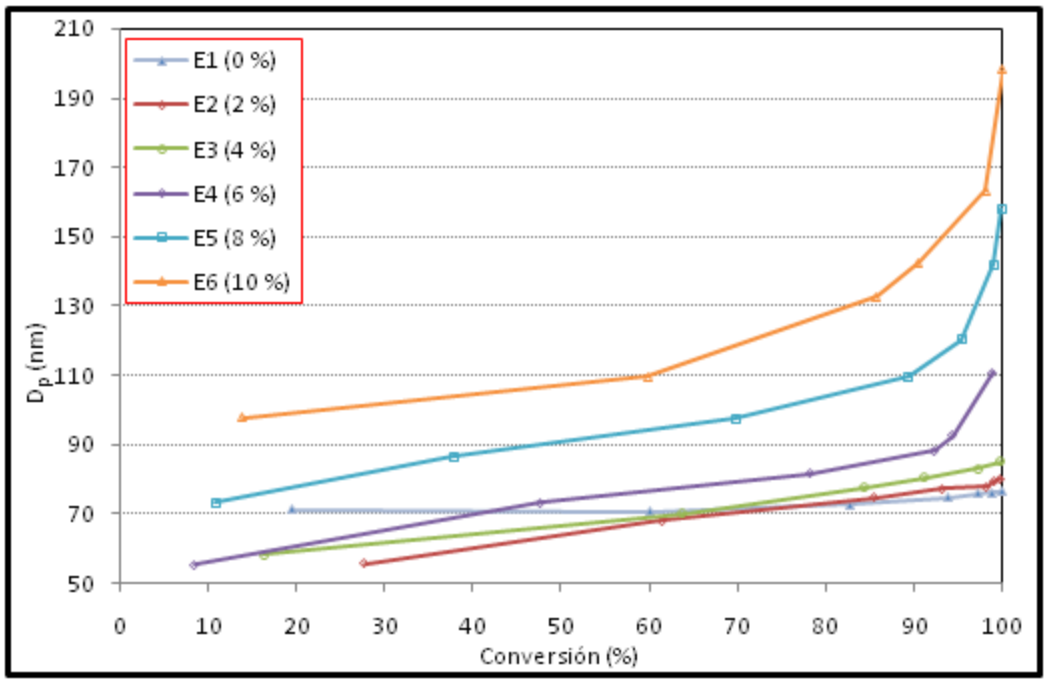


Figura 6.3. Efecto de la concentración de AM sobre el comportamiento del D_p durante su polimerización en emulsión por lotes con el 2-EHA.

La densidad en número de partículas, N_p, se calculó con la siguiente ecuación:

$$N_p = \frac{6\ P_p}{\rho_p\ \pi\ D_p^3} \tag{6.1}$$

Donde:

P_p = Concentración del polímero.
ρ_p = Densidad del polímero.
D_p = Diámetro de partícula.

En la Figura 6.4 se presenta el efecto de la concentración de AM sobre la evolución del N_p con el avance de la polimerización. Para el caso de la homopolimerización (0% AM) se aprecia que N_p se incrementó a lo largo de toda la reacción. En el caso de las copolimerizaciones es posible distinguir un crecimiento en los valores de N_p (nucleación), seguido por un

período donde permanece constante, para finalmente disminuir; disminución que se acentúa al aumentar la concentración de AM.

De acuerdo con el mecanismo propuesto para la conversión de los monómeros en las polimerizaciones en emulsión por lotes realizadas en el presente estudio, el hecho de que la disminución en el valor de N_p ocurra hacia el final de las polimerizaciones podría deberse a que la formación de PAM ocurre preponderantemente en esta etapa. Por otra parte, el hecho de que la disminución sea mayor a medida que se incrementa el contenido de AM en la mezcla inicial de monómeros, puede atribuirse a un incremento en la concentración de PAM en la fase acuosa.

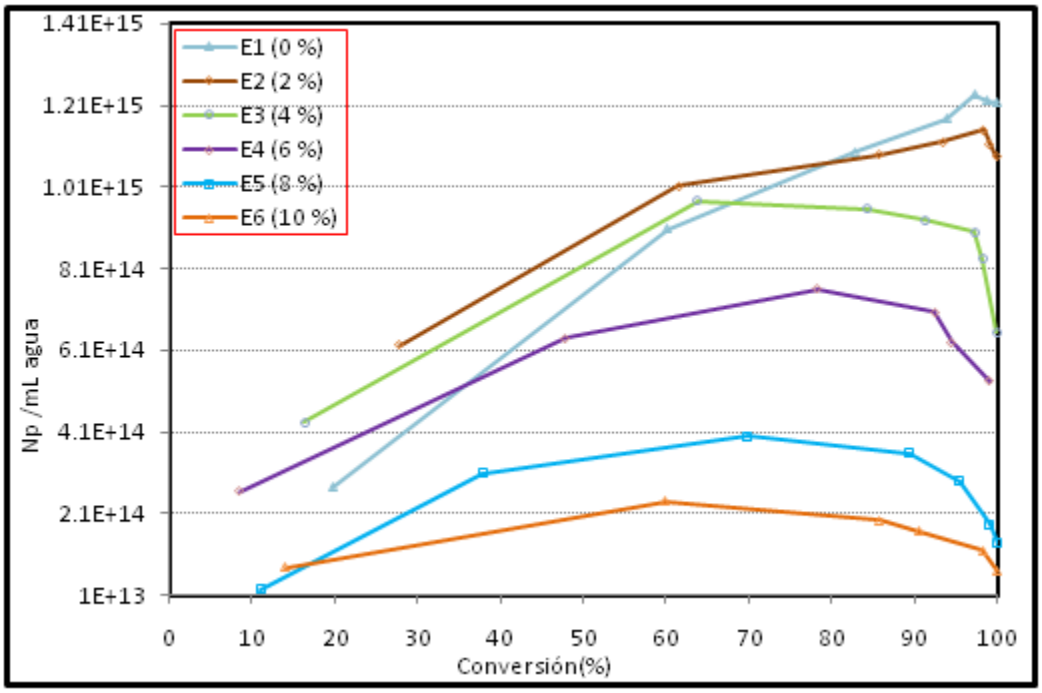
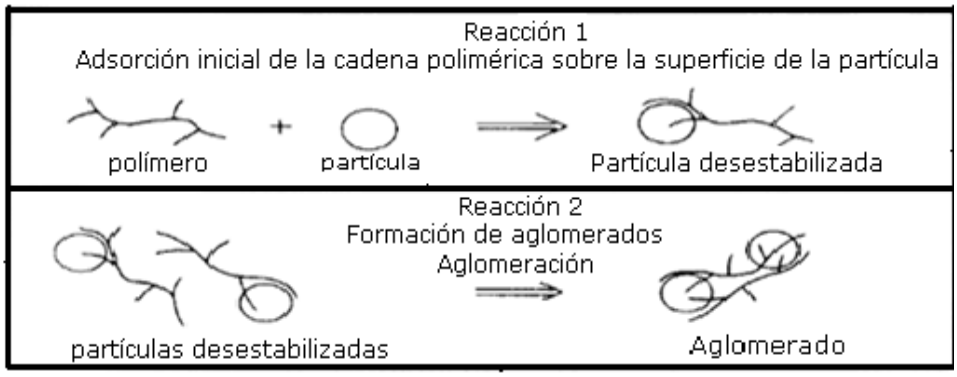


Figura 6.4. Efecto de la concentración de AM sobre el comportamiento del N_p durante su polimerización en emulsión por lotes con el 2-EHA.

Para explicar la aparente coalescencia de las partículas hacia el final de las polimerizaciones, se plantea la posibilidad de que la presencia de PAM en la fase acuosa interfiriera en la determinación del D_p, la cual se hizo mediante la técnica de dispersión de luz.

Es posible que las cadenas de PAM se adsorbieran a la superficie de las partículas, por algún tipo de atracción física o química, y que tuvieran una longitud que les permitiera interactuar con otra partícula para generar aglomerados de partículas. De ser así, los valores de D_p determinados por dispersión de luz, pudieran corresponder no a partículas individuales, sino a complejos partícula-polímero-partícula ocasionados por las cadenas de PAM presentes en la fase acuosa. La *teoría del puente* propuesta por La Mer y Healy[44] explica cualitativamente el fenómeno de aglomeración de partículas por medio del Esquema 6.3.



Esquema 6.3. Representación esquemática de la formación de aglomerados por puente.[44]

6.2. Polimerizaciones en régimen semicontinuo.

Los resultados obtenidos en las polimerizaciones en emulsión por lotes dieron la pauta para continuar con el estudio de la polimerización en emulsión en semicontinuo. Aún cuando no se estuviera obteniendo un copolímero, sí se alcanzó la conversión total de la mezcla de monómeros en el intervalo de concentración de AM utilizado (≤ 10%). Además, los látex fueron estables puesto que no se observó la formación de coágulos.

Se tomó la decisión de estudiar el efecto de la concentración del monómero polar, en este caso la AM (2, 6 y 10 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros), ya que este monómero es el que le

confiere propiedades de cohesión al adhesivo.[1,8] Además, se decidió estudiar el efecto de la concentración del agente de transferencia de cadena TDM (0.05, 0.10 y 0.15 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros), sobre el contenido de gel y el peso molecular del polímero soluble en THF, los cuales son determinantes en las propiedades de adhesión y pegajosidad del adhesivo.[16,45,46] Como ya se mencionó anteriormente, es importante encontrar las cantidades justas de estos componentes en la composición del látex para lograr un balance adecuado en las propiedades del adhesivo, las cuales serán siempre muy específicas y diferentes para cada aplicación.

