

Saltillo, Coahuila a 06 de Enero de 2016

Coordinación de Posgrado

Presente

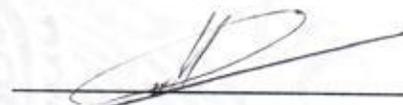
Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **ROMÁN ANTONIO CHAVES AGUILERA** titulado *"Obtención de recubrimientos especiales para su uso como resinas aglomerantes en pinturas antigraffiti"* el cual fue presentado el día **11 de Diciembre de 2015**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES



Dra. Odilia Pérez Camacho



Dr. Raúl Guillermo López Campos



M.C. Gladys de los Santos Villarreal

Vo. Bo. de los ASESORES



Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera



Dra. Raquel Ledezma Rodríguez

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ROMÁN ANTONIO CHAVES AGUILERA FIRMA _____

TITULO: Obtención de Recubrimientos Especiales para su Uso Como Resinas Aglomerantes en Pinturas Antigraffiti.

ASESORES: Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera

FIRMA



Dra. Raquel Ledezma Rodríguez

FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 11 de Diciembre de 2015

Sello de la Institución





Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Obtención de Recubrimientos Especiales para su Uso como Resinas
Aglomerantes en Pinturas Antigraffiti**

Presentada por:

ROMÁN ANTONIO CHAVES AGUILERA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

**Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera
Dra. Raquel Ledezma Rodríguez**

SINODALES



Dra. Odilia Pérez Camacho
Presidente



Dr. Raúl Guillermo López Campos
Secretario

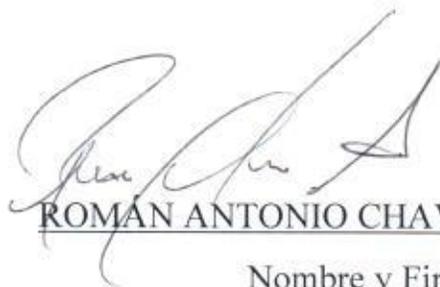


M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 11 de Diciembre de 2015



ROMÁN ANTONIO CHAVES AGUILERA

Nombre y Firma



**CENTRO DE INVESTIGACION EN
QUIMICA APLICADA**

TESIS

“Obtención de recubrimientos especiales para su uso como resinas aglomerantes en Pinturas Antigrffiti”

Requisito para aspirar a obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Presenta

LQ. Román A. Chaves Aguilera

Asesor:

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera

Co-asesor:

Dra. Raquel Ledezma Rodríguez

Saltillo, Coah. Diciembre de 2015

El Señor es mi pastor nada me faltará
En lugares de delicados pastos me hará descansar
Junto a aguas de reposo me pastoreará.

Salmo 23

Dedicatoria

- En primera instancia dedico este trabajo a Dios, por haberme acompañado durante esta aventura, darme sabiduría, Paz en momentos difíciles y permitirme llegar al final.
- Dedico en especial a mi **Mamá** y a mi **Papá** que me ayudaron, me apoyaron en todo momento, por sus consejos y que me tendieron la mano en los momentos que más los necesite.
- A mis hermanos que me colaboraron en la construcción de este gran Sueño, en especial a mi hermana que siempre velo por mí.
- A mi esposa que se sacrificó durante mi estancia de estudio, no tengo como agradecer.

AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por la beca otorgada para realizar mis estudios de Maestría.
- Al Centro de Investigación en Química Aplicada (**CIQA**) por brindarme la oportunidad de pertenecer a un centro tan importante y por las facilidades otorgadas para la elaboración de este trabajo de investigación.
- A mis asesores, **Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera** y **Dra. Raquel Ledezma Rodríguez** por haberme brindado la oportunidad de trabajar con ellos, por su ayuda y paciencia para la culminación de este trabajo y por sus invaluable enseñanzas, su confianza y apoyo.
- A mis sinodales, Dra. Odilia Pérez Camacho, M.C Gladys de los Santos Villareal y el Dr. Guillermo López Campos, por sus observaciones y colaboraciones brindadas para este trabajo.
- A la Dra. Yoliria Vázquez Martínez por su colaboración y a la Dra. María Eshter Treviño Martínez por los Materiales facilitados para la realización del Proyecto.
- A los técnicos LCQ. Ma. Guadalupe Méndez Padilla y M.C. Lourdes Guillén Cisneros del Laboratorio Central de Instrumentación Analítica (CIQA), T.L.Q Marcelina Sánchez Adame, Dpto. de Caracterización Química, a reyes, a el encargado del laboratorio de síntesis Antelmo R. Y. Ruiz Martínez.
- A todos mis amigos que de alguna u otra manera tuvieron que ver con la realización de este trabajo en especial a mis amigos David Zamora y Karina Espinoza, que me acompañaron en momentos difíciles

RESUMEN

Aquí se presenta el estudio de la obtención de recubrimientos con características hidrófobas obtenidos a través de reacciones de polimerización en heterofase del acrilato de butilo (BuA), estireno (St) y monómero hidrófobo del tipo TrimetilSilil Estireno (TMSS). La síntesis del monómero TMSS, se realizó mediante una reacción de Grignard, éste es obtenido de magnesio y 4-bromo-estireno o 4-cloro-estireno, seguido de la reacción con clorotrimetilsilano generando el compuesto deseado en rendimientos superiores al 92%. Durante el estudio de la copolimerización, se determinaron las relaciones de reactividad (r_1 , r_2) de cada uno de los sistemas de monómeros empleados en la polimerización. De acuerdo con los datos encontrados, permitió establecer que el acrilato de butilo tiene una tendencia superior a la homopolimerización que a la propagación cruzada cuando es puesto a copolimerizar con estireno y sus derivados de silicio.

Se evaluó el efecto del tensoactivo sodio dodecilsulfonato (SDS), dodecylbencensulfonato (SDBS) y EF800 sobre la reacción de polimerización en emulsión de estireno y acrilato de butilo, considerando como indicador de desempeño la conversión en la polimerización, diámetro de partícula (D_p) y estabilidad del látex obtenido. Con un 2% del tensoactivo EF800 o SDS, un 50% de los monómeros en la mezcla reaccionante e iniciadores red-ox se encontraron látex estables, rendimientos superiores al 94% y tamaños de partícula inferiores a los 100 nm. Se evaluó el efecto de la adición de monómeros hidrófobos (derivados sililados de estireno) sobre la reacción de copolimerización en heterofase de estireno-acrilato de butilo, se evaluaron concentraciones de 2, 5, 7 y 12% w/w de la mezcla reaccionante del TMSS encontrando que para mantener los parámetros de desempeño de la reacción, se requiere de la adición de bis (2-etil hexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) cuando la concentración del 4-trimetilsililestireno (TMSS) excede el 5%. Las conversiones de las reacciones de copolimerización en donde involucra TMSS son mayores al 95% después de cinco horas de reacción. Se logró establecer en películas obtenidas del látex (al final de la reacción de polimerización), como tendencia general, el aumento en el ángulo de contacto conforme se aumenta el porcentaje del compuesto sililado, lo cual lo hace prospecto para poder ser utilizado como recubrimiento antigraffiti. Sin embargo, las propiedades mecánicas, muestran que al incrementar la concentración del compuesto hidrófobo se incrementa la deformación del material y disminuye el módulo de la película. También se evaluó la resistencia al rasgado, dureza y adhesión.

Índice de figuras

Figura 1. Estructura característica de tensoactivo.....	15
Figura 2. Proceso de formación de micelas.....	17
Figura 3. Variación tensión superficial respecto al concentración de tensoactivo...	17
Figura 4. Configuración de reacción de propagación. Cabeza-Cabeza, Cabeza-Cola.....	25
Figura 5. Sistema de reacción de Grignard, formación de compuesto TMSS.....	41
Figura 6. Cubetas de equipo dispersor de Luz y colocación de muestras.....	51
Figura 7. Colocación de muestra en equipo DSC para medición.....	52
Figura 8. Grafica de esfuerzo-deformación película de polímero. Cálculo de modulo.....	52
Figura 9. Equipo de medición de ángulo de contacto y medición de muestra.....	53
Figura 10. Espectro de masas de compuesto TMSS. Agilent Serie 789.....	62
Figura 11. Espectro de Resonancia de Protón del compuesto TMSS.	63
Figura 12. Espectro de Resonancia de Carbono del compuesto TMSS.....	64
Figura 13. Espectro FT-IR para el TMSS, Nicolet Magna IR550.....	65
Figura 14. Espectro de Resonancia de Protón del copolímero Butil acrilato-Estireno.....	68
Figura 15. Curva de reactividad para Butil acrilato-Estireno, método Fineman y Ross	69
Figura 16. Reactividad Butil acrilato-Estireno, método de Fineman y Ross invertido.....	70
Figura 17. Espectro de Resonancia de Protón del copolímero Butil acrilato-TMSS.....	71
Figura 18. Curva de reactividad TMSS-Butil Acrilato, método de Fineman y Ross.....	73
Figura 19. Curva de reactividad TMSS- Butil Acrilato, método de Fineman y Ross Invertido.....	74
Figura 20. Espectro de Resonancia Protón del copolímero Estireno-TMSS.....	75
Figura 21. Curva de reactividad TMSS- Estireno, método de Fineman y Ross.....	76
Figura 22. Curva de reactividad TMSS- Estireno, Fineman y Ross Invertido.....	77
Figura 23. Molécula de dodecilsulfato de sodio (SDS).....	81
Figura 24. Molécula general de Sulfosuccinatos (EF-800).....	82

Figura 25. Molécula Dodecil benceno sulfonato de sodio.....	82
Figura 26. Molécula de iniciador sistema redox Persulfato-Bisulfito.....	83
Figura 27. Comparación conversión y Np vrs tiempo EF-800, SDS, SDBS.....	85
Figura 28. Comparación Tiempo y conversión vs Tamaño de partícula EF-800, SDS, SDBS.....	85
Figura 29. Estructura del 3-Isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato (TMI).....	88
Figura 30. Comparación conversión y Np vs tiempo Muestras con TMI y sin TMI..	89
Figura 31. Comparación conversión y tiempo vs tamaño de partícula Muestras con TMI y sin TMI.....	90
Figura 32. Película muestra M-24.5/24. Aumento 20X.....	92
Figura 33. Película muestra M- 22.5/25. Aumento 20X.....	92
Figura 34. Película muestra M-23.5/24.5. Aumento 20X.....	92
Figura 35. Comparación conversión y Np vrs tiempo variación de monómero.....	94
Figura 36. Comparación conversión y tiempo vs tamaño. Variación de composición de monómeros.....	94
Figura 37. Comparación conversión y Np vs tiempo incorporación de TMI.....	96
Figura 38. Comparación de conversión y tiempo vs Tamaño de partícula. Variación de composición de monómeros.....	98
Figura 39. Espectro de Resonancia de Protón, Parte en fase.....	99
Figura 40. Espectro de Resonancia de Protón, Parte en fuera de fase.....	99
Figura 41. Pruebas estabilidad de emulsión. AOT, SDBS, SDS y EF-800.....	102
Figura 42. Estructura del tensoactivo AOT.....	102
Figura 43. Pruebas estabilidad de emulsión. SDS/AOT, SDBS/AOT.....	103
Figura 44. Comparación de conversión y Np vs tiempo utilizando mezcla de tensoactivos, TMSS y TMI.....	105
Figura 45. Graficas ángulo de contacto vs % TMSS: A=Muestra 0% TMSS sin TMI, B =Muestra 0% TMSS con TMI.....	105
Figura 46. Imagen de ángulo de contacto muestra TSA-12.0.....	106
Figura 47. Comparación de conversión y tiempo vs tamaño utilizando mezcla de tensoactivos, TMSS y TMI.....	108