En la Figura 6.5 se muestran las curvas de conversión instantánea vs. tiempo para las cinco formulaciones estudiadas en las cuales se varió la concentración de AM y del TDM. La conversión instantánea a un tiempo dado se define como la fracción de monómero convertida a polímero, del monómero total agregado al sistema hasta ese tiempo dado. Lo primero que salta a la vista es que las conversiones calculadas son superiores al 100 %, lo cual denota un error en el cálculo de la conversión. Después de analizar los datos se llegó a la conclusión de que este error podría atribuirse a que la adición de monómero y el resto de los componentes presentes en la pre-emulsión, no fuese tan precisa como la considerada en el programa utilizado para hacer los cálculos de conversión. A pesar de que aparentemente la pre-emulsión era homogénea, ya que no se observaba una franca separación de fases, su aspecto *lechoso* no permitía detectar esta separación o bien, la presencia de burbujas de aire que seguramente se formaron por la alta velocidad de agitación que se utilizó para su preparación. Para comprobar lo anterior, se repitieron las polimerizaciones sin tomar muestras durante la adición de la pre-emulsión y efectivamente, se encontró que al final de las pruebas, la conversión fue cercana al 100 % en todos los casos.

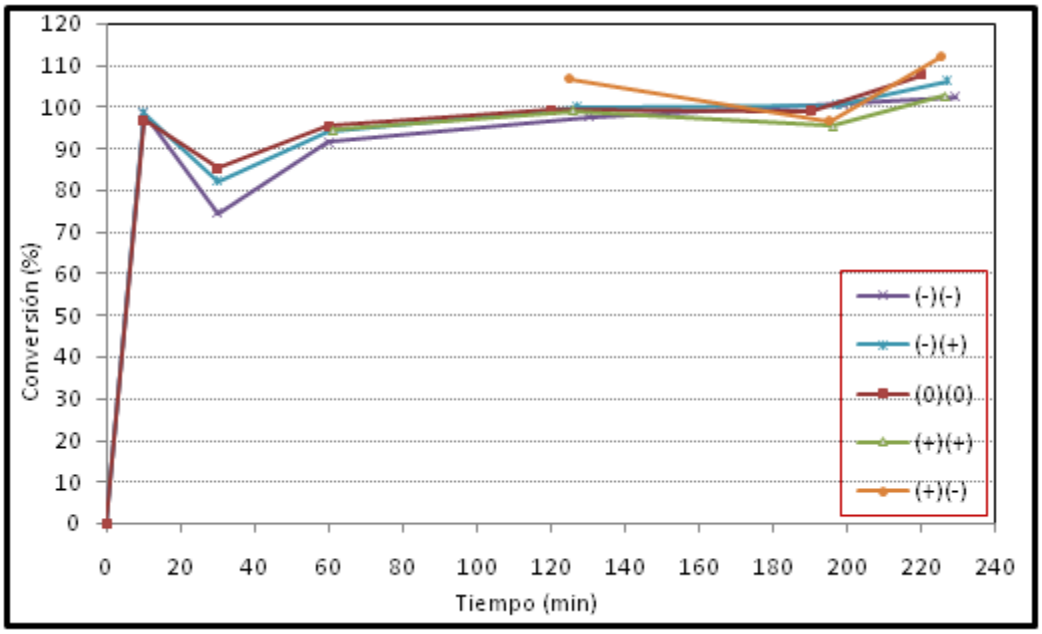


Figura 6.5. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre la conversión de los látex obtenidos en polimerización en emulsión en régimen semicontinuo.

Otro inconveniente que se presentó en las polimerizaciones fue la dificultad para tomar muestras al inicio de la adición de la pre-emulsión, debido a los bajos niveles de mezcla de reacción y alta viscosidad. En las polimerizaciones con alto contenido de AM, (+)(-) y (+)(+), no fue posible tomar las muestras y es la razón por la cual en la gráfica sólo se incluyen los últimos puntos de la curvas.

A pesar del error que se tuvo en la determinación de la conversión instantánea, el comportamiento de la cinética sugiere que se trabajó bajo condiciones de avidez de monómero, ya que las conversiones son altas a lo largo de la reacción. Al finalizar el tiempo de reacción para la formación de la semilla se alcanzó una conversión cercana al 100% en todos los casos.

Inmediatamente después de que se inició la adición de la pre-emulsión se puede ver que hubo un periodo en el cual la conversión instantánea es baja para luego empezar a subir. Esto probablemente es debido a que al principio el monómero agregado se empieza a acumular ya

que los sitios donde se consume son escasos, es decir, el número de partículas es relativamente bajo y las micelas empiezan a formarse con la dosificación de la pre-emulsión. En la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo, Sajjadi y Brooks[47] encontraron también este período transiente antes de que la conversión instantánea alcanzara un estado estable.

El comportamiento de las curvas cinéticas en la Figura 6.5 y la baja precisión en los valores de conversión debida a las causas ya expresadas previamente, no permiten concluir acerca del efecto de la concentración de AM sobre la cinética de polimerización, además de que no se encontraron reportes sobre la copolimerización en emulsión en semicontinuo de AM con monómeros hidrófobos, que nos permitieran hacer un estudio comparativo con nuestros resultados. Con respecto al efecto del TDM, en varios estudios sobre la polimerización en emulsión en semicontinuo de monómeros acrílicos para la obtención de PSA's, se encontró que el CTA no tenía efecto sobre la cinética de polimerización.[45,48,49]

En la Figura 6.6, donde se presentan las curvas de D_p vs. tiempo de reacción, se aprecia un efecto directo de la concentración de AM sobre D_p. Para el caso de la polimerización (+)(-) no se incluyen datos al inicio de la reacción, porque no fue posible tomar muestras, y al final de la polimerización se obtuvo un valor altísimo (8,767 nm) por lo que no se incluye en la gráfica. Se puede inferir que, independientemente de la concentración de TDM, hay una relación directa entre los valores de D_p a lo largo de la polimerización y la concentración de AM.

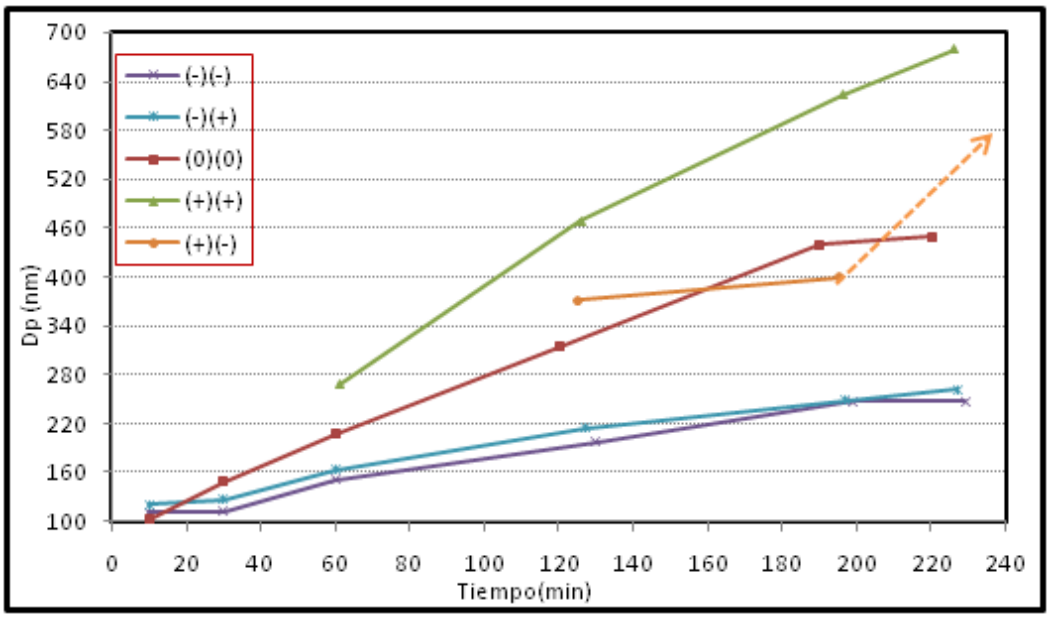


Figura. 6.6. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre el D_p de los látex obtenidos en polimerización en emulsión en régimen semicontinuo.

En la Tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos para el D_p determinado a los látex obtenidos. En la primera columna se incluyen los datos de las polimerizaciones donde se llevó a cabo la toma de muestras durante la polimerización para el cálculo de conversión. En la segunda, se presentan los datos obtenidos en las repeticiones realizadas para comprobar que el error en el cálculo de las conversiones se debió a variaciones en el flujo de adición de la pre-emulsión. En la tercera, se incluye sólo el dato para una tercera prueba con la composición del punto central; polimerización donde tampoco se llevó a cabo la toma de muestras.

Tabla 6.1. Comparación de los resultados de D_p obtenidos en las polimerizaciones en emulsión en semicontinuo con y sin muestreo.

Prueba	Primer estudio con muestreo (D_p)	Segundo estudio sin muestreo (D_p)	Tercer estudio sin muestreo (D_p)
(-)(-)	247	254	
(-)(+)	262	258	
(0)(0)	449	374	367
(+)(+)	679	414	
(+)(-)	8767	345	

En la Tabla 6.1 se ve que las diferencias entre los D_p de las pruebas con y sin muestreo son prácticamente despreciables cuando la concentración de AM es baja. Sin embargo, los tamaños de partícula en el punto central y a las concentraciones altas de AM son apreciablemente menores en las pruebas sin muestreo. En el caso de la prueba (+)(-) se piensa que el valor de D_p tan grande obtenido en la prueba con muestreo fue debido a alguna contaminación con partículas de origen desconocido y por lo tanto, habría que descartarlo. También habría que considerar lo expuesto en la polimerización en emulsión por lotes para explicar el posible efecto de la PAM disuelta en la fase acuosa sobre la determinación de los valores de D_p, ya que también en este caso se tiene una aparente coalescencia de las partículas a medida que se incrementa la concentración de AM en la formulación.

No obstante, con base en los dos puntos de esta prueba en la Figura 6.6 y los valores de D_p finales en las pruebas sin muestreo (+)(+) y (+)(-) (Tabla 6.1), se aprecia un efecto directo entre D_p y la concentración de AM, pero no se ve una relación definida entre D_p y la concentración de TDM. Cuando la concentración de AM está en su nivel alto se puede identificar un posible efecto directo de la concentración de TDM sobre D_p; efecto que no se observa al nivel bajo de AM.

Para determinar si las variables de entrada afectaban significativamente a las variables de respuesta se realizó un análisis estadístico de datos, primero se estimaron los efectos principales de cada una de las variables, es decir de la concentración de AM (X_1) y de la concentración del TDM (X_2), así como la interacción entre estas dos variables de acuerdo al método publicado por Murphy.[50] Posteriormente se calcularon los intervalos de confianza de estos efectos principales mediante la siguiente expresión:

$$(Estimado\ del\ efecto\ principal) \pm ts/\sqrt{N/4} \quad (6.2)$$

Donde s = estimado del error obtenido con v grados de libertad (estimado de los datos obtenidos a partir del punto central); N = número de experimentos en el diseño; t = estadística t del estudiante con v grados de libertad al nivel de confianza establecido y v es igual al número de réplicas menos 1. Los valores de t se pueden obtener de tablas publicadas en libros de estadística, y son determinados por el nivel de confianza establecido (en nuestro caso 90 y 95 %) y los grados de libertad correspondientes al estimado s.[51]

Si el intervalo de confianza del efecto principal no incluye al cero, se puede decir que el efecto es significativamente diferente de cero al nivel de confianza fijado. En las tablas 6.2 y 6.3 se presentan los resultados de la determinación de los intervalos de confianza para las concentraciones de AM y de TDM sobre el D_p final de la partícula.

Tabla 6.2. Valores de efectos e intervalos de confianza estimados para la concentración de AM y TDM sobre el D_p final de los látex obtenidos en las polimerizaciones en emulsión en semicontinuo con un nivel de confianza de 90 %.

Prueba	Dp (nm)	X_1	X_2	X_1X_2
		[AM][a]	[TDM][a]	Interacción
(-)(-)	254	(-)	(-)	(+)
(-)(+)	258	(-)	(+)	(-)
(+)(+)	414	(+)	(+)	(+)
(+)(-)	345	(+)	(-)	(-)
∑ (+)	1271	759	672	668
∑ (-)		512	599	603
Diferencia		247	73	65
Efecto	317.75	61.75	18.25	16.25
Intervalo de confianza		30.49 a 93.00	-13.00 a 49.50	-15.00 a 47.50

Nota: de 2 corridas del punto central: s = 4.94 nm; v = 1; t = 6.314

[a] Concentración en % peso con respecto a la mezcla total de monómeros

Tabla 6.3. Valores de efectos e intervalos de confianza estimados para la concentración de AM y TDM sobre el D_p final de los látex obtenidos en las polimerizaciones en emulsión en semicontinuo con un nivel de confianza de 95 %.

Prueba	Dp (nm)	X_1	X_2	X_1X_2
		[AM][a]	[TDM][a]	Interacción
(-)(-)	254	(-)	(-)	(+)
(-)(+)	258	(-)	(+)	(-)
(+)(+)	414	(+)	(+)	(+)
(+)(-)	345	(+)	(-)	(-)
∑ (+)	1271	759	672	668
∑ (-)		512	599	603
Diferencia		247	73	65
Efecto	317.75	61.75	18.25	16.25
Intervalo de confianza		-1.14 a 124.64	-44.64 a 81.14	-46.64 a 79.14

Nota: de 2 corridas del punto central: s = 4.94 nm; v = 1; t = 12.706

[a] Concentración en % peso con respecto a la mezcla total de monómeros

Como puede observarse en la Tabla 6.2. los intervalos de confianza alcanzados para la concentración de TDM y la interacción entre la concentración de AM y concentración de TDM incluyen el valor de cero, indicando que tales efectos no son significantes a un nivel de confianza de 90 %. Mientras que el valor de X_1, el cual no incluye al cero, sugiere que la concentración de AM tiene un efecto significante sobre el D_p final de la partícula. En la Tabla 6.3 se puede ver que tanto la interacción X_1X_2 como las variables X_1 y X_2 por separado, según los valores estimados para los intervalos de confianza, sugieren que ninguna de las tres variables tienen algún efecto sobre el D_p final de la partícula a un nivel de confianza de 95 %. Sin embargo, el intervalo de confianza para X_1 es muy cercano a cero, por lo que esta variable podría ser significativa.

Una mejor visualización de estos posibles efectos encontrados se puede ver en la Figura 6.7, en la cual se representa la gráfica tridimensional del D_p final de las repeticiones de las polimerizaciones sin toma de muestra. El efecto de la AM a altas concentraciones sobre D_p

podría ser explicado con los mismos argumentos empleados para explicar el incremento en D_p al aumentar la concentración de AM en la mezcla inicial de monómeros en la polimerización por lotes (ver sección 6.1). De acuerdo con esos argumentos se esperaría una menor nucleación con el incremento en la concentración de AM. El aparente efecto del TDM a altas concentraciones de AM, podría ser consecuencia del efecto que tuvo la fracción de TDM soluble en la fase acuosa sobre el peso molecular de la PAM. Sin embargo, no se cuenta con una hipótesis plausible para proponer el mecanismo mediante el cual, a altos contenidos de AM, se obtuvo un mayor D_p a medida que se incrementó la concentración de TDM.

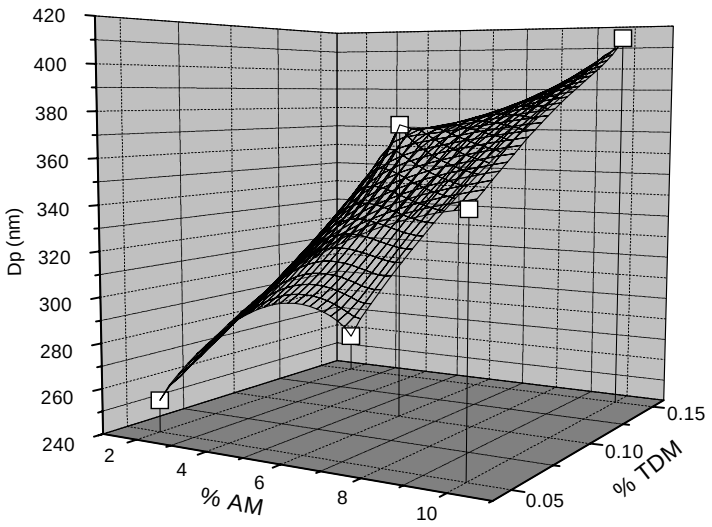


Figura 6.7. Gráfica tridimensional del efecto de la concentración de AM y TDM sobre el D_p de los látex obtenidos en las repeticiones de las polimerizaciones en emulsión en régimen semicontinuo.

En la Figura 6.8 se muestra la variación de N_p con el tiempo de polimerización. El valor de N_p al min 10 corresponde al de la muestra que se tomó al final de la etapa de sembrado e inicio de la adición de la pre-emulsión en semicontinuo. Este valor no pudo calcularse para las

polimerizaciones con alto contenido de AM porque, como ya se mencionó anteriormente, no fue posible tomar las muestras.

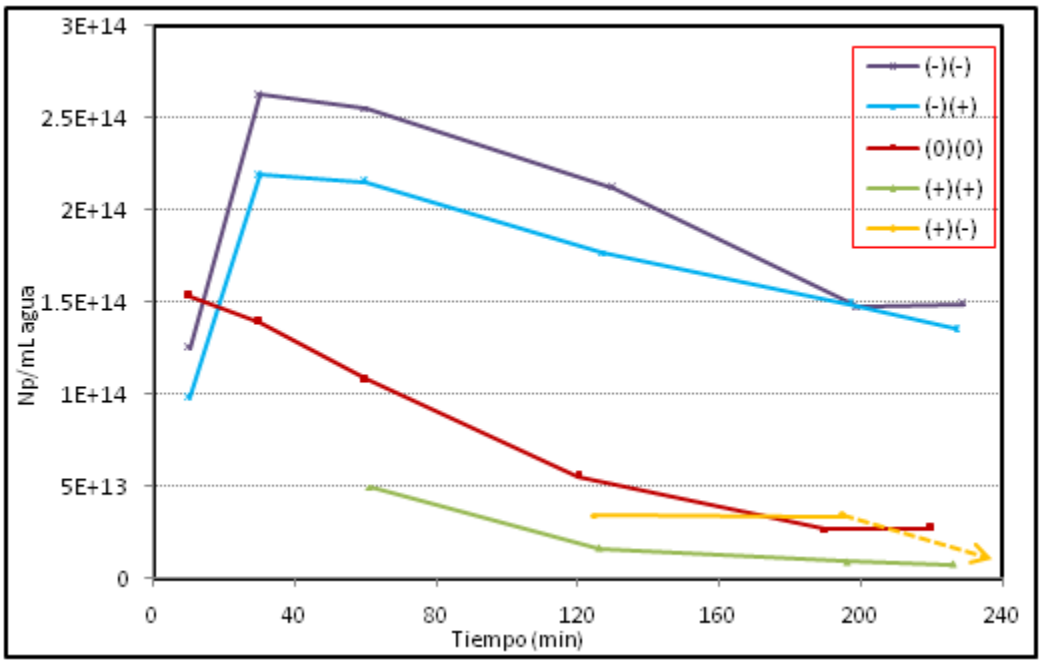


Figura 6.8. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre el N_p de los látex obtenidos en polimerización en emulsión en régimen semicontinuo.

Se ve en esta figura que a bajos contenidos de AM se presenta un periodo de nucleación secundaria al inicio de la adición de la pre-emulsión, seguido por una disminución en N_p. En el resto de las polimerizaciones, la tendencia de las líneas parece indicar que la disminución de N_p ocurrió desde el inicio de la adición de la pre-emulsión. La disminución sostenida en N_p, es más acentuada a altos contenidos de AM, aunque por efecto de la escala podría parecer que lo fue a las concentraciones más bajas de este monómero. Nuevamente, esto sugiere que las partículas coalescen y que esta coalescencia es más importante cuando se tiene una mayor concentración de PAM en la fase acuosa. Este comportamiento puede ser explicado con lo propuesto previamente para explicar la disminución en N_p con la concentración de AM observada en la polimerización por lotes (ver sección 6.1).