Índice de tablas

Tabla 1.1. Clasificación de diferentes sistemas coloidales.....	14
Tabla 5.1. Composición de monómeros determinación de relación de reactividades.....	45
Tabla 5.2. Emulsiones poliméricas con diferentes tipos de tensoactivos.....	54
Tabla 5.3. Emulsiones poliméricas con diferentes tipos de tensoactivos, incorporando el TMI a la formulación.....	55
Tabla 5.4. Emulsiones poliméricas variando la concentración de monómero en la formulación.....	55
Tabla 5.5. Emulsiones poliméricas variando la concentración de TMSS en la formulación.....	56
Tabla 5.6. Emulsiones poliméricas variando la concentración de TMSS en la formulación.....	57
Tabla 5.7. Emulsiones poliméricas cambiando los tensoactivos y variando la concentración de TMSS en la formulación.....	58
Tabla 6.1. Reactividad de Estireno y Butil acrilato.....	69
Tabla 6.2. Reactividad del butil acrilato y el TMSS.....	72
Tabla 6.3. Reactividad del TMSS y el Estireno.....	76
Tabla 6.4. Comparación de reactividades Método Fineman y Ross, Fineman y Ross invertido.....	79
Tabla 6.5. Datos de polimerizaciones con diferentes tipos de tensoactivos.....	84
Tabla 6.6. Datos de polimerizaciones con tensoactivo EF-800 y SDS, con TMI....	89
Tabla 6.7. Datos de polimerizaciones variando la relación de Estireno y Butil acrilato.....	91
Tabla 6.8. Datos polimerizaciones incorporando el TMSS en la formulación.....	96
Tabla 6.9. Datos de mediciones de polimerizaciones incorporando el TMS.....	96
Tabla 6.10. Datos de cálculo de co-monómero en copolímero parte <u>en fase</u>	100
Tabla 6.11 Datos de cálculo de co-monómero en copolímero parte <u>fuera de fase</u>	100

Introducción

Una de las preocupaciones que existen en la actualidad en la arquitectura y la estética de las ciudades contemporáneas es la conservación de su patrimonio cultural creado a lo largo de los siglos. Debido a esta preocupación es que la conservación ha tenido un gran interés para los científicos, arquitectos e ingenieros, debido fundamentalmente al acelerado deterioro debido a los cambios en las condiciones ambientales (efecto combinado del deterioro natural y la deposición de contaminantes industriales); por lo cual el desarrollo de nuevos materiales y métodos para la conservación del patrimonio arquitectónico, ha comenzado a ser una de las prioridades para los miembros de la sociedad tanto públicos así como privados.

Esta nueva tendencia o forma de pensar de los diferentes gobiernos de diversos países así como los gobiernos regionales, ha venido a impulsar el empleo de la tecnología en el desarrollo de nuevos materiales que cumplan con los requerimientos tanto de protección de la superficie, así como también de tratar de evitar cambiar las características arquitectónicas propias de la misma, debido a que muchas de las obras que se tratan con estos materiales tienen un carácter de patrimonio cultural. Las características en los materiales empleados para este fin y que han tomado auge recientemente, es la utilización de materiales que eviten impactos nocivos al medio ambiente sin comprometer su desempeño.

La protección de las superficies es posible a través de los recubrimientos y uno de los materiales que cumplen con las funciones antes descritas son las emulsiones poliméricas en medios acuosos que tiene un bajo impacto ambiental, así como una alta resistencia al intemperismo, bajo contenido de elementos tóxicos, para lograr un recubrimiento con propiedades de protección. Para este fin, aquí se presenta la propuesta de obtener recubrimientos poliméricos en donde se incorpora en una cadena polimérica grupos químicos que garanticen la repelencia al agua como lo es la incursión de grupos silanos, el cual provee características de hidrofobia y antiadherente, logrando así un material con características "antigraffiti".

Marco teórico

1.1 Antecedentes históricos

El hombre siempre ha sentido la necesidad de expresarse, esto se remonta hasta el mismo inicio del hombre moderno donde hace más de 20.000 años el hombre de las cavernas pintaba las paredes de sus cuevas utilizando la pintura que él mismo se preparaba. Tenía la necesidad de expresar sus sentimientos, por lo que pintaba animales y otros elementos. En muchas ocasiones también pintaba escenas de caza y los acontecimientos más relevantes de su entorno. Como ya se ha descrito en infinidad de ocasiones, las pinturas rupestres más antiguas se hallan en las Cuevas de Altamira (España) y Lascaux y Font Gaume en el sur de Francia. También se encuentran pinturas de animales en el norte de Australia en Aurtherland, cuya antigüedad se sitúan en 5,000 años.

El hombre en la actualidad tiene la misma necesidad de expresar sus sentimientos o acontecimientos importantes en su vida, una de esas formas de expresión artística, es por medio de pinturas llevadas a cabo por “artistas” o también llamados vándalos a las cuales se les conoce como *graffiti*. El término *graffiti* la forma singular *graffito*, procede de la italiana *graffio* (rayar) **(1)** y de la latina *graphire* (escribir) fue acuñado por los romanos, que ya “decoraban” las paredes de los sitios públicos con sus profecías y protestas (catacumbas, ruinas de Pompeya, etc.) **(2)**. El Diccionario Panhispánico de Dudas de la Real Academia de la Lengua Española, señala que la forma más correcta, desde el punto de vista etimológico es grafito, si bien el uso frecuente del plural italiano *graffiti* ha dado lugar a que en español se emplee la adaptación graffiti con sentido singular, válida, debida a su extensión, siendo su plural grafitos (cuando el texto ha sido pintado, y no realizado mediante incisión, puede sustituirse el extranjerismo por la voz española pintada). Sin embargo, los propios *graffiteros*, casi la totalidad de las referencias editoriales, medios de comunicación, páginas *web*, y revistas especializadas utilizan la acepción italiana *graffiti* para referirse al grafito tanto como movimiento cultural y artístico **(2)**. Desde la antigüedad hasta hoy se dan unos rasgos constantes: el sustrato de aplicación del *graffiti* siempre ajeno y los autores, a pesar de la firma, son anónimos **(3)**.

En la década de los 70 en el metro de Nueva York se inicia esta “moda”, que comienza a extenderse por el resto del mundo, llegando rápidamente a Europa. Las primeras

muestras en España se sitúan alrededor del año 1985 en ciudades como Madrid y Barcelona, desde las que se extienden al resto de la península **(4)**.

Alrededor de las dos últimas décadas el *graffiti* se ha convertido en un problema particularmente en las grandes aglomeraciones **(5)**, no sólo estético sino económico y no sólo por los costes relativos a su limpieza, sino porque también devalúa las propiedades afectadas **(6)**. Nada queda excluido de estos dudosos trabajos de arte, se encuentran *graffiti* en edificios públicos, colegios, estaciones de tren, ayuntamientos, metro, autobuses, señales de tráfico, cabinas de teléfono, etc., e incluso en monumentos históricos, donde el efecto puede ser catastrófico **(7)**.

En Alemania más de 500 millones de euros al año se destinan a solucionar este problema **(8)** sólo en Berlín, aproximadamente 20,000 botes de *spray* son utilizados cada día para realizar *graffiti* **(9)**. Las líneas férreas de este país se gastan centenas de millones de euros al año, las de Holanda también varios millones de euros limpieza de 150 m² al día en 2001. En Londres el coste de la eliminación de los *graffiti* en el 2002 superó los 140 millones de euros **(8)** y en Madrid se destinan cada año 6 millones de euros para limpiar un millón y medio de metros cuadrados de las vías públicas **(10)**.

Dado el alto impacto económico y social, sorprende la poca investigación realizada en esta área. Dos recientes normas de recubrimientos *antigrffiti* de la ASTM **(11,12)**, evalúan su resistencia a diversos agentes y procedimientos de limpieza, sin embargo en Europa no existe una definición exacta, aceptada por distintos grupos de interés, sobre este tema.

1.2 Factores de alteración

Nuestros edificios históricos y monumentos, están sujetos a un rango de procesos de deterioro, que ponen en peligro el futuro del Patrimonio Arquitectónico en muchos centros históricos de ciudades alrededor del mundo, sin embargo de muchos de ellos se cuenta con un pobre conocimiento, que impide la adopción de estrategias de conservación adecuadas **(13)**.

El análisis de los mecanismos de deterioro de los materiales de construcción, ha conducido a la conclusión de la necesidad de su protección frente a su principal agente

de deterioro: el agua. La naturaleza porosa de los materiales permite que ésta y las 4 sustancias que transporta en disolución (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , partículas sólidas entre otras) penetren capilarmente y/o por condensación, gravitación y otros, provocando su degradación a través de ciclos hielo-deshielo, ataque ácido, cristalización de sales, o en hormigones, destrucción por corrosión de armaduras entre otros factores.

También contribuyen al deterioro, los ciclos o temporadas climáticas, la abrasión sobre las superficies, los agentes biológicos, el viento, la tectónica, o las acciones vandálicas, como los golpes y el ataque con pinturas de aerosol. A partir de los años 60 en los Estados Unidos, y los 80 en Europa, el *graffiti* constituye un problema, cuya solución es un nuevo reto, además de los anteriores **(14)**, razón por la cual en los últimos años se ha requerido de la elaboración de materiales o recubrimientos que cumplan con ciertas características y permitan proteger a las estructuras arquitectónicas, principalmente aquellas que tienen alguna importancia patrimonial de las condiciones ambientales o del vandalismo como el graffiti. Con base a lo anterior se han desarrollado diferentes tipos de medidas tales como:

- Reacondicionar las superficies dañadas con un recubrimiento, si así lo permiten.
- Realizar un lavado abrasivo, este tratamiento tiende a degradar la superficie y perder la característica original de la misma.
- Cambio de las piezas donde se llevó a cabo el Graffiti.

Todos estos tratamientos además de ser sumamente laboriosos, tienen un alto costo para el propietario o en el caso de ser monumento para el municipio o el administrador de dicho centro histórico. Debido a esta razón la utilización de recubrimiento que cumplan la función de proteger la superficie contra futuros ataques es una de las alternativas que actualmente se buscan.

1.3 Características del tratamiento superficial o antigraffiti

Uno de los primeros materiales que se utilizaron como tratamientos superficiales tratando de disminuir la variación de las características superficiales del sustrato fueron las ceras. Existen datos al respecto de los siglos XVI y XVII y más recientemente de aplicaciones

de ceras en la Abadía de Westminster y en el Obelisco de Cleopatra en el siglo XIX **(23)**. Una de sus principales desventajas es que amarillean las superficies de los materiales, por la acción combinada del oxígeno, la luz del sol, el calor y la humedad **(15)**.