Al final de las polimerizaciones los látex tenían una viscosidad muy diferente; los preparados con altos contenidos de AM presentaban la consistencia de una pasta. En las curvas de viscosidad vs. velocidad de corte que se presentan en la Figura 6.9 puede apreciarse la gran diferencia en viscosidades a velocidad de corte de 1 s^{-1}. Es de notar que los látex presentaron el comportamiento de un material pseudoplástico, porque a medida que se incrementó la velocidad de corte disminuyó su viscosidad.[29]

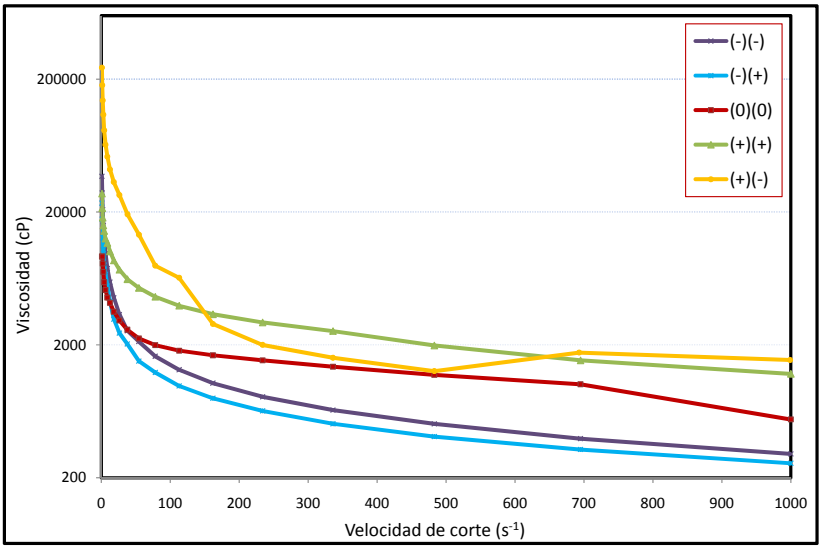


Figura 6.9. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre la viscosidad de los látex obtenidos en polimerización en emulsión en régimen semicontinuo en el intervalo de velocidad de corte de 1 a 1000 s^{-1} a 25 ºC.

En la Figura 6.10 se presenta la gráfica tridimensional de la viscosidad de los látex finales en función de la concentración de AM y TDM, determinada a una velocidad de corte de 1000 s^{-1} a 25 ºC. Se puede apreciar que la concentración de AM tuvo un efecto directo y muy marcado, mientras que el efecto de la concentración de TDM es inverso y muy ligero.

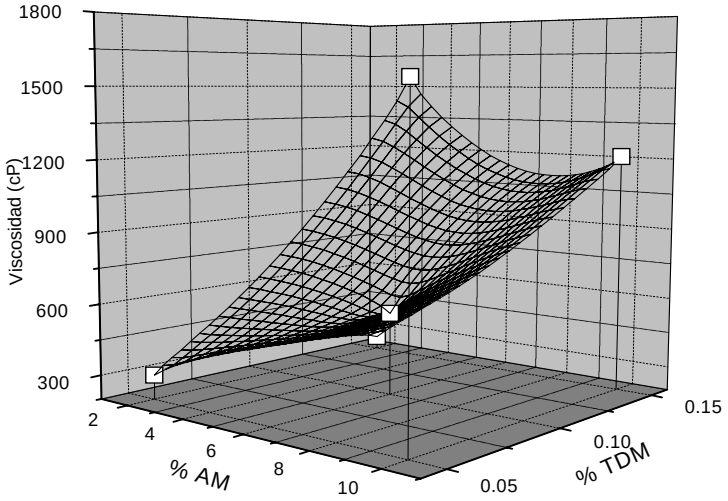


Figura 6.9. Gráfica tridimensional del efecto de la concentración de AM y TDM sobre la viscosidad de los látex obtenidos en polimerización en emulsión en régimen semicontinuo.

La concentración de partículas en la fase acuosa es el principal parámetro que afecta la viscosidad de un látex. También influyen el D_p, la distribución de D_p y el material que se adsorbe en la superficie de las partículas. A bajas concentraciones, las partículas tienen un efecto muy ligero sobre la viscosidad de un látex. Sin embargo, a medida que la concentración de partículas se aproxima a un máximo, la viscosidad se incrementa drásticamente.[14,52] Con base en lo anterior, los látex con bajo contenido de AM y valores de N_p más altos, deberían haber sido más viscosos. El hecho de que la viscosidad de los látex no corresponda a lo esperado se atribuye a la presencia de PAM en la fase acuosa que contribuye a incrementar la viscosidad del medio continuo.

Por otra parte, se puede ver que el TDM también tuvo un efecto sobre la viscosidad, aunque en menor medida. Verdurmen *et al*.[53] reportan que el TDM tiene una solubilidad en el agua de 3.5×10^{-5} mol/L.

A pesar de ser muy poco soluble, es posible que haya afectado el peso molecular de la PAM que polimerizó en la fase acuosa. Es bien sabido, que la viscosidad de una solución polimérica depende de la concentración y peso molecular del polímero disuelto.[14] El incremento en la concentración de TDM pudo tener un efecto sobre el peso molecular de la PAM soluble en la fase acuosa y por consiguiente, un efecto sobre la viscosidad del látex.[43]

6.2.1. Contenido de gel y MWD.

En la Figura 6.11 se presentan los resultados obtenidos en la determinación del contenido de gel a muestras de polímero tomadas al final de la polimerización. La fracción de polímero soluble se extrajo con benceno. El comportamiento de la gráfica tridimensional demuestra que la concentración de AM prácticamente no afectó la formación de gel durante la polimerización, a diferencia del TDM que tuvo un efecto inverso con el incremento en su concentración.

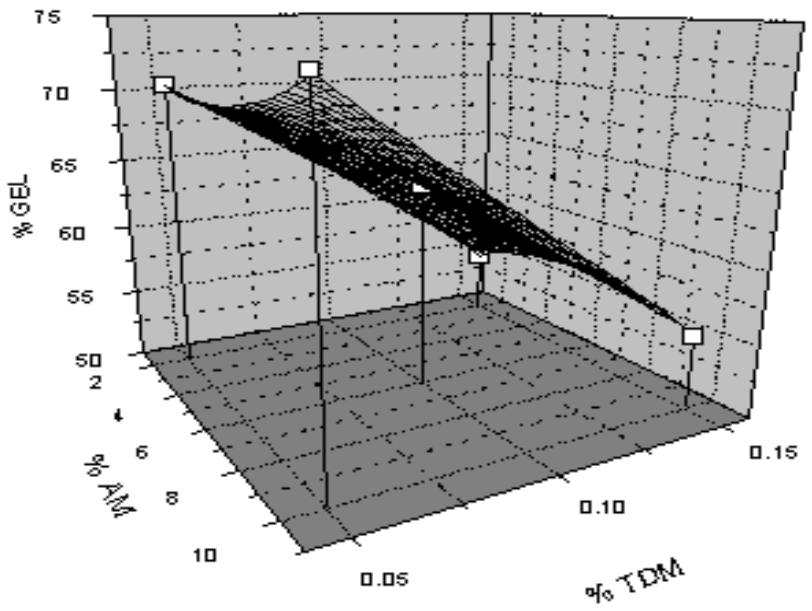


Figura 6.11. Gráfica tridimensional del efecto de la concentración de AM y TDM sobre el contenido de gel de muestras de polímero obtenidas al final de la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo.

Plessis *et al*.[15] llevaron a cabo la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo con siembra de P(2-EHA). Encontraron que la transferencia de cadena al polímero por el mecanismo de *backbiting* fue el predominante en el modo de terminación de las cadenas de polímero, lo que ocasionó la formación de un gran número de SCB. Sin embargo, mencionan que aunque fuera en menor medida, también debieron haberse formado LCB generadas por transferencia de cadena al polímero intermolecular, ya que son las que dan lugar a la formación de gel por terminación por combinación, el cual constituyó de un 60 a un 65 % en peso en los látex obtenidos.

Tobing y Klein[54] llevaron a cabo la copolimerización en emulsion en semicontinuo del 2-EHA con AA. Observaron que la formación de gel se presentó muy tempranamente, debido a la alta concentración de polímero en las partículas a lo largo de toda la reacción, ya que se trabajó en condiciones de avidez de monómero. A medida que procedió la polimerización, aumentó el contenido de gel en el polímero y disminuyó el peso molecular de la fracción soluble. Lo anterior se atribuye a que es más probable la transferencia de cadena a las cadenas de alto peso molecular, porque tienen un mayor contenido de carbonos terciarios

Shen *et al*.[45] encontraron resultados muy similares en la polimerización en emulsión en semicontinuo del BA y el AA. Se hizo uso del TDM como CTA y observaron que al incrementar su concentración disminuyó el contenido de gel, debido a que la terminación por transferencia de cadena al TDM predominó sobre la terminación por combinación de las LCB propagantes (generadoras de gel).

Gower y Shanks[48] llevaron a cabo la polimerización en semicontinuo del 2-EHA con BA y MMA para la obtención de PSA's. También encontraron que al trabajar bajo condiciones de avidez se favoreció la transferencia de

cadena al polímero para dar lugar a la formación de gel. Utilizaron al TDM como CTA y encontraron que al incrementar su concentración disminuyó el contenido de gel en el polímero. Cuando se varió la composición de la mezcla de monómeros manteniendo constante la concentración del TDM, se encontró que la formación de gel fue mayor al incrementar el contenido del 2-EHA.

La dependencia inversa entre el contenido de gel y la concentración de TDM encontrada en nuestro caso de estudio, se podría atribuir a la terminación del crecimiento de las cadenas por transferencia de cadena a este compuesto. Esto disminuiría la formación de ramificaciones por reacciones de transferencia al polímero, mecanismo determinante en la formación de gel. La presencia de TDM también podría disminuir las reacciones de terminación bimolecular entre cadenas altamente ramificadas.

Otro parámetro importante en el desempeño de los PSA's se refiere la densidad de entrecruzamientos (ρ_p/M_c) y peso molecular entre puntos de entrecruzamientos (M_c).[54-56] La determinación de estos parámetros se hizo de acuerdo con la teoría de equilibrio de hinchamiento de Flory y Rehner[4], con la cual es posible determinar la densidad de entrecruzamiento, en redes poliméricas a partir de experimentos de hinchamiento con un solvente. Para realizar lo anterior fue necesario aplicar las siguientes ecuaciones:[4]

$$M_C = \frac{-V_1 \rho_p \left[V_2^{1/3} - \frac{V_2}{2} \right]}{\ln(1 - V_2) + V_2 + \chi V_2^2} \tag{6.3}$$

$$V_2 = \frac{W_o}{\rho_s V_s} \tag{6.4}$$

$$V_s = \frac{W_o}{\rho_p} + \frac{W_i - W_o}{\rho_s} \tag{6.5}$$

$$\chi = \beta_1 + V_1(\delta_s - \delta_p)^2 / RT \tag{6.6}$$

Donde:

W_i = Peso del polímero seco después de la extracción.

W_s = Peso del polímero hinchado.

W_o = Peso inicial del polímero.

χ = Parámetro de interacción Flory-Huggins.

β_1 = Constante de origen entrópico del látex.

V_1 = Volumen molar del solvente.

δ_s = Parámetro de solubilidad del solvente.

δ_p = Parámetro de solubilidad del polímero.

V_s = Volumen del polímero hinchado.

V_2 = Fracción molar del polímero en el gel hinchado.

M_c = Peso molecular entre puntos de entrecruzamientos.

ρ_s = Densidad del solvente.

ρ_p = Densidad del polímero.

R = Constante universal de los gases ideales.

T = Temperatura absoluta.

Para resolver estas ecuaciones fue necesario determinar el parámetro de solubilidad del polímero realizando pruebas de hinchamiento del polímero con diferentes solventes (Tabla 6.4). El látex utilizado fue el obtenido en la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo con una concentración de AM del 6 % peso con respecto a la mezcla total de monómero y sin la adición de TDM.

Tabla 6.4. Solventes utilizados para la determinación del δ_p.[16]

Solvente	δ_s $(J/m^3)^{1/2}$	Gravedad específica del solvente 20 °C (g/cm^3)
1,4-Dioxano	1.61E+04	1.0337
Tolueno	1.82E+04	0.8669
THF	1.86E+04	0.8800
Benceno	1.88E+04	0.8786
Acetona	2.03E+04	0.7899
Metanol	2.97E+04	0.7914
Agua	4.79E+04	0.9982

Con los datos obtenidos para cada solvente se calculó un valor del índice de hinchamiento (Q) por medio de la siguiente ecuación:[4]

$$Q = \frac{W_s - Wi}{Wi} x \frac{1}{\rho_s} \tag{6.7}$$

En la Figura 6.12 se muestra la gráfica de Q vs. los parámetros de solubilidad de los solventes utilizados, δ_s, donde el punto máximo indica al mejor solvente del polímero. Como una aproximación se considera que el valor de δ_p es igual al valor de δ_s del mejor solvente, que en este caso fue el correspondiente al del THF.[4]

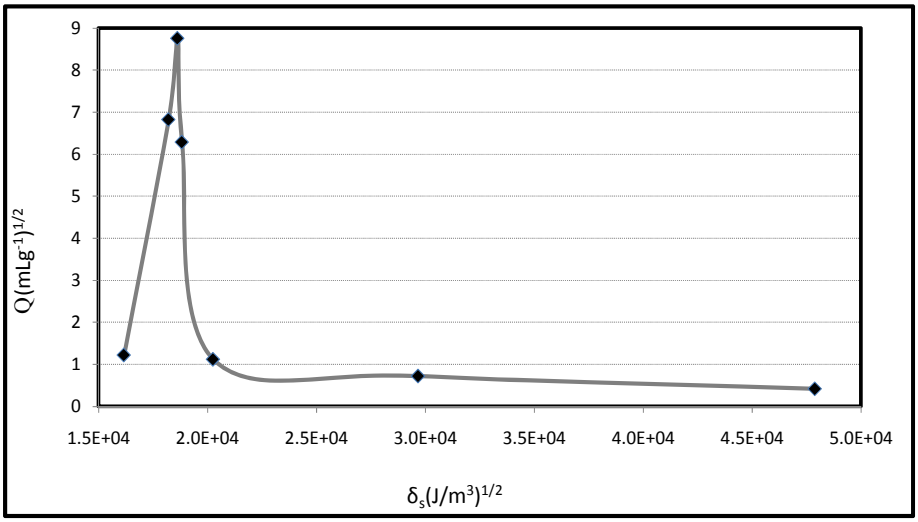


Figura 6.12. Curva de Q vs. δ_s de los solventes utilizados para la determinación del δ_p.

En las pruebas para determinar la densidad de entrecruzamiento del polímero se seleccionó al benceno para llevar a cabo las pruebas de hinchamiento y se consideró que el valor de la constante de origen entrópico del látex, β_1, es igual a cero ya que permite una mejor correlación.[4]

Los valores de δ_p, δ_s, β_1, la gravedad específica de los solventes y las determinaciones experimentales de W_i y W_s, fueron utilizados en las ecuaciones 6.3 a la 6.6 para obtener los valores de M_c correspondientes a las muestras de los polímeros preparados en el estudio. En la Figura 6.13 se muestran estos resultados en función de la concentración de AM y de TDM. A medida que se incrementó la concentración de TDM, los valores de M_c se incrementaron también. Lo anterior podría explicarse debido a que se evita la terminación por combinación de las LCB, las cuales dan lugar a la formación de entrecruzamientos, siendo predominantes las reacciones de transferencia de cadena al TDM.

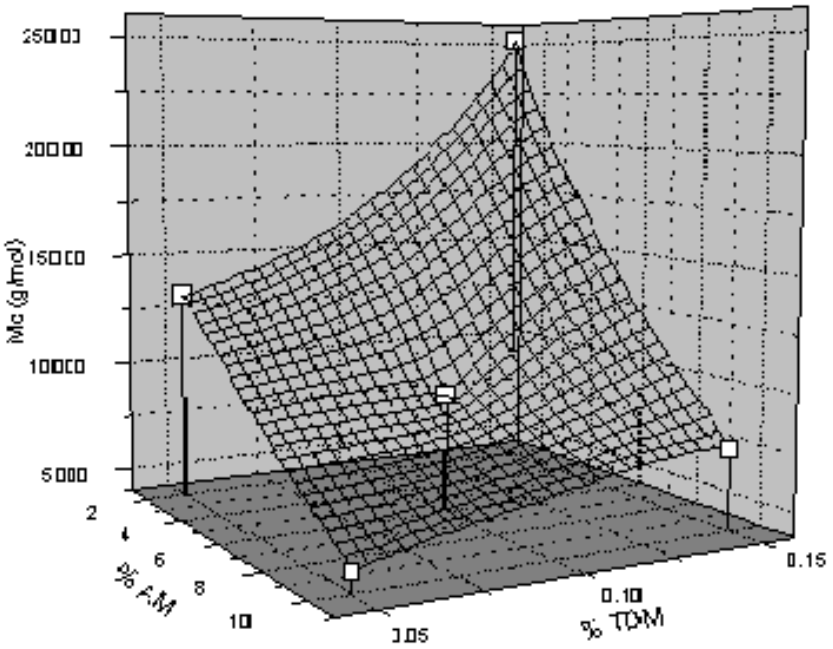


Figura 6.13. Gráfica tridimensional del efecto de las concentraciones de AM y TDM sobre el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento de la fracción no soluble de los polímeros obtenidos en emulsión en régimen semicontinuo.

En la misma figura se puede observar que al incrementarse la concentración de AM disminuyen los valores de M_c. Si se considera que la PAM no es soluble en el solvente utilizado para extraer la fracción de polímero soluble, benceno, podría decirse que la PAM forma parte de lo que se tomó en cuenta como contenido de gel.[57] La disminución en los valores de M_c, podría ser ocasionada por la formación de puntos de unión adicionales a los generados por la transferencia de cadena al polímero del P(2-EHA). Las cadenas de PAM podrían formar parte de los geles por la formación de puentes de hidrógeno con las unidades de AM presentes en las cadenas de P(2-EHA).

Para verificar la presencia de PAM en la fracción gel de muestras tomadas al final de las polimerizaciones se realizó un estudio de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). En la Figura 6.14 se presenta un espectro de IR característico para las muestras de la fracción gel, donde se aprecia una señal cercana a 3440 cm^{-1} característica del estiramiento del enlace N-H.[58,59]

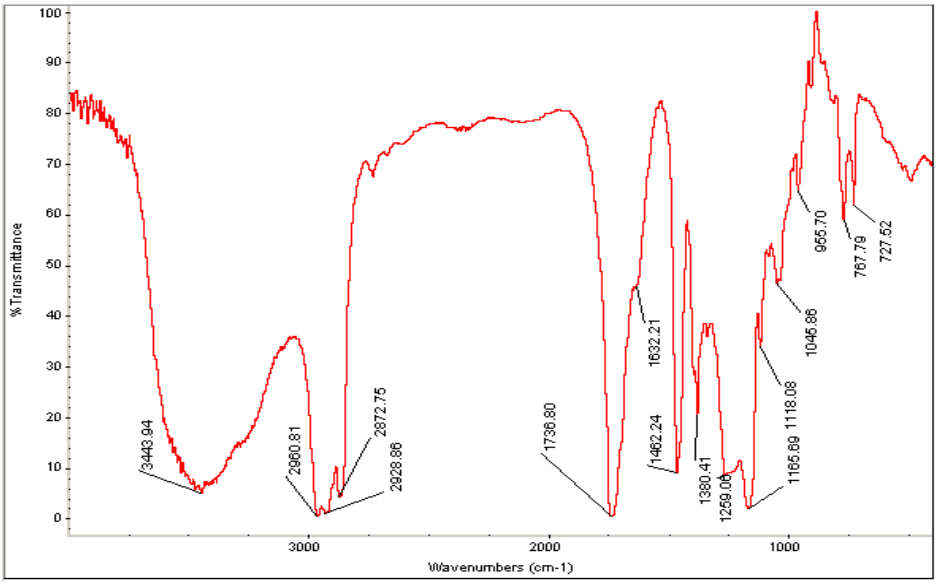


Figura 6.14. FTIR de la fracción gel de una muestra tomada al final de la polimerización en emulsion en semicontinuo (+)(+).