Unos de los materiales ampliamente utilizados desde hace mucho tiempo son los compuestos organosilíceos (alquilsilanos, alcoxisilanos, alquilalcoxisilanos, siliconatos, polialquilalcoxisilanos, alquilarilpolisiloxanos), estos últimos también conocidos como resinas de silicona, que comenzaron a emplearse en los años 30, son los materiales más prometedores para la consolidación e hidrofugación de obras de arte en piedra **(16)**, al formar una estructura reticular semejante a la de la sílice. Los más utilizados son los alcoxisilanos $\text{Si}(\text{OR})_4$ y los alquilalcoxisilanos $\text{SiR}_n(\text{OR})_{4-n}$, ambos con enlaces O-C fácilmente hidrolizables. Tratamientos consolidantes basados en alcoxisilanos, como TEOS (tetraetoxisilano) han probado ser efectivos en areniscas, mientras que en materiales calcáreos los resultados son menos satisfactorios **(17)**.

A partir de la década de los 60, los polímeros sintéticos (acrílicos, resinas epoxi, poliuretanos, polímeros vinílicos, nylon, resinas fluoradas, resinas de estireno de poliéster) han cobrado mayor auge en los tratamientos de consolidación. Sin embargo de forma general, la penetración y la resistencia a la radiación solar, son sus principales desventajas. Las resinas acrílicas, comercialmente disponibles a partir de los años 30, han sido ampliamente utilizadas por su bajo precio y su fácil aplicación **(18)**. Los primeros ensayos a los que fueron sometidas, demostraron que cumplían todos los requerimientos necesarios como agentes protectores, considerando su uso en un ambiente controlado (luz filtrada a través de un cristal), ciclos de radiación controlada y lluvia controlada. Sin embargo este tipo de polímeros deficientes desde el punto de vista de repelencia y estas tienden a ser inestables o tener pobre resistencia a la radiación UV, lo que se traduce en cambios de color, solubilidad, pérdida de hidrofobicidad y pérdida de adherencia a los substratos, que a menudo provocan serios daños en los materiales tratados, además reducen la permeabilidad al vapor de agua y algunas requieren disolventes (por ejemplo tolueno) que causan un importante impacto ambiental **(18)**.

1.4 Emulsiones

1.4.1 Sistemas Coloidales

Para el término coloidal la definición más aceptada es la definición de la IUPAC donde se señala: *El término coloidal se refiere a un estado de subdivisión, implicando esto que las moléculas o partículas polimoleculares, dispersas en un medio, tienen al menos en una dirección una dimensión comprendida entre 1nm y 1 μ m, o que en un sistema discontinuo se encuentran a distancias de ese orden. No es necesario que todas las tres dimensiones se encuentren en el rango coloidal: fibras en las cuales sólo dos dimensiones están en este rango, y algunas películas, en las cuales una dimensión está en este rango, también pueden clasificarse como coloides (19)* Este estado está caracterizado por tener una gran fracción de moléculas ubicadas en una interface. Esta gran cantidad de moléculas dan propiedades especiales al sistema coloidal (20)

En términos generales, los coloides son sistemas de dos fases, en la cual una de sus fases está dispersa en la otra. Las fuerzas intermoleculares y las energías de interacción entre las moléculas de cada una de las fases son más fuertes que la fuerza entre moléculas presentes en diferentes fases. Esto permite inferir que si no hay acción de fuerzas externas, las moléculas de la fase dispersa tenderán a agregarse a través del tiempo. Ese fenómeno de agregación es estudio del campo de la estabilidad en la Ciencia Coloidal. Aunque esta lista de definiciones no es completa, es una clara aproximación para el entendimiento del mundo coloidal.

Por último, no se puede dar una definición completa de sistema coloidal sin definir los tipos de sistemas coloidales existentes. Los sistemas coloidales se clasifican según el estado en el que se encuentren cada una de sus fases. La Tabla 1.1 presenta un resumen de la clasificación de los sistemas coloidales

Tabla 1.1 Clasificación de diferentes sistemas coloidales.

F. CONTINUA	F. DISPERSA	SISTEMA DISPERSO	EJEMPLOS
Gas	Gas	No existe	
	Líquido	Aerosol líquido	Niebla
	Sólido	Aerosol sólido	Humo
Líquido	Gas	Espuma	Espuma jabonosa
	Líquido	Emulsión	Leche / Mayonesa
	Sólido	Suspensión / Sol	Pasta de dientes
Sólido	Gas	Espuma sólida	Poliespán
	Líquido	Emulsión sólida	Perla
	Sólido	Dispersión sólida	Pigmentos

1.4.2 Emulsión: Definición

Una emulsión es un sistema disperso en el cual las fases son al menos dos compuestos inmiscibles o parcialmente miscibles. La fase que se encuentra discontinua dentro de la emulsión se conoce como fase dispersa y la otra se llama fase continua. Los entes que forma la fase dispersa se llaman gotas. El tamaño de las gotas de la emulsión se encuentra dentro del intervalo coloidal (1 nm a $1\mu\text{m}$), clasificando a aquellas emulsiones con glóbulos de tamaños menores a 100 nm como microemulsiones.

La apariencia visual de las emulsiones refleja la influencia del tamaño de gota con la difracción de la luz. Las emulsiones suelen ser opacas, pero a medida que va disminuye transparente.

En las emulsiones acuosas, la fase continua es agua y la fase dispersa es aquella que presenta propiedades lipófilas a este tipo de emulsión se denomina emulsión O/W (oil in water). Por el contrario si la fase continua es la fase aceitosa, o la fase con propiedades lipófilas y la fase dispersa es la fase acuosa a este tipo de emulsión se denomina emulsión W/O (water in oil).

Se debe tener presente que la emulsión puede tener propiedades totalmente diferentes a los componentes individuales, además depende de la proporción de cada uno de los componentes presentes en el látex.

1.4.3 Tensoactivos

Las emulsiones de cualquier tipo están formadas por dos líquidos puros inmiscibles clasificados comúnmente como líquido “aceitoso” y “líquido acuoso”, la separación de las fases es un proceso inevitable, para evitar esta separación de fases se le debe de agregar un tercer componente conocido como agente emulsificante, tensoactivo o surfactante, que son compuestos anfífilos, es decir que en su estructura portan segmentos afines a la fase dispersa y a la fase continua, actuando sobre la interfase de los dos líquidos, logrando la estabilización de la emulsión (O/W ó W/O).

Desde el punto de vista fisicoquímico, los tensoactivos o surfactantes son compuestos que contienen una doble afinidad, que se define como una dualidad polar-apolar. Por tanto la molécula consta de un grupo polar o afín al agua como grupos alcoholes, ácidos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, aminas, amidas, y otros, y un grupo afín a las grasas o poco polar que generalmente es una cadena hidrocarbonada larga o bencilalquídica.

La parte polar es afín con disolventes polares como el agua y se denomina la parte hidrófila. Por otra parte, la parte no polar se denomina hidrófoba o lipófila. La estructura del tensoactivo se representa en la Figura 1

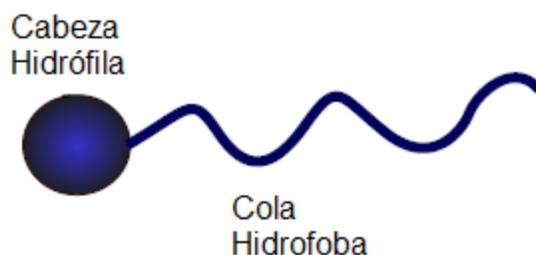


Figura 1. Estructura característica de tensoactivo

La mayoría de los compuestos anfífilos tienden a concentrarse en las interfaces aceite-agua alterando las propiedades de las interfaces. Por esta razón se les conoce como agentes de actividad superficial o tensoactivos, sin embargo se debe tener presente, que no todos los compuestos anfífilos alteran la energía interfacial es decir no todos son tensoactivos.

Para que una molécula anfífila se le considere un tensoactivo debe tener un balance entre la parte hidrófila y lipófila (hydrophilic-lipophilic balance HLB), es decir si una

molécula tiene una cadena hidrófoba, debe al menos tener un mínimo de 8 carbonos y un grupo polar débil y debe aumentar el número de carbonos a medida que aumenta la polaridad del grupo hidrófilo.

En general el término tensoactivo se refiere solo a una propiedad de la molécula mientras que los compuestos anfífilos poseen muchas otras propiedades tales como: factor espumante, detergencia, factor dispersante, bactericida y otros.

Tipos de tensoactivos.

En la actualidad, existen muchas moléculas que presentan estas propiedades tensoactivas, una forma natural de clasificación es aquella que las divide según el tipo de polaridad que forma el grupo hidrófilo de la molécula. Si el grupo polar de la cadena no se ioniza serán tensoactivos no iónicos, si el grupo polar de la molécula se ioniza podrán ser tensoactivos aniónicos o catiónicos, según la carga que posea la molécula de tensoactivo después de ionizarse. También se encuentran los tensoactivos anfotéricos, que son aquellos que poseen ambos tipos de grupos iónicos (aniónicos y cationicos).

Concentración micelar crítica.

Cuando un tensoactivo es puesto en contacto con la fase continua de características hidrófilas, los tensoactivos tienden a ubicarse en la interface, orientando el segmento hidrófilo hacia el seno del fluido y la parte hidrófoba hacia el interior de la micela, aunque algunas moléculas pueden ser solubles, en donde la concentración de saturación es baja. Si se sigue aumentando la concentración de tensoactivo, estos tienden a asociarse entre ellos, debido a que la parte lipofóbica de la cadena del tensoactivo prefiere asociarse con otras partes lipofóbicas, formando unas estructuras llamadas micelas, estas estructuras se distribuyen uniformemente dentro del fluido (Figura 2). La concentración a la cuál ocurre este fenómeno (inicio de formación de micelas) es conocida como Concentración Micelar Crítica (CMC).

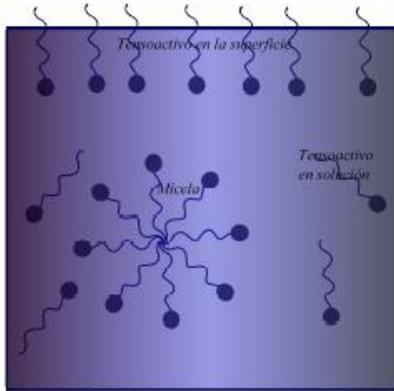


Figura 2. Proceso de formación de micelas.

La CMC no se entiende como un valor puntual sino como un intervalo. La forma de hallar experimentalmente la CMC se asocia al cambio de tensión superficial que sufre el líquido al ir aumentando la concentración de tensoactivo. A medida que se va incrementando la concentración del tensoactivo, este migra a la superficie y disminuye la tensión superficial de la fase continua. Sin embargo, cuando el seno y la superficie del fluido, se saturan de tensoactivo, éste comienza a formar micelas y por tanto la solución mantendrá constante su tensión superficial sin importar el exceso de tensoactivo que se siga agregando (ver Figura 3).

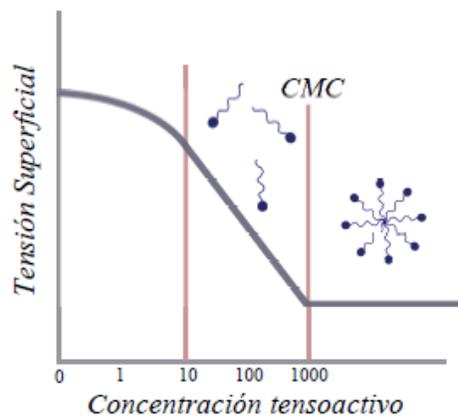


Figura 3. Variación de la tensión superficial con respecto a la concentración de tensoactivo.

Medición de Tensión Superficial

En física se denomina tensión superficial de un líquido (σ) a la energía superficial necesaria para aumentar su superficie por unidad de área (21,22). Esta definición implica que el líquido tiene una resistencia para aumentar su superficie debido a que existe cierta atracción entre las moléculas que lo conforman, es decir que dentro de una molécula, ésta es atraída por otras moléculas de vecindad inmediata esta es una manifestación de fuerzas intermoleculares y propiedad exclusiva de los líquidos, al ser los únicos que poseen una superficie y volumen libre, esta fuerza de tensión se distribuye a lo largo de su superficie.

La resultante de estas fuerzas está dirigida hacia el interior del líquido y es perpendicular al elemento superficial. Las moléculas de la superficie son atraídas hacia el centro del líquido ya que no hay moléculas que balanceen del lado opuesto (la acción del aire es débil). Sin embargo, en la superficie hay una fuerza neta hacia el interior del líquido. Si en el exterior del líquido se tiene un gas, existirá una mínima fuerza atractiva hacia el exterior, aunque en la realidad esta fuerza es despreciable debido a la gran diferencia de densidades entre el líquido y el gas.

Para el líquido, el disminuir su estado energético, es minimizar el número de partículas en su superficie, las moléculas situadas en la superficie tiene una mayor energía promedio que las situadas en el interior. Por lo tanto, la tendencia del sistema será disminuir la energía total, y ello se logra disminuyendo el número de moléculas situadas en la superficie, de ahí la reducción de área hasta el mínimo posible.

Como resultado de minimizar el área de la superficie, esta asumirá la forma más estable e intentará reducir cualquier curvatura en su superficie para disminuir su energía.

La tensión superficial σ es el trabajo o energía necesarios para aumentar una superficie en 1 cm². Por lo tanto:

$$\sigma = \frac{\text{energía superficial}}{\text{Área superficial}}$$

Ecuación 1

donde la energía superficial se expresa en din/cm.

Existen diferentes métodos para medir la tensión superficial en líquidos algunos de estos métodos son los siguientes:

Medición de tensión superficial mediante el método de burbuja.

Una pequeña burbuja que se forma en la extremidad de un pequeño tubo inmerso en el líquido, al que se le aplica una presión, lo que hace que el radio de la burbuja aumente. Cuando la burbuja llega a ser un hemisferio de radio igual al radio del tubo, todo aumento posterior de la presión provoca la desaparición de la burbuja ya que se dilata y luego se desprende.

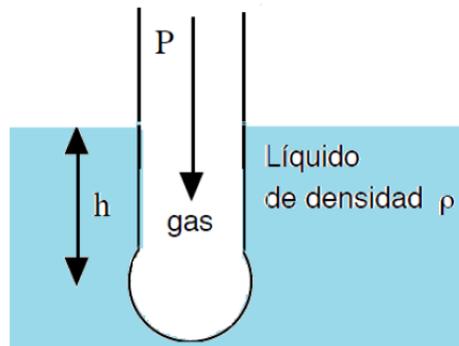
El valor de presión máxima se logra cuando la burbuja es una semiesfera siendo el radio de curvatura mínimo. Un mayor crecimiento de la burbuja en este punto induce la ruptura de la misma y un ascenso del líquido por el capilar.

La presión aplicada, es igual a la diferencia de presión entre los dos lados de la superficie curva, a la cual se agrega la presión hidrostática, función de la profundidad h del orificio del tubo:

$$\text{Presión máxima} = \left(\frac{2 \cdot \sigma}{r}\right) + h \cdot \rho \cdot g$$

Dónde:

- r es el radio de burbuja
- h es la profundidad del tubo
- g es la aceleración de la gravedad
- ρ es la densidad del líquido
- σ es la tensión superficial



Medición de tensión superficial mediante estalagmómetro

Este método está basado en la ley de Tate, la cual indica que: “la formación” de una gota en el extremo de un tubo, donde el tamaño máximo de la gota que puede quedar sostenida por el tubo es tal que el peso de la misma iguala las fuerzas de tensión superficial que actúan sobre la circunferencia del estrechamiento”. Así pues, un instante antes de que se desprenda la gota se verificará y como el radio r del estrechamiento es proporcional al radio R del tubo, es decir $r = kR$, se puede escribir:

$$mg = 2\pi kR\sigma,$$

Ecuación 2

Esta relación proporciona la base de un método para la medida de la tensión superficial. Para ello se utiliza un aparato llamado estalagmómetro dicho aparato permite el flujo lento, en forma de n gotas prácticamente idénticas, de un volumen V de fluido comprendido entre dos marcas en el aparato. El volumen de cada una de las gotas será V/n y, entonces se puede determinar la densidad de fluido ρ mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\rho V g}{n} = 2\pi kR\sigma$$

Ecuación 3

De modo que

$$\sigma = \frac{Vg\rho}{2\pi kRn} = k' \frac{\rho}{n}$$

Ecuación 4

Donde k' es una constante cuyo valor es independiente de la naturaleza del líquido utilizado. Contando el número de gotas, n' que se forman con el mismo volumen V de otro líquido de tensión superficial σ' y densidad ρ' se tendrá:

$$\sigma' = k' \frac{\rho'}{n'}$$

Ecuación 5

Si se conoce σ' (normalmente se toma el agua como patrón), se puede determinar mediante la expresión anterior, para el cálculo de la tensión superficial σ de cualquier otro líquido

Para ello, puede utilizarse cualquier capilar, como por ejemplo una bureta, o un instrumento específico, el estalagmómetro. El estalagmómetro está constituido por un tubo de vidrio con un ensanche en la parte superior y un capilar en la inferior. La boca del capilar, por donde saldrá la gota, está aplanado (tiene forma lenticular), para que la gota siempre se desprenda en ese punto. A ambos lados del ensanche hay una serie de marcas de referencia que delimitan un volumen fijo.

Para determinar la tensión superficial de un líquido utilizando el estalagmómetro, hay que medir previamente la densidad del mismo utilizando, por ejemplo, un picnómetro. A continuación, se cuenta el número de gotas que caen por el capilar cuando el líquido pasa desde la marca superior hasta la inferior que hay a ambos lados del ensanche. El ritmo de goteo tiene que ser tal que permita contar las gotas con comodidad.

1.4.4 Polimerización a través de radicales libres

En el mecanismo de polimerización por medio de radicales libres, es necesaria la presencia de un iniciador. Este mecanismo lleva muchos años de ser utilizado, siendo Regnault en 1838 quien primero reportara la polimerización de cloruro de vinilbenceno. En 1839 Simon y luego Blyth Hofman en 1845 reportaron la síntesis de poliestireno. En este mecanismo, una sustancia llamada iniciador es capaz de descomponerse homolíticamente en dos fragmentos llamados radicales libres. Este rompimiento se da en forma especial, ya que cada uno de los fragmentos termina con un solo electrón desapareado. Cuando uno de los radicales libres interacciona con el grupo vinílico del monómero, el monómero forma un nuevo enlace con el radical libre, permitiendo que

quede un electrón desapareado capaz de reaccionar con otro monómero de la misma manera y la cadena va aumentando su tamaño. La reacción termina cuando la cadena en crecimiento, reacciona con otro radical libre, o con otra cadena. Sin embargo, oír medio de este método de polimerización, no es posible controlar la tacticidad del polímero.

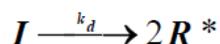
En 1920 Staudinger fue el primero que reportó que la naturaleza en la polimerización de las olefinas permitía polímeros de alto peso molecular. Un gran número de esos estudios fue llevado a cabo sobre la polimerización de estireno. Esos estudios permitieron el reconocimiento de la relación existente entre la viscosidad relativa y el peso molecular. El entendimiento del mecanismo de polimerización fue soportado por Kharasch et al, Hey y Waters, y Flory. **(35, 36)**

Los iniciadores más comunes son peróxidos, persulfatos, hidroperóxidos, o azocompuestos. Específicamente el peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio o perborato de sodio. Los iones ferrosos en algunas ocasiones permiten un proceso de catálisis efectiva.

El proceso de polimerización por radicales libres, se lleva a cabo en varias etapas subsecuentes las cuales son las siguientes: Iniciación, propagación y terminación **(27-28)**.

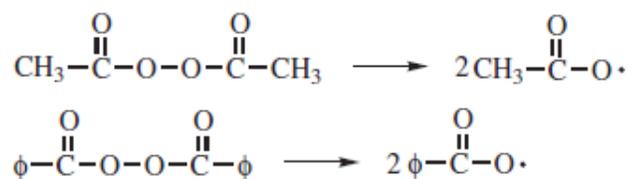
1.4.4.1 Etapas de la polimerización radicalica: Iniciación

La primera etapa de la polimerización por radicales, involucra la formación de radicales. En esta etapa se llevan a cabo dos procesos, la primera etapa es la generación de radicales por medio del iniciador, la segunda se da cuando estos radicales tienden a reaccionar con la primera molécula de monómero, en el siguiente esquema se representa esta etapa de iniciación:

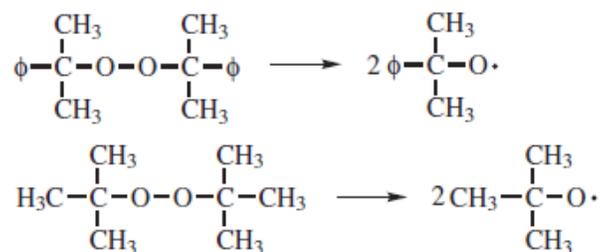


En este esquema **I** representa el iniciador, **R*** representa el radical primario generado, la **M** es la primera molécula de monómero que se adiciona al radical, **P₁** representa la primera molécula de polímero ya formado, *k_d* representa la constante de descomposición del iniciador, *k_i* es la constante de iniciación de la reacción con la primera adición a monómero.

Para llevar a cabo la producción de radicales existen diversos mecanismos de generación de radicales libres. El más común es la disociación homolítica de peróxidos o azo compuestos promovida por la temperatura, derivando en la formación de dos radicales que tienen la capacidad de realizar reacciones de adición sobre dobles enlaces presentes en la molécula del monómero, dicha capacidad de reaccionar radica en las bajas energías de disociación de este tipo de compuestos, estas energía se encuentran entre el intervalo de 100-170 KJ/mol, compuestos con energías de disociación más altas, generan radicales libres más lentamente. Uno de estos compuestos es el peróxido de benzoilo.