Como parte del estudio se llevó a cabo la determinación del peso molecular de la fracción soluble, puesto que este parámetro tiene también un importante efecto sobre las propiedades de los PSA's.[16,45,54,60] La fracción soluble se extrajo con THF y se llegó a los mismos contenidos que se obtuvieron cuando se hizo la extracción con benceno. Está reportado que la PAM no es soluble en el THF,[57] por lo que se esperaba que el polímero soluble estuviera conformado por cadenas muy ricas en unidades de 2-EHA. Un análisis de FTIR sirvió para comprobar lo anteriormente expuesto. En el espectrograma de la Figura 6.15 puede notarse la ausencia de la banda cercana a 3440 cm^{-1} característica de la PAM.[58,59]

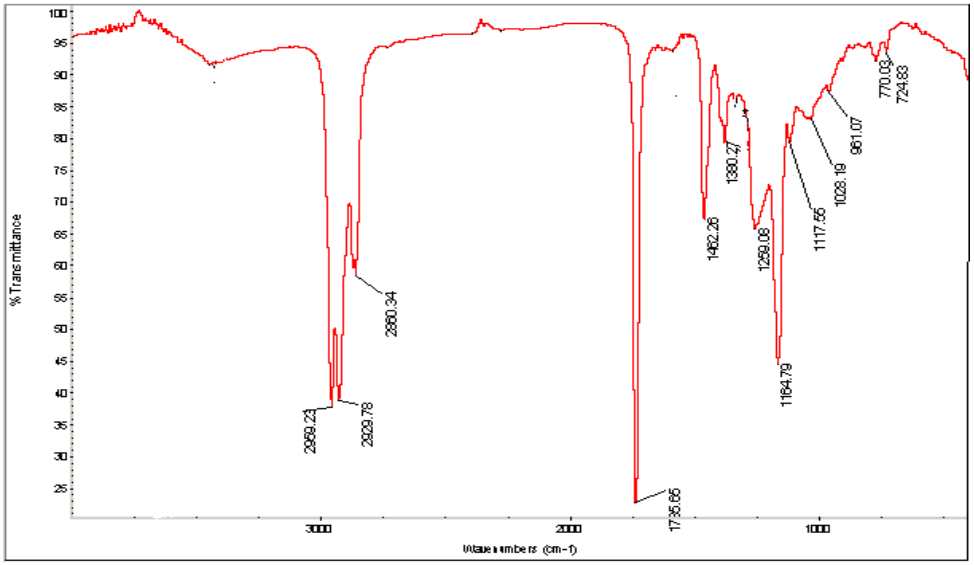


Figura 6.15. FTIR de la fracción soluble de una muestra tomada al final de la polimerización en emulsion en semicontinuo (+)(+).

En la Tabla 6.5 se incluyen los valores de M_n, M_w e IP. Se aclara que los MW están referidos al PS, ya que la curva de calibración del GPC donde se hicieron las mediciones fue elaborada con estándares de diferentes pesos moleculares de este polímero.

Tabla 6.5. Valores del M_n, M_w e IP de la fracción soluble de los polímeros obtenidos en las polimerizaciones en emulsión en semicontinuo con toma de muestras.

Muestra	M_n x 10^{-4}	M_w x 10^{-4}	IP
(-)(-)	3.6	8.9	2.5
(-)(+)	3.7	16.2	4.4
(0)(0)	4.6	18.1	3.9
(+)(+)	4.2	19.4	4.6
(+)(-)	3.8	14.4	3.8

En la Figura 6.16, donde se muestran los cromatogramas obtenidos para las muestras analizadas, se aprecia que las MWD de las muestras presentan lo que parece ser dos o hasta tres poblaciones de MW. Así, en las pruebas (-)(-) y (+)(-) se identifican dos poblaciones de MW, una con un MW pico cercano a 60,000 g/mol y la otra con uno de aproximadamente 125,000 g/mol. Las muestras con alto contenido de TDM, (-)(+) y (+)(+) presentan tres poblaciones, con valores de MW pico de 60,000, 150,000 y 500,000 g/mol, aproximadamente. Con esta información y los valores de M_n y M_w de la Tabla 6.5 se podría pensar que el MW aumenta al aumentar la concentración de TDM. Además, que las altas concentraciones de TDM propician la formación de una población de alto MW, la cual no aparece cuando las concentraciones de TDM son bajas. Sin más elementos para postular una hipótesis que explique la formación de estas poblaciones, se podría especular un poco y atribuir al mecanismo de transferencia de cadena al TDM la población con el MW pico de 60,000 g/mol. De las otras dos poblaciones, al menos una podría ser resultado de la transferencia de cadena al polímero. Al momento no se tiene idea del posible origen de la otra población de mayor MW. Tampoco se tienen elementos para discutir sobre el efecto del TDM sobre el MW.

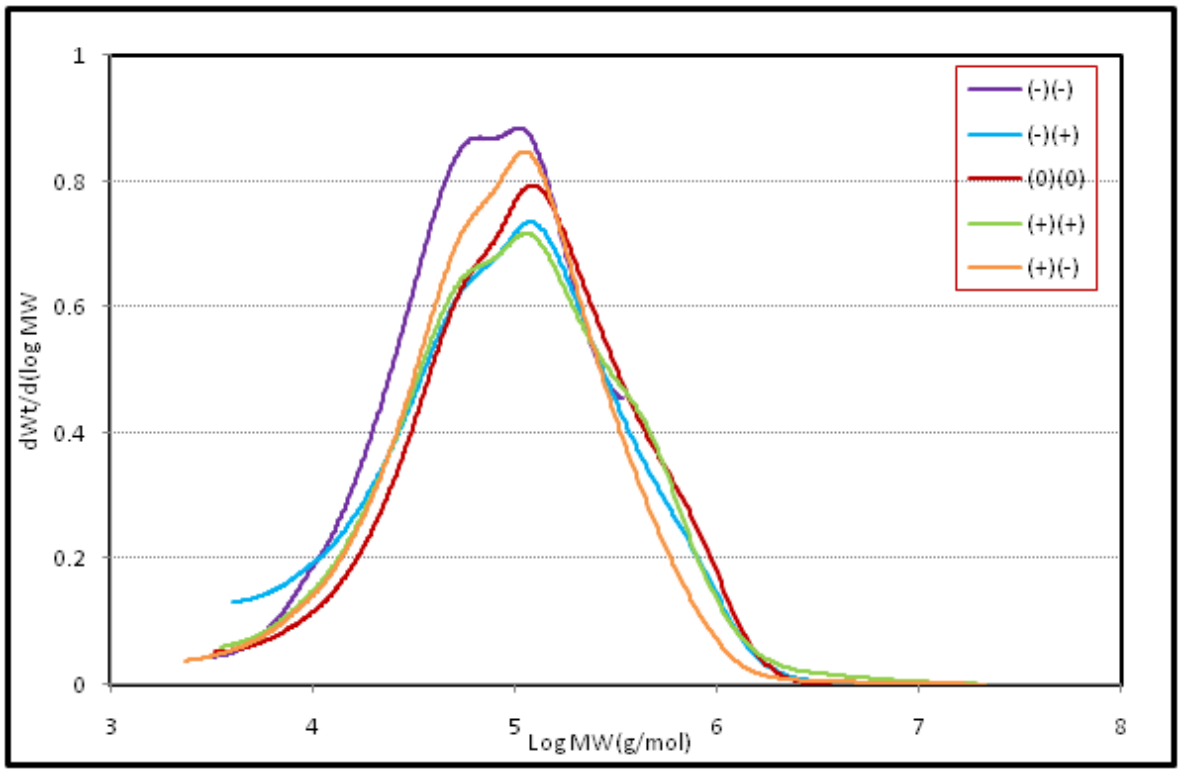


Figura 6.16. Gráfica de la distribución de pesos moleculares de la fracción soluble de los polímeros obtenidos en las polimerizaciones en emulsión en semicontinuo.

6.2.2. Propiedades de los PSA.

Los látex preparados mediante la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo fueron evaluados para determinar sus propiedades como PSA's. Las propiedades evaluadas fueron: pegajosidad, fuerza de adhesión y fuerza cohesiva. A continuación se discuten sus resultados obtenidos con relación a las propiedades de los polímeros anteriormente discutidas.

En la Figura 6.17 se presenta la gráfica tridimensional de la pegajosidad en función de la concentración de TDM y AM. Es importante mencionar que el método de evaluación utilizado para la evaluación de la pegajosidad fue el de rodamiento de balín. Por esta razón, la pegajosidad disminuye en sentido inverso a la escala creciente (longitud).

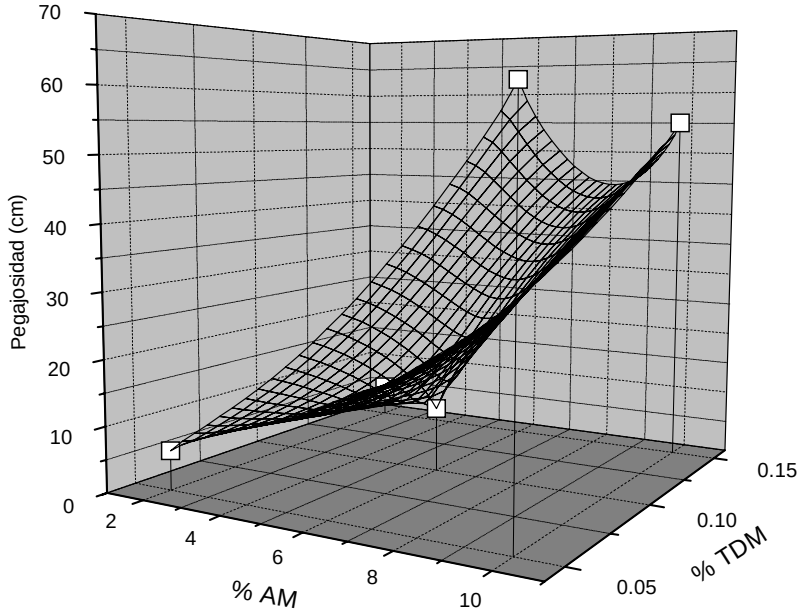


Figura 6.17. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre la pegajosidad de los látex finales obtenidos mediante polimerización en emulsión en régimen semicontinuo.