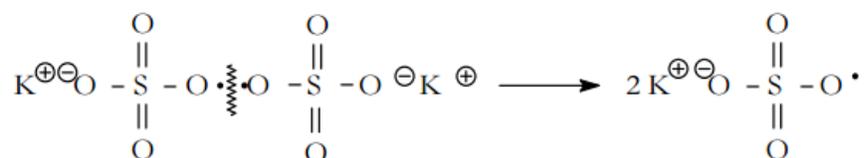


Otros compuestos son los alquil peróxidos conocidos como cumil y tert-butilperoxido.



Otro de los métodos de generación de radicales libres por medio de reacciones óxido-reducción ya que derivado de este proceso se observa una transferencia de electrones. Esta generación de radicales libres es muy utilizada en medios acuosos para la iniciación

de la reacción de polimerización en donde la principal ventaja es que la producción de radicales se obtiene en intervalos de temperaturas moderadamente bajas (0 – 50 °C).



1.4.4.2 Etapas de la polimerización radicalica: Propagación

La etapa de la propagación consiste en el crecimiento de la cadena polimérica mediante a adición consecutiva de moléculas de monómero al centro activo, cuando se adicionan moléculas de monómero al centro activo, el radical que se ha producido tiende a desplazarse al final de la cadena en formación y de esta manera se da el crecimiento de las cadenas (29). Esta etapa se representa según la siguiente ecuación:



Donde M^* es la molécula monómero que ya tiene el radical, M es la molécula a polimerizar, y M_n^* es la molécula de polímero en crecimiento. La energía de activación necesaria para la etapa de propagación es de unas 7,000 cal/mol por lo que la secuencia de las adiciones es muy rápida y puede alcanzar unas milésimas de segundo.

Durante la etapa de la propagación, las reacciones de adición del radical libre a monómero se puede realizar de varias maneras: i) la primera de ellas es cuando un radical libre que se encuentra en la posición más substituida (que recibe el acrónimo de cabeza) se adiciona al grupo vinilo en la posición menos substituida (que recibe el acrónimo de cola) este tipo de adición se conoce como cabeza-cola (head to tail), esto puede apreciarse en la Figura 4, la segunda posible adición, se da cuando el radical libre en la posición más substituida (cabeza), se une a la posición más substituida en el grupo vinilo (cabeza) , en este caso es conocida como cabeza –cabeza.

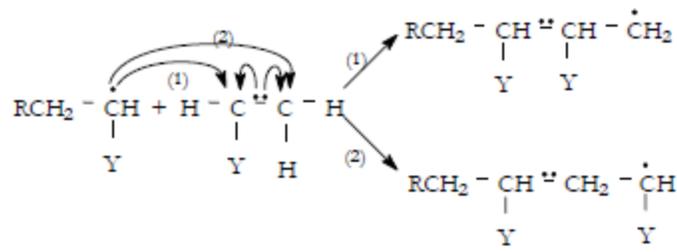
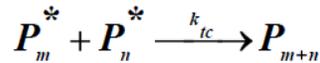


Figura 4. Reacción de propagación. Cabeza-Cabeza, Cabeza-Cola.

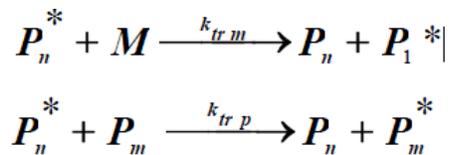
1.4.4.3 Etapas de la polimerización radicalica: Terminación

En la etapa de terminación, las cadenas en crecimiento en cualquier momento, puede perder su actividad ya sea por transferencia del radical a una especie de baja reactividad, por recombinación de radicales o por desproporción, en función del tipo de reacción de terminación será la funcionalidad terminal y el peso molecular del polímero final.



Donde k_{tc} y k_{td} son las constantes de velocidad de terminación por recombinación de radicales y por desproporción respectivamente.

Como se ha mencionado previamente, las reacciones de transferencia a otras especies se conocen como reacciones de transferencia de cadena. Como su nombre lo indica, estas reacciones involucran la transferencia de la actividad de un radical libre de una cadena en crecimiento a otra especie, tales como monómero, polímero, iniciador, disolvente, o a un agente de transferencia de cadena. Las ecuaciones siguientes, describen la transferencia al monómero y transferencia al polímero.



Donde k_{trm} y k_{trp} son las constantes de velocidad de transferencia de cadena de un radical propagante al monómero y al polímero. P_1^* y P_m^* , son nuevas especies activas que pueden reiniciar la polimerización por radicales libres y generar nuevas cadenas de polímero, lineales, entrecruzadas o participar en reacciones de terminación (30).

1.5 Reacciones de copolimerización: estudio de relaciones de reactividad de monómeros

El estudio de las reacciones de copolimerización presenta un gran interés, tanto desde un punto de vista científico como desde un punto de vista técnico. Científicamente, los datos obtenidos en las reacciones de copolimerización permiten conocer las reactividades relativas de monómeros y radicales, técnicamente, muchos copolímeros presentan propiedades que permiten utilizarlos en importantes aplicaciones.

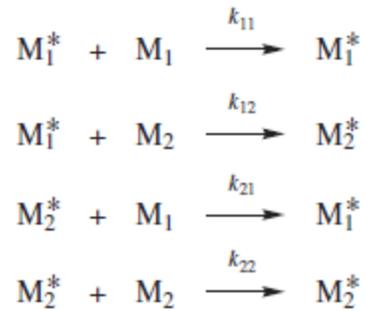
Por definición, las reacciones de copolimerización es el proceso en donde dos o más monómeros de diferente constitución química polimeriza generando nuevo material de propiedades diferentes a los homopolímeros de dichos monómeros. Cuando el copolímero está compuesto por 2 monómeros se le conoce como copolímero, tres monómeros se le conoce como terpolímero, cuando el sistema está compuesto por más de 3 monómeros se le conoce como sistema multicomponente (31).

En un sistema de copolimerización de dos componentes A-B, las velocidades relativas de incorporación de los comonómeros A ó B a la cadena polimérica no son, iguales, por lo que la composición relativa de los comonómeros en el copolímero formado en el transcurso de la reacción de copolimerización difiere de la composición empleada en la alimentación. Esta composición "instantánea" cambia continuamente desde el comienzo hasta el final de la reacción de copolimerización. Es necesario disponer de un postulado que permita predecir la composición de un copolímero para una determinada composición de monómeros en la alimentación. Con muy pocas excepciones, la composición de los productos obtenidos mediante reacciones de copolimerización está determinado cinéticamente. En este caso, la composición instantánea de un copolímero se puede predecir mediante una serie de ecuaciones diferenciales, en las cuales, se

deben describir la velocidad de consumo de cada uno de los monómeros implicados en el proceso.

Habitualmente, los valores de las relaciones de reactividad se obtienen mediante métodos de linealización de la ecuación de composición del copolímero, si los datos experimentales, se pueden obtener sin errores significativos no es necesario realizar ninguna consideración estadística. Sin embargo, si se desea considerar el error experimental que normalmente acompaña a los valores de composición del copolímero, se pueden emplear métodos de análisis iterativos **(33)**.

Se ha demostrado que la precisión con que pueden estimarse los valores de las relaciones de reactividad depende en gran medida del diseño de los experimentos **(34)**. En general, la práctica común para determinar las relaciones de reactividad en reacciones de copolimerización es seleccionar una serie de composiciones monoméricas en la alimentación de tal forma que la fracción molar de los monómeros varía de forma regular. Para evaluar las relaciones de reactividades de los monómeros en un copolímero, se indican los determinantes de composición en la copolimerización, estos vienen dados por varios factores responsables de la reactividad de la cadena química en propagación, se asume que estos dependen solo de la identidad de la unidad monomérica en crecimiento y es independiente de la composición precedida en la última unidad monomérica **(29)**. Para una polimerización en pares y de acuerdo al modelo de primer orden de Markov o modelo terminal de copolimerización considerando el caso de un copolímero en los cuales se presentan dos monómeros M_1 y M_2 , y haciendo la suposición que la reactividad de las especies propagantes depende solo de la unidad monomérica al final de la cadena y no depende de la composición de la cadena precedente a esta unidad, en este caso, las reacciones de propagación tienden a ser complejas y se reconocerían 4 posibles reacciones de propagación:



Así, se obtienen 4 especies propagantes donde k_{11} y k_{22} , es la tendencia que tienen los monómeros a formar un homopolímero, la propagación k_{12} y k_{21} , es la tendencia que tiene a la formación de un copolímero cruzado de esta última propagación se asume que:

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

Ecuación 6

Para este modelo, se tiene un considerando que en el estado estacionario, se cumple el postulado mostrado en la ecuación 6, derivando en las siguientes expresiones de reactividad (r), para un copolímero.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{and} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Ecuación 7

Una expresión para la composición de copolímero puede obtenerse ya sea por el estado estacionario o método estadístico utilizado para la copolimerización. En el enfoque en el estado estacionario se describe aquí **(35)**. Las tasas de desaparición de los dos monómeros viene dada por:

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

Ecuación 8

Esta última conocida como la ecuación de copolimerización **(30)**.

Existen diferentes métodos por medio de los cuales se pueden determinar o linealizar las relaciones de reactividad para los diferentes sistemas de copolimerización. Entre los procedimientos más utilizados están los métodos de Mayo-Lewis (ML) y el método de Fineman-Ross y Fineman y Ross invertido:

$$r_B = f \times \left(\frac{r_G f + 1}{F} - 1 \right) \quad \text{Mayo y Lewis}$$

Ecuación 9

$$G = r_G H - r_B \quad \text{Fineman y Ross}$$

Ecuación 10

$$\frac{G}{H} = -r_B \left(\frac{1}{H} \right) + r_G \quad \text{Fineman y Ross invertido}$$

Ecuación 11

1.6 Síntesis y polimerización de compuesto silánicos

1.6.1 Monómero hidrófobo, el 4-(Trimetilsilil)-estireno

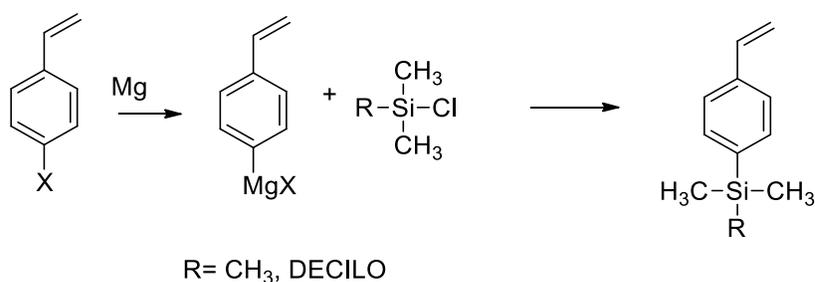
El silicio es el elemento que tiene una electronegatividad mas baja que el carbono por lo que compuestos orgánicos derivados de silicio tendrán una muy baja constante muy dieléctrica derivando en que los compuestos con este tipo de sustituyentes presenten propiedades hidrófobas. Sin embargo, los derivados orgánicos de silicio poseen características únicas tales como resistencia, dureza, y un amplio intervalo de temperaturas en las que pueden ser empleadas.

Uno de estos monómeros que se utilizan para lograr esta característica es un derivado de estireno el cual se le conoce como TMSS (Trimetilsililestireno, siglas en ingles), la síntesis de este material ha sido estudiada por algunos autores entre los que destacan Kawakami, Y., H. Hisada (26) y Chaumont, P., G. Beinert (25), estos autores reportan la síntesis de TMSS, en la cual para llevar a cabo la reacción se utiliza inicialmente un halo-estireno, donde se utiliza una pequeña cantidad de Yodo, este para activar el magnesio;

esta reacción se deja hasta que tome una tonalidad café oscura la cual el características de que el magnesio se ha introducido entre el halógeno y el monómero estireno. Este tipo de reacciones son conocidas como reacciones de Grignard, debido al nombre a su descubridor al químico francés François Auguste Victor Grignard, quien fue galardonado en el año de 1912 con el premio nobel de Química, por este trabajo realizado. Las funciones de reactivos de Grignard como un nucleófilo conocido como x^- , ataca el átomo de carbono electrófilo que está presente dentro del enlace polar de un grupo carbonilo. La adición del reactivo de Grignard al carbonilo tiene lugar típicamente a través de un estado de transición de anillo de seis miembros. Para llevara a cabo este tipo de reacción se pueden utilizar Halo-estireno con la sustitución en diferentes posiciones del anillo aromático, ya sea en posición *orto*, *meta* o *para*, la diferencia de donde se encuentra la sustitución se da en el rendimiento siendo esta mayor cuando se utilizan sustituciones en *para* o con un Halogeno-*p*-estireno esto reportado por Kawakami (26).

Sin embargo, con reactivos de Grignard con impedimento estérico, la reacción puede proceder por transferencia de un solo electrón. Vías similares se asumen para otras reacciones de reactivos de Grignard, por ejemplo, en la formación de enlaces carbono-fósforo, carbono-estaño, carbono-silicio, carbono-boro y otros enlaces carbono-heteroátomo. La reacción se lleva a cabo mediante la adición del haluro orgánico a una suspensión de magnesio en un disolvente etéreo, que proporciona ligandos necesarios para estabilizar el compuesto orgánico de magnesio. La evidencia empírica sugiere que la reacción tiene lugar en la superficie del metal. La reacción transcurre a través de transferencia de un solo electrón: En la reacción de formación de Grignard, los radicales pueden ser convertidos en carbaniones a través de una segunda transferencia de electrones. Una limitación de reactivos de Grignard es que no reaccionan fácilmente con haluros de alquilo a través de un mecanismo S_N2 . Por otro lado, participan fácilmente en reacciones de transmetalación: para este propósito, reactivos de Grignard disponibles comercialmente son especialmente útiles porque esta ruta evita el problema con la iniciación (27). Con respecto a los rendimientos de las reacciones llevadas a cabo para obtener el compuesto TMSS, Kawakami y Cairo (48), reportan un rendimiento del 82% cuando se lleva a cabo la síntesis a partir del 4-bromo estireno.

El esquema propuesto para llevar a cabo la reacción de Grignard en el caso de la investigación es el expuesto por el K. Misichronis **(33)**, es el siguiente:



Esquema 1.

1.6.2 Desarrollos de emulsiones derivados de estireno-acrílico-silano

En los últimos años la polimerización en emulsión estirenacrílica- en presencia de silano ha recibido considerable atención como método industrial. Estas emulsiones son generalmente de aspecto opaco, lechoso, y viscoso, y en algunos casos pueden también ser emulsiones translucidas cuando los tamaños de partícula que oscila de aproximadamente entre 8-80 nm este tipo de emulsiones emplean concentraciones alta de tensoactivo. Cuando un polímero acrílico en emulsión es obtenido por polimerización, este se debe de secar ya sea a temperatura ambiente o bajo condiciones de calentamiento (menos común), y de esta manera se obtiene un revestimiento que tiene una relativamente buena durabilidad. Por esta razón es que las emulsiones acuosas han sido ampliamente utilizadas como una resina para diferentes tipos de pinturas. Sin embargo, cuando un recubrimiento que se obtiene a partir de una emulsión de polímero de acrilato o se formula una pintura compuesta de emulsión de polímero de acrilato con un pigmento, y se expone a la intemperie o la luz UV, es muy probable que el brillo del recubrimiento se deteriore rápidamente, además de que la capacidad de retención de brillo del revestimiento sea pobre.

Debido a esto, la tecnología de producción de emulsiones y latex buscó la forma de mejorar estas características mediante la utilización de un segundo monómero por lo

cual las emulsiones llevadas a cabo con monómero estireno y de con un monómero acrílico sea este: Metil metacrilato (MMA), Butil metacrilato y otros, es muy utilizada debido a las características bien conocidas con las que cuenta los acrílicos-estireno en solución tales como excelente formación de película , alto brillo, transparencia, además de excelentes propiedades físicas por lo cual estos productos han sido utilizados durante mucho tiempo para la producción de pinturas, adhesivos y otros. Por otro lado se conoce que las emulsiones poli(acrílicas) y los poli(estireno-acrílicas), tienen una pobre resistencia al interperismo y poca resistencia a la radiación ultravioleta. En contraste de este tipo de material se encuentran los polisilanos los cuales presentan muchas propiedades excelentes como una baja temperatura de transición vítrea, alta tensión superficial, una buena repelencia al agua, una alta resistencia al interperismo y además de una alta estabilidad térmica, estas características deseables de las emulsiones, pero sin el alto costo con los que cuenta la producción de este tipo de emulsiones silianicas, debido a esto actualmente se centra la investigación, en el área de las emulsiones donde se busca combinar el bajo precio de la emulsión estireno- acrílica, pero con la alta resistencia que presentan las emulsiones silanicas, es la razón por la cual se busca la incorporación de la emulsión de la resina acrílico estirenica la cual contenga grupos silanos que le imparta esta resistencia deseada sin aumentar el costo excesivamente algunos autores que han estudiado es tipo de emulsiones tales como Hamid y Akran **(37)**. La incorporación del poli(silano) dentro de los látex poliacrílicos y pol(iestiren-acrílicos) es una técnica sumamente efectiva para impartir cierta variedad de propiedades físicas y químicas, tales como resistencia a los ácidos, resistencia a los álcalis; baja temperatura de transición vítrea, baja tensión superficial una propiedad importante que es de impartir repelencia.

Unos de los factores que deben ser considerados en la preparación de los latexes, es la estabilidad de las emulsiones, debido a que son termodinámicamente inestables. La energía libre asociada a la superficie de las partículas tiende a aumentar la energía total del sistema, por lo que la emulsión tiende a romperse reduciéndose de manera sustancial el área interfacial del sistema, la manera de disminuir o estabilizar dichas tensiones es mediante la utilización de tensoactivos. Estas tensiones que se causan debido a la diferencia en la tensión superficial entre los monómeros utilizados y el agua se ven

aumentadas debido a la introducción de los materiales silánicos. La estabilidad de este tipo de emulsiones han sido estudiadas, en diferentes investigaciones, esto debido a que esta es fundamental para poder llevar a establecer y entender los mecanismos de polimerización asociados a este tipo de polimerizaciones, con monómeros con grupos silánicos **(38)**.

El proceso de polimerización de este tipo de emulsiones es similar a la mayoría de emulsiones, donde se tienen los diferentes monómeros vinílicos que en su mayoría se utiliza el estireno y el Butil metacrilato o el metil metacrilato en el reactor, pero en este caso también se tiene el monómero sintetizado con el grupo silano en su estructura, posteriormente se le agrega un tensoactivo que puede ser aniónico, catiónico o no aniónico, esto varía según el tipo de iniciador que se vaya a utilizar, debido a que si se utiliza tensoactivos catiónicos, no debe de utilizarse iniciadores de naturaleza catiónica, debido a que estos pueden neutralizarse. Posteriormente se comienza a agitar el sistema para así lograr la formación de las micelas y de las gotas de monómero, las micelas ya hinchadas de monómero tienen un tamaño sumamente pequeño de 2-3 nm, mientras que las gotas de monómero están dentro de un tamaño de 1- 10 μm , enseguida se agrega el iniciador a la reacción en el cual se produce una ruptura homolítica, produciéndose los radicales que van a reaccionar, con los monómeros e iniciar la reacción. En el caso de la reacción en emulsión el proceso de polimerización se da dentro de la micelas, en estas se pueden ver como minireactores donde se da en proceso de polimerización, en estas micelas se da un proceso de transferencia de masa tanto de los radicales los cuales se encuentran disueltos en el medio acuoso, así como también de moléculas de monómeros desde las gotas de monómero hacia las micelas, esto forma un sistema en equilibrio, hasta que ya sea que la cantidad de monómero se acabe o hasta que el tensoactivo no sea lo suficiente como para cubrir el área total de las nuevas partículas en suspensión que se han formado.

Este tipo de reacción de polimerización tiene características muy singulares a otros tipos de polimerización en emulsión, las cuales son reportadas **(37, 48)**, tales como: a una mayor aumento en la concentración del compuesto silánico, se da una disminución en la conversión del polímero. Otras de las características que se mencionan es la estabilidad

que tiene este tipo de emulsión, así como una excelente resistencia a la intemperie y a la temperatura.

2. Justificación

Podemos decir que uno de los secretos en el éxito de una pintura es el contenido y calidad de sus componentes, se puede decir que los materiales o sustancias utilizadas en la elaboración de pinturas pueden agruparse en cuatro categorías pigmentos, aglutinantes, solventes y aditivos menores. Dentro de estos componentes, uno de los que define el desempeño de la pintura son los aglutinantes que son sustancias normalmente orgánicas, cuya función principal es dar protección al sustrato donde es aplicado y se pueden utilizar en forma sólida, disueltos o dispersos en solventes orgánicos volátiles, en solución acuosa o emulsionados en agua. Estas sustancias comprenden los aceites secantes, resinas naturales y resinas sintéticas.

Aunado a lo anterior, la resina aglutinante también es responsable de impartir la adhesión y propiedades superficiales a las pinturas. Generalmente, se requiere de cierta polaridad, tanto de la superficie a recubrir y de la pintura que se aplica, para poder garantizar una adhesión entre ellas. Por lo que, para la elaboración de un recubrimiento que evite el depósito de un segundo recubrimiento (probablemente mal intencionado) sobre una superficie pintada, se requiere que el primer recubrimiento, presente cierto carácter hidrófobo y evite el depósito. Objeto de este estudio es la obtención de recubrimientos útiles en pinturas antigrafiti, mediante la utilización de un monómero derivado del silicio, que evite la deposición de un segundo recubrimiento malintencionado (graffiti), evitando la utilización de tratamientos agresivos para la remoción de este. Procurando utilizar compuestos silados en la cuales sean estables y resistentes a la hidrólisis.