Es notorio el efecto inverso de la concentración de AM sobre la pegajosidad de los polímeros obtenidos. Para explicar este resultado es conveniente recordar que esta propiedad es principalmente afectada por la T_g y el peso molecular del polímero. En el presente trabajo no se determinó la T_g de los polímeros obtenidos, pero es indudable que ésta debió ser afectada por la presencia de la PAM. Si bien, es muy probable que al final de las polimerizaciones se tuviera la mezcla de cadenas ricas en 2-EHA y cadenas ricas en AM, por lo que en un termograma se apreciarían dos valores de T_g, el polímero en conjunto debió ser más "duro" al incrementarse el contenido de PAM, ya que su T_g es de 179 °C mientras que la del P(2-EHA) es de -70 °C.[2]

Gower *et al*.[61] prepararon PSA's mediante la copolimerización en emulsión en semicontinuo de 2-EHA, BA, MMA y AA. Estudiaron el efecto

del AA sobre las propiedades de los adhesivos, variando la composición del resto de los monómeros para mantener un valor de T_g constante. Encontraron que al incrementar la proporción de AA, no se observó un efecto sobre la pegajosidad hasta un cierto nivel (2 y 4 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros); pasado este nivel (6 % en peso) se observó una disminución drástica en la pegajosidad de los adhesivos.

Krenceski *et al*.[8] citan el trabajo realizado por Chan *et al*.,[62] quienes realizaron un estudio sobre el efecto de los comonómeros polares y encontraron que cuando se utilizan en bajas concentraciones pueden mejorar las interacciones interfaciales con el sustrato, pero que al utilizarlos en altas concentraciones endurecen el polímero y disminuyen su capacidad para humectar al sustrato, con una consecuente disminución en la pegajosidad del adhesivo. También mencionan otros trabajos[63,64] donde se encontró que pequeños incrementos en la T_g del polímero son suficientes para disminuir la pegajosidad de los adhesivos

Tobing y Klein[54-56] reportaron que la pegajosidad y la fuerza de adhesión disminuyen con el incremento en el contenido de gel y la densidad de entrecruzamiento. Shen *et al*.[45] obtuvieron PSA's con una alta pegajosidad; la cual disminuyó junto con la fuerza de adhesión al aumentar el contenido de gel. Lo anterior lo atribuyen a que el gel hace más rígido el polímero y disminuye su capacidad para humectar al sustrato.

En nuestro caso, no se observó un efecto del contenido de gel sobre la pegajosidad de los polímeros, sin embargo, sí se encontró un efecto de la densidad de entrecruzamiento del mismo. En la Figura 6.13 se aprecia que al incrementar la concentración de AM disminuyó la longitud de las cadenas entre puntos de entrecruzamiento. Así, podríamos decir que a un

mismo contenido de gel, la pegajosidad disminuyó por la presencia de un gran número de puentes de hidrógeno que disminuyeron la movilidad de las cadenas de polímero y su capacidad para adherirse al sustrato.

En cuanto al efecto del peso molecular de la fracción soluble, encontramos que la pegajosidad disminuye a medida que aumentan los valores de M_n y M_w. Lo anterior se explica porque las cadenas de menor peso molecular pueden fluir más rápidamente para entrar en contacto con la superficie del sustrato. Este comportamiento ha sido muy reportado.[8,45]

En la Figura 6.18 se presenta el efecto de la concentración de AM y TDM sobre la fuerza de adhesión de los polímeros. Puede notarse que a medida que se incrementa la concentración de AM, disminuye la fuerza de adhesión. Este comportamiento podría explicarse porque al aumentar el contenido de AM se incrementa la rigidez del polímero y se disminuye su capacidad para humectar y adherirse a la superficie del sustrato.[8,49] De acuerdo a lo comúnmente reportado para las propiedades de los PSA's, la fuerza de adhesión en los PSA's se incrementa y muestra un máximo, a medida que se incrementa la concentración del monómero polar, el monómero "duro" y/o el agente entrecruzante; después de lo cual disminuye.[1] En nuestro caso la AM funciona como monómero polar, monómero "duro" y agente entrecruzante por la formación de puentes de hidrógeno, por lo que sería de esperarse que al incrementar su concentración se alcanzase un máximo en la fuerza de adhesión, para después disminuir. En la gráfica no se observa un máximo como se reporta en la literatura, pero es notorio que después de la concentración del 6 % se presenta una caída drástica en la fuerza de adhesión.

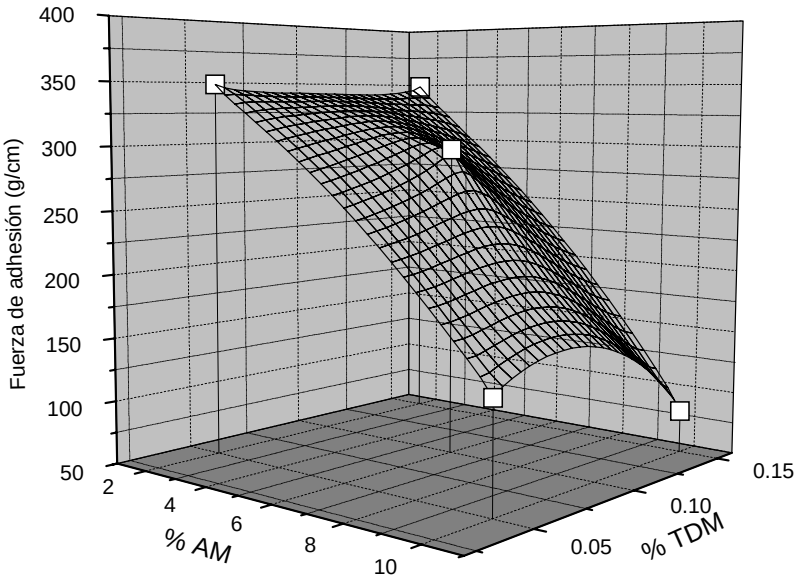


Figura 6.18. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre la fuerza de adhesión de los látex finales obtenidos mediante polimerización en emulsión en régimen semicontinuo.

En la Figura 6.19 se presenta el comportamiento de la fuerza cohesiva de los polímeros con respecto a la concentración de AM y TDM. En el intervalo de 2 a 6 % de AM, el comportamiento de los adhesivos corresponde a lo generalmente reportado sobre los factores que afectan la fuerza cohesiva, donde se indica que a mayor contenido de monómero "duro", monómero polar o agente de entrecruzamiento, esta propiedad aumenta.[8] En nuestro caso de estudio se observa que a altos contenidos de AM se pierde por completo la fuerza cohesiva. La explicación puede estar relacionada con el hecho de que la adhesión fue tan pobre que al someter las muestras a una fuerza de corte, ocurrió una falla adhesiva inmediatamente.

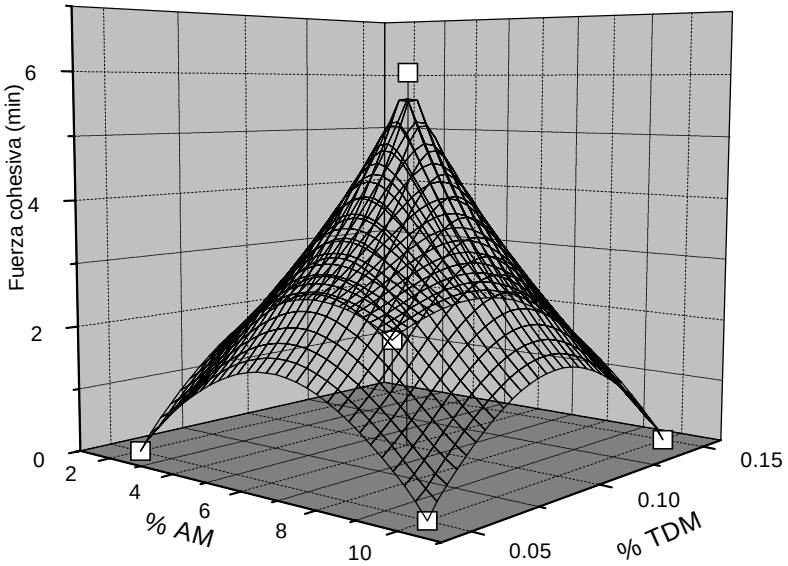


Figura 6.19. Efecto de la concentración de AM y TDM sobre la fuerza cohesiva de los látex finales obtenidos mediante polimerización en emulsión en régimen semicontinuo.

Haciendo un análisis global de las propiedades de los adhesivos, se concluye que en el intervalo de concentraciones de AM y TDM evaluadas, fue la primera la que tuvo un mayor efecto. Todo parece indicar que el nivel de rigidez en el polímero a altos contenidos de AM fue tal que afectó negativamente las propiedades de pegajosidad y fuerza de adhesión. Es probable que a menores contenidos de AM (< 6 %), se observe mejor el efecto de la concentración del TDM.

7. CONCLUSIONES

1. Es factible la obtención de látex estables, con un contenido de sólidos cercanos a 20 % en peso, mediante la polimerización en emulsión por lotes del 2-EHA con AM, cuando se varió la concentración de este último monómero en el intervalo del 0 al 10 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros.

2. El incremento en la concentración de la AM, en la polimerización en emulsión por lotes con el 2-EHA, tuvo un efecto directo sobre el D_p de los látex obtenidos. Asimismo, tuvo un efecto inverso sobre el valor de N_p, a lo cual se atribuye una aparente disminución en la velocidad de reacción.

3. Es factible la obtención de látex estables, con un contenido de sólidos cercanos a 50 % en peso, mediante la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo del 2-EHA con AM, cuando la concentración de éste último monómero fue ≤ 10 % en peso con respecto a la mezcla total de monómeros.

4. El incremento en la concentración de la AM, en la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo con el 2-EHA, tuvo un efecto directo sobre la viscosidad de los látex obtenidos. Lo cual se atribuye a la presencia de PAM soluble en la fase acuosa.