3 Objetivos

3.1 Objetivo general

Obtener resinas aglomerantes derivadas de copolímeros poli(estireno)-r-(acrilato de butilo)-r-poli(4-alquildimetilsilil estireno) para su uso en la preparación de películas hidrófobas.

3.2 Objetivos específicos

- Estudio de los métodos para la preparación del Trimetilsilil estireno (TMSS), para emplearlo como monómero en reacciones de polimerización en emulsión.
- Evaluación de las relaciones de reactividad de la reacción de copolimerización de: acrilato de butilo- Estireno, TMSS-BA, TMSS- Estireno
- Evaluación de la copolimerización por emulsión vía radicalica de los monómeros acrilato de butilo, estireno y TMSS.
- Evaluación de las propiedades y el desempeño de los polímeros obtenidos.

4. Hipótesis

Las películas obtenidas de los productos de la copolimerización al azar de los monómeros acrilato de butilo, estireno y TMSS, presentarán propiedades hidrófobas las cuales son promovidas por el grupo alquil-silicio en la posición 4 (posición para) del monómero derivado de estireno (TMSS).

5. Parte Experimental

5.1 Reactivos y materiales

5.1.1 Reactivos

Magnesio Pureza= 99.0 %, proveedor Sigma Aldrich

Cloro- Estireno Pureza = 97 %, proveedor Aldrich

Tetrahidrofurano (THF) Grado analítico, proveedor Sigma Aldrich

Yodo Pureza =99.5%, proveedor Sigma Aldrich

Clorotrimetilsilano Pureza >99%, proveedor Sigma Aldrich

ClorotrifetilSilano Pureza = 96%, proveedor Sigma Aldrich

Sodio Pureza = 99%, proveedor Sigma Aldrich

Benzofenona Pureza 99%, proveedor Sigma Aldrich

EterEtilico Pureza 99.98% proveedor JT Baker

Sulfato de Magnesio Pureza 99.5 proveedor Sigma Aldrich

Estireno pureza >99, proveedor Sigma Aldrich, PM: 104.18

Butil acrilato Pureza >99, proveedor Sigma Aldrich

Tolueno Grado analítico, proveedor Jt Baker

Azobisisobutironitrilo (AIBN) pureza 99.5, proveedor Sigma Aldrich

Metanol grado analítico, proveedor JT Baker

Hidróxido de sodio pureza, proveedor Sigma Aldrich

Estireno pureza >99, proveedor Sigma Aldrich.

3-Isopropenil- α,α -dimetilbenzilisocianato (TMI) Pureza 99, proveedor Sigma Aldrich

Metabisulfito de Sodio pureza 99.5, proveedor Quimicos Monterrey

Persulfato de potasio pureza 99.5, proveedor Quimicos Monterrey

Agua desionizada pureza >99, proveedor CIQA

- **Tensoactivos:**

- **Dodecil Sulfato de Sodio (SDS)** Pureza 98.5, proveedor: Sigma Aldrich

- **DodecilbenzenoSulfonato (SDBS)** Pureza 98.5, proveedor: Sigma Aldrich

- **EF-800**, Proveedor: Cytec

- **Aerosol OT (AOT)**, Proveedor: Cytec

5.1.2 Material y equipo

Bomba de vacío

Cromatógrafo de gases acoplado a masas Marca: agilent serie 7890A, detector trampa de iones Serie 240

Resonancia magnética Nuclear 500MHz Bruker Avance III

Infrarojo de transformada de Fourier (FTIR) Marca Nicolet 550 Serie: ACS9300125

Balanza analítica con precisión de 4 dígitos, Marca Ohaus, Modelo: EP214C

Tubos de reacción pyrex Número: 9260

Balanza analítica con precisión de 4 dígitos Marca: Ohaus Modelo EP214C

Reactor de vidrio de 100 mL.

Bomba dosificadora Marca Kd scientific Modelo KDS-210

Vaso de liofilización de 800 ml con tapa

Liofilizador Marca: Labconco Modelo Frezone 4.5

Tensiometro de Burbuja Marca Sensadyne

5.2 Procedimientos

5.2.1 Purificación de compuestos

5.2.1.1 Destilación de THF

La síntesis de los monómeros se debe de llevar a cabo en un atmosfera totalmente inerte y libre de cualquier traza de humedad debido a que esta puede disminuir los rendimientos de la reacción. El solvente que se utiliza para llevar a cabo la reacción es el THF a este se le debe de eliminar cualquier traza de humedad presente en el mismo. Para comenzar con el proceso se debe de eliminar el agua del sistema esto se logra flameando el sistema, al mismo tiempo que el sistema se encuentra a vacío (5mmHg), posteriormente se llena el sistema con nitrógeno seco, este procedimiento se debe de lleva a cabo al menos por tres veces, para asegurarse que el sistema se encuentra totalmente libre de cualquier traza de humedad.

Para la siguiente etapa y con el sistema en atmósfera de nitrógeno se adicionan 600 mL de THF destilado, seguido se añaden trozos de sodio, de esta manera se logra un mayor contacto entre solvente y el sodio, seguido se agrega de 6-8 g de benzofenona, se debe de dar el suficiente tiempo para que el agua reaccione con el sodio, cuando se haya acabado toda el agua presente, el sodio tendera a formar un complejo con la benzofenona, este tendrá una coloración azul fuerte, este proceso dependerá de la cantidad de agua que se encuentre en el solvente pero en promedio el solvente debe de tomar la coloración azul fuerte característica después de un tiempo no mayor a las 2 horas si ya después de este tiempo no se da esta coloración característica se debe de agregar cerca de un 20 % más del sodio inicial y agregar alrededor de 2 gramos más de benzofenona. Cuando ya se logre el color azul característico se puede comenzar a destilar el solvente, todo el proceso de destilación se debe de llevar a cuando el solvente conserve la coloración azul fuerte, esta garantiza que el solvente se encuentra totalmente seco, además esta destilación se debe de llevar en el momento que se utilizara el solvente para cualquier reacción esto para evitar que el solvente atrape humedad.

5.2.1.2 Destilación Tolueno

Para llevar a cabo la destilación del tolueno se debe de contar con un sistema libre de humedad, por lo cual se debe de extraer el solvente del sistema mediante la utilización de vacío y *flameando* el sistema, cambiando el sistema al menos tres veces de vacío a nitrógeno. Se deja enfriar el sistema y se adiciona una cantidad de 50 mL de tolueno en el matraz, seguido a esto se agregan 5 gramos de hidruro de litio o de calcio para eliminar cualquier traza de humedad en el solvente, se deja reaccionar por un tiempo no menor a 20 minutos y posteriormente se comienza al calentar a una temperatura arriba de los 110 C°, para iniciar la destilación del mismo. Después de destilar la cantidad necesaria para realizar las reacciones necesarias se debe de sellar el matraz para evitar que esta pueda absorber cualquier cantidad de humedad del ambiente.

5.2.1.3 Purificación y destilación del estireno

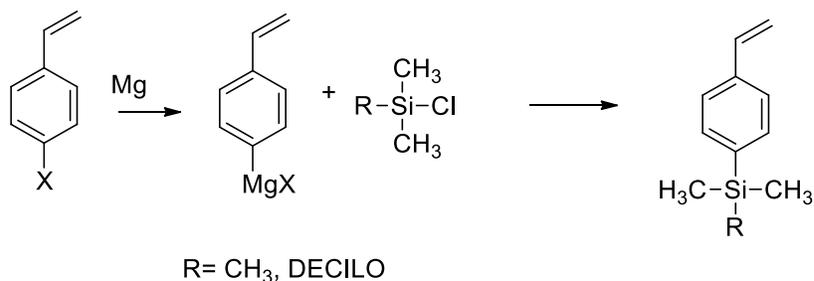
Para llevar a cabo la purificación y destilación del estireno, en una primera parte se hace reaccionar el estireno con hidróxido de sodio durante al menos 2 horas, esto se realiza para eliminar el inhibidor que se encuentra presente en el reactivo, este parte se debe de realizar en un matraz de una boca. Posteriormente se coloca el sistema de destilación el cual consta del matraz de 250 mL, con su respectivo sistema de destilación y se debe de eliminar la humedad mediante vacío y *flameado*, una vez que el sistema se encuentre totalmente frío, verter el monómero en el matraz y agregar aproximadamente 5 gramos de hidruro de litio o calcio, para eliminar cualquier traza de humedad que se encuentre presente en el monómero, en este punto el sistema se debe de tener en atmosfera inerte de nitrógeno, se deja reaccionar el monómero por al menos 20 minutos con el hidruro, después colocar la bomba de vacío y comenzar a ejercer vacío en el sistema de al menos 7 mm de mercurio, esto para lograr que la destilación del monómero sin calor, se destila la cantidad de monómero que se necesita, se debe de guardar en un recipiente hermético y alejado de la luz.

5.2.1.4. Purificación y destilación del Butil acrilato

La purificación y destilación del butil acrilato, se lleva a cabo en dos partes en una primera parte se coloca la cantidad que se piensa destilar en un matraz bola de una boca, y se le adiciona hidróxido de sodio, dejar reaccionar por al menos dos horas. Armar el sistema de destilación, calentar el sistema y aplicar vacío hasta lograr que el monómero comience a destilar. Después de haber destilado la cantidad requerida de monómero este se debe de guardar en un recipiente hermético, libre de oxígeno, y alejado de la luz.

5.2.2 Reacción de Síntesis del -vinil-4-trialquil benceno (4-trimetilsilil estireno, TMSS).

Se sintetizaron monómeros lipófilos que le dieron características de hidrofobia en las resinas aglomerantes que podrán ser empleadas en las pinturas con aplicación antigraffiti estos serán obtenidos a partir de reacciones de Grignard empleando derivados halogenados de estireno y alquilsilanos, de acuerdo con la siguiente reacción:



Para llevar a cabo la síntesis de los monómeros, tanto los reactivos, como el sistema que se utilice en la reacción deben de estar totalmente libres de humedad. Por lo cual igual que en el caso del solvente se debe de llevar la reacción en un sistema vacío-nitrógeno para asegurarse que este se encuentre totalmente libre de humedad, utilizar 1.2 equivalentes de magnesio con respecto a la cantidad de compuesto halogenuro de estireno, calentar el magnesio con constante movimiento para asegurarse que este se encuentre totalmente libre de humedad. Colocar cerca de 5 mililitros de THF para las reacciones propuestas (ver compuesto 1 y 2), enseguida colocar el yodo metálico, cerca de 50 mg, en cada uno de los compuestos, esto para iniciar la oxidación del magnesio. Como siguiente se debe de pesar la cantidad de 1 equivalente del halogenuro de estireno, y en este momento se calentará el matraz esto es indicativo que se ha iniciado la reacción, la cantidad pendiente del halogenuro de estireno se debe de colocar en el embudo de adición y se le debe de adicionar al menos 2 partes de THF, e iniciar la adición gota a gota, por un periodo no menor a las 2 horas cuidando que durante este tiempo de adición la temperatura no supere los 40°C, esto para evitar que se dé la polimerización del compuesto. Posteriormente dejar reaccionar durante al menos 1 hora más para asegurarse que se haya formado totalmente el compuesto de Grignard este compuesto debe de tener una coloración café oscuro característica este tipo de compuestos (Figura 5).



Figura 5. Sistema de reacción de Grignard, formación de compuesto TMSS.

Después de haber logrado el compuesto de Grignard, se comienza con la segunda parte de la síntesis, mezclar al 50% entre 2 equivalentes del cloro-trimetilsilano o cloro-trifenilsilano según el compuesto final que se desee obtener con el THF, colocar en un embudo de adición y comenzar a adicionar por un periodo de al menos 2 horas, y cuidar que la temperatura no sobrepase los 40°C, dejar la reacción al menos 12 horas, para asegurarse que el compuesto siliconado se haya unido al compuesto estireno y formaran el compuesto deseado; posteriormente adicionar una solución al 10% de ácido clorhídrico al matraz para detener la reacción y eliminar compuestos residuales de la misma. Seguido sacar el contenido del reactor y se coloca en un embudo de separación de 500 mL, de esta se debe de separar la parte inferior parte acuosa y realizar al menos 5 extracciones con éter etílico hasta lograr que la parte acuosa no tenga la mínima coloración amarillo característica del TMSS. Posteriormente a esta parte etérea se le agregan cerca de 60 gramos aproximadamente de sulfato de magnesio esto con el objetivo de eliminar cualquier cantidad de agua residual presente y se hace reaccionar por un tiempo no menor de 20 minutos.

Seguido a este secado la muestra con el sulfato, se debe de llevar a cabo el filtrado de la misma con el papel filtro, posteriormente con el pasante del filtro se lleva a cabo la extracción del solvente. A continuación se presentan los porcentajes de los compuestos

en peso, así como en equivalentes para los dos halogenuros de estireno, así como para los dos derivados de silicio.

Compuesto 1. TMSS con bromo- estireno

Compuesto	Gramos o mL	Equivalentes
p-Bromoestireno	20 g	1.0
Magnesio	2.84 g	1.1
Cloro-trimetilsilano	23.32 g	2.0
THF	200 mL	n.a

Compuesto 2. TMSS con Cloro-estireno

Compuesto	Gramos o mL	Equivalentes
p-Cloroestireno	20 g	1.0
Magnesio	3.72 g	1.1
Cloro-trimetilsilano	31.49 g	2.0
THF	200 mL	n.a

Cuando ya la muestra se encuentre libre de solvente, se debe de analizar por diferentes métodos para corroborar que el compuesto ya sea TMSS se haya sintetizado correctamente, a continuación se presentan la asignación de señales:

^1H RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.2 (S,9H), 6.5 (D,4H, $J_{1-2}= 18\text{Hz}$, $J_{2-1}= 15\text{Hz}$) 6.8 (D,D 1H, $J_{1-2}= 10\text{ hz}$, $J_{2-1}=18\text{hz}$), 6.9 (D,2H, $J= 8\text{ hz}$), 7.2 (D,2H), y 7.5 (D,D 4H)

^{13}C RMN (CDCl_3 , δ , ppm):3.2, 114, 126, 128, 134, 138, 139.

FTIR (Película, cm^{-1}) 1248(m) Si-CH₃.

MS = M⁺ 176 m/z C₁₁H₁₆Si, 161 m/z C₁₀H₁₃Si.

5.2.3 Procedimiento para determinar relaciones de reactividad

Una vez obtenidos los monómeros necesarios se requiere de conocer las relaciones de reactividad de éste monómero con los otros monómeros que se proponen (estireno y acrilato de butilo) para realizar esta actividad se considerarán métodos como Finneman-Ross, Finneman-Ross invertido o Mayo Lewis para determinar las relaciones de reactividad a partir de los datos de composición molar en la alimentación y en el copolímero obtenido, dato que se obtendrá del análisis de resonancia magnética nuclear.

Reacción de polimerización para la determinación de relaciones de reactividades.

Para llevar a cabo las reacciones de polimerización para determinación de reactividades, las reacciones se llevan a cabo en tubos de reacción pyrex, en estos colocar una mezcla de la combinación de monómeros en diferentes concentraciones molares variando estas desde una relación 90-10 hasta una relación 10-90 (ver tabla 5.1), estas relaciones se deben de hacer de tal manera que el peso en combinación de los dos monómeros que se van a reaccionar debe de ser de un gramo, seguido se disolver 10 mg de el catalizador de la reacción AIBN, en 2 mL de tolueno previamente destilado. Seguido a este paso ya con todas las relaciones molares las cuales en promedio se hacen con 9 diferentes concentraciones molares de cada uno de los dos monómeros que se analizaran en cada reacción, se procede a desgasificar y sellar cada uno de los tubos, de la siguiente manera, a cada uno se le coloca una septa que permita su sellado, seguido a este se le coloca introduce una manguera con jeringa, por medio del cual se le aplicara vacío, se procede al congelamiento de las muestra con nitrógeno líquido, cuando la muestra se encuentra totalmente congelada, aplicar vacío al menos 1 minuto, posteriormente quitar el vacío, pasar las muestras a un recipiente con agua a temperatura ambiente y dejar que esta se funda nuevamente y liberar el gas que se encuentra dentro de las mismas, se repetir el procedimiento al menos 3 veces o hasta que las muestras no presenten burbujeo.

Cuando ya las muestras se encuentren totalmente libres de gas, congelar una última vez pero en este caso no se colocan en el recipiente con agua a temperatura ambiente, sino que se procede al sellado del mismo mediante el soplete. Con los tubos conectados al vacío de la bomba se procede a calentarlos donde se encuentra el acuellamiento, esto

se hace por ambos lados del tubo y en forma lenta hasta lograr que se comienza a sellar el tubo cuando el vacío aplicado tienda a unir las caras de los tubos. Cuando todos los tubos se encuentren totalmente sellados proceder a colocarlos en el baño de aceite, el cual debe de ser precalentado a una temperatura de 90°C, se le da un tiempo de inducción de 3 minutos y posteriormente se dejan reaccionar por un periodo de 15 minutos, pasado este tiempo se procede a retirar los tubos y se quiebran en la parte superior del mismo, se agregan 2 mL de THF, y seguido a esto se precipitan en 200 mL de metanol con constante agitación y se procede al filtrado en papel filtro, pesando el mismo previamente esto para obtener la conversión de la reacción. Cuando se tienen cada uno de los papeles filtro se procede a colocarlos en la estufa de vacío y se deja secar a una temperatura de 40°C y se le aplica vacío por al menos 24 horas o hasta que las muestras se encuentren totalmente secas, pesar cada una de los papeles y se obtienen las rendimientos o conversiones de cada una de las reacciones, de cada relación de monómeros, preparar las muestras para caracterizar mediante ¹H RMN de cada de las concentraciones molares y de determinar las composiciones relativas de cada uno de los monómeros que se encuentran presentes en el polímero.

Para poder conocer las concentraciones molares relativas en la alimentación se hace mediante el pesado de las cantidades necesarias para 1 gramo de monómero. Para conocer las concentraciones molares en el copolímero se determinó mediante la técnica de RMN de protón, obteniendo el área de las diferentes señales según los hidrógenos de interés para el cálculo de las concentraciones molares en el copolímero en cada una de las reacciones de copolimerización. A continuación en la Tabla 5.1 se presentan la composición en la alimentación que se utilizaron en la determinación de las reactividades entre los diferentes monómeros.

Tabla 5.1 Composición de monómeros determinación de relación de reactividades.

Fracción en alimentación reacción Butil acrilato-Estireno		Fracción en alimentación reacción TMSS-Butil acrilato		Fracción en alimentación reacción Estireno-TMSS	
Fracción Molar Estireno M1	Fracción Molar	Fracción molar	Fracción molar Butil acrilato M1	Fracción Molar Estireno M1	Fracción molar TMSS M2

(% molar)	Butil acrilato M2 (%molar)	TMSS M1 (% molar)	(% molar)	(% Molar)	(%Molar)
0.32	0.68	0.89	0.11	0.11	0.89
0.45	0.55	0.80	0.20	0.21	0.79
0.51	0.49	0.70	0.30	0.32	0.68
0.57	0.40	0.61	0.39	0.40	0.60
0.60	0.40	0.40	0.60	0.60	0.40
0.70	0.30	0.30	0.70	0.69	0.31
0.90	0.10	0.20	0.80	0.75	0.25
0.95	0.05	0.11	0.89	0.90	0.10

Para el cálculo de las concentraciones se debe de tomar en cuenta diferentes señales según el copolímero que se piensa determinar las reacciones de reactividad. En un primer caso se determinó la fracción de concentraciones molares de los monómeros en el copolímero entre el Estireno- Butil Acrilato, se debe de tomar el área que se encuentra entre los siguientes rango según el monómero a calcular

Para butil acrilato $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3, δ ppm): 4-3 ppm

Para Estireno $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3, δ ppm): 6.8-7.8 ppm

En el caso del Butil acrilato la fórmula para calcular las fracciones molares en el polímero es la siguiente

$$\text{Fracción molar Butil acrilato} = \frac{F_{\text{BuA}}}{F_{\text{buA}} + F_{\text{Sty}}} \quad (\text{Ecuación 9})$$

En el caso del Estireno la fórmula para calcular las fracciones molares en el polímero es la siguiente

$$\text{Fracción molar Butil acrilato} = \frac{F_{\text{Sty}}}{F_{\text{buA}} + F_{\text{Sty}}} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde

F_{BuA} = es la fracción de butil acrilato, la cual es el resultado de la división del área que se encuentra entre 3-4 ppm, dividido entre 2, el cual corresponde a 2 hidrógenos vecinos del grupo Ester del Butil acrilato.

F_{sty} = es la fracción de estireno, la cual es el resultado de la división del área que se encuentra entre 6.8-7.8 ppm, dividido entre 5, el cual corresponde a 5 hidrógenos que se encuentran en el grupo aromático del estireno.

En un segundo caso se determinó la reactividad que tiene el butil acrilato con el TMSS. La forma de realizar esta reactividad se obtiene las concentraciones molares en la alimentación y las concentraciones molares en el copolímero. Para obtener las concentraciones molares en el copolímero TMSS-Butil acrilato, se debe de tomar el área que se encuentra entre los siguientes rango según el monómero a calcular:

Para butil acrilato 1H RMN ($CDCl_3, \delta$ ppm): 4-3 ppm

Para TMSS 1H RMN ($CDCl_3, \delta$ ppm): 6.5-7.0 ppm

Para el butil acrilato la fórmula para calcular las fracciones molares en el polímero es la siguiente:

$$\text{Fracción molar Butil acrilato} = \frac{F_{BuA}}{F_{BuA} + F_{TMSS}} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Para el TMSS la fórmula para calcular las fracciones molares en el polímero es la siguiente:

$$\text{Fracción molar TMSS} = \frac{F_{TMSS}}{F_{BuA} + F_{TMSS}} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde

F_{BuA} = es la fracción de butil