5. El incremento en la concentración del TDM, en la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo de la AM con el 2-EHA, tuvo un efecto inverso sobre el contenido de gel de los polímeros obtenidos. Esto se explica por la terminación del crecimiento de las cadenas por transferencia de cadena a este compuesto. Esto disminuiría la formación de ramificaciones por reacciones de transferencia al

polímero, mecanismo determinante en la formación de gel. La presencia de TDM también podría disminuir las reacciones de terminación bimolecular entre cadenas altamente ramificadas.

6. El incremento en la concentración de la AM, en la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo con el 2-EHA, no tuvo efecto sobre el contenido de gel, pero sí tuvo un efecto directo sobre la densidad de entrecruzamiento de los polímeros obtenidos. Lo anterior se atribuye a la formación de puntos de unión adicionales, por puentes de hidrógeno, a los generados por la transferencia de cadena al polímero del P(2-EHA).

7. La pegajosidad y fuerza de adhesión de los PSA's, preparados mediante la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo, disminuyó a medida que se incrementó la concentración de AM. Este comportamiento era el esperado y se atribuye al marcado incremento en la densidad de entrecruzamiento del polímero, lo cual afecta su capacidad para humectar adecuadamente al sustrato y adherirse al mismo. El efecto de la AM sobre la pegajosidad y la fuerza de adhesión se acentuó cuando se utilizó a altas concentraciones.

8. La fuerza cohesiva de los PSA's, preparados mediante la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo, se incrementó al aumentar la concentración de AM hasta un nivel intermedio, para después mostrar una caída drástica. El incremento en la densidad de entrecruzamiento tiene un efecto directo sobre la fuerza cohesiva porque dificulta el deslizamiento de las cadenas poliméricas cuando el polímero es sometido a un esfuerzo de corte. La aparente pérdida de fuerza cohesiva a altas concentraciones de AM se atribuye a la

baja fuerza adhesiva del polímero. Bajo estas circunstancias, el polímero dejó de actuar como un PSA.

9. Un análisis global de las propiedades de los PSA's, obtenidos mediante la polimerización en emulsión en régimen semicontinuo de la AM con el 2-EHA, indica que en el intervalo de concentraciones de AM y TDM evaluadas, fue la primera la que tuvo un mayor efecto. El nivel de rigidez del polímero a altos contenidos de AM fue tal que afectó negativamente las propiedades de pegajosidad y fuerza de adhesión.

8. REFERENCIAS

1. Jovanović, R.; Dubé, M. A. J. Macromol. Sci. Polym. Rev. 2004, 44, 1.
2. Czech, Z. J. Adhesion Sci. Technol., 21, 7, 625-637, 2007.
3. Odian, G. Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, New York, 2004.
4. Sperling, L. H. Introduction to Physical Polymer Science. 2nd ed., Jhon Wiley and Sons, New York, 1992.
5. López, C. F. Fundamentos de Polímeros, VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química, 2005.
6. Carraher, C. H. Giant Molecules, John Wiley & Sons Inc, Fourth Edition, New Jersey, 2003.
7. Bower, D. I. An Introduction to Polymer Physics, Cambridge University Press, 2002.
8. Krenceski, M. A.; Johnson, J. F.; Temin, S. C. Rev. Macromol. Chem. Phys., C26 (1), 143-182, 1986.
9. Morrison. R. T.; Boyd. R. N. Química Orgánica, Segunda Edición en Español, Fondo Educativo Interamericano S.A, México, 1985.
10. Ari Ram. Fundamentals of Polymer Engineering, Plenum Press., New York, 1997.
11. Seymour, R. B.; Carraher, C. E. Introducción a la Química de los Polímeros, Editorial Reverte, Tercera Edición, España, 2002.
12. Menard, H. P. Dynamic Mechanical Analysis: A practical Introduction, Second Edition, Taylor & Francis Group LLC, New York, 2008.
13. Chanda, M.; Roy, S. K. Plastics Fundamentals Properties, and Testing, Taylor & Francis Group, New York, 2009.
14. Lovell, P. A.; El-Asser, M. S. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, Jhon Wiley and Sons Ltd, England, 1997.
15. Plessis. C.; Arzamendi. G.; M. Alberdi. J.; R. Leiza. J.; Schoonbrood, H.A.S.; Charmot, D.; M. Asua. Macromolecules 2001, 34, 6138-6143.
16. Plessis. C.; Arzamendi. G.; R. Leiza. J.; Schoonbrood, H.A.S.; Charmot, D.; M. Asua. Macromolecules 2001, 33, 5041-5047.
17. Cornel, H. Copolymerization: toward a systematic approach, Kluwer Academic/plenum Publishers, New York, 1999.

18. Gilbert, R. G. Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach, Academic Press., London, 1995.

19. Nomura, M.; Ichikawa, H.; Tobita, H.; Suzuki, K. Adv. Polym. Sci.,(2005) 175: 1-128.

20. Rodríguez-Guadarrama, L. A.; Mendizábal, E.; Puig, J. E. and Kaler, E. W. J. Appl. Polym. Sci., 48, 775, 1993.

21. López, R. G. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Coahuila y Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 1997.

22. Ottewill, R. H. en "Surfactants", Introduction, Academic Press London, 1984.

23. Rose, M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena, Third Edition, John Wiley & Sons Inc, New Jersey, 2004.

24. www.petrochemistry.net

25. www.arkema-inc.com

26. Yildirim, H. E. Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers, CRC Press LLC, 2000.

27. www.jtbaker.com

28. Candau, F. en "Polymerization in Organized Media", Cap. 4, C. M. Paleos, Ed., Gordon Breach Sci. Pub., Philadelphia, Pa., 1992.

29. Juhue, D. and Lang, J. Jocca-Surface Coatings International, 79, 8, 1996.

30. Mlle Fanny Deplace, Doctorate Thesis, Marie Curie University, France, 2008.

31. Krackeler, J. J., Naidus, H. *J. Polym. Sci. Part C*, *27*, 207, 1969.

32. Arzamendi, G.; Asua, J. M. Macromolecules 1995, 28, 7479-7490.

33. Routh, A. F.; Russel, W. B. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 4302–4308.

34. Chevalier, Y.; Hidalgo, M.; Cavaille, J.-Y.; Cabane, B. Macromolecules 1999, 32 (23), 7887–7896.

35. Oh, J.K.; Tomba, P.; Ye, X.; Eley, R.; Rademacher, J.; Farwaha, R.; Winnik, M. A. Macromolecules 2003, 36 (15), 5804–5814.

36. Packman, D. E. Handbook of Adhesion, Second Edition, New York, 2004.

37. Kinloch, A. J. Journal of Materials Science, England, 17, 617-651, 1982.

38. Herman. F. M. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Third Edition, John Wiley & Sons Inc, 1994.

39. Heddleson, S. S.; Hamann, D. D.; Lineback, D. R.; Slade, L. American Association of Cereal Chemists, Inc., 1994.

40. Laureau, C.; Vicente, M.; Barandiaran, M. J.; Leiza, J. R.; Asua, J. M. *Journal of Applied Polymer Science, Vol.* 81, 1258-1265, 2001.

41. Minsk, L. M.; Kotlarchik, C. and Darlak, R. S. J. Polym. Sci. Chem. Ed., 11, 353, 1973.

42. Ohtsuka, Y.; Kawaguchi, H. and Sugi, Y. *J. Appl. Polym. Sci.,* 26, 1637, 1981.

43. Nomura, M.; Ichikawa, H.; Fujita, K.; Okaya, T. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 35, 2689-2695, 1997.

44. La Mer, V. K.; Healy, T. W., (Sept. 1963). Reviews of Pure and Applied Chemistry, 13: p. 112.

45. Shen. H.; Zhang. J.; Liu. S.; Liu. G.; Zhang. L.; Qu. X. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 107, 1793-1802, 2008.

46. Plessis. C.; Arzamendi. G.; M. Alberdi. J.; R. Leiza. J.; Alberdi, J. M.; Schoonbrood, H.A.S.; Charmot, D.; M. Asua. Macromolecules 2001, 39, 1106-1119.

47. Sajjadi, S.; Brooks, B. W. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74, 3094-3110, 1999.

48. Gower, M. D.; Shanks, R. A. Macromol. Chem. Phys. 2004, 205, 2139-2150.

49. Sayer, C.; Lima, E. L.; Pinto, J. C.; Arzamendi, G.; Asua, J. M. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2000, 38, 367.

50. Murphy, T. D. Chemical Engineering, June, 168-182, 1977.

51. Spiegel, M. R.; Stephens L. J. Estadística 3ª Edición, Mc Graw-Hill, 2001, México.

52. Whitehead, J.; Sherman, P. From the Unilever Research Laboratory, Welwyn, Herts. (England), 203, 1966.

53. Verdurmen, E. M.; Geurts, J. M.; Versegen J. M.; Maxwell, I. A.; German, A. L. Macromolecules 1993, 26, 6289-6298.

54. Tobing, S. D.; Klein, A. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 79, 2230-2244, 2001.

55. Tobing, S. D.; Klein, A.; Sperling, L. H.; Petrasko, B. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 81, 2109-2117, 2001.

56. Tobing, S. D.; Klein, A. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 79, 2558-2564, 2001.

57. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. Polymer Handbook John Wiley & Sons Inc, Fourth Edition, New York, 1999.

58. Silverstein, R. M.; Francis X. Webster, F. X.; Kiemle, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons Inc, Seventh Edition, 2005.

59. Vangani, V.; Kumar, R. A. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 60, 1005-1013, 1996.

60. Jovanovic, R.; Dubé, M. A. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 6668-6675.

61. Gower, M. D.; Shanks, R. A. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 44, 1237-1252, 2006.

62. Chan, H. L.; Howard, G. J. J. Adhes., 1, 279, 1978.

63. Dahl, P. K.; Murthy, R.; Babu, G. N. Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap., Seattle, Washington, 1983, pp. 131-133.

64. Hagan, J. W.; Mallon, C. B.; Rifi, M. R. Adhes. Age. 22, 29, 1979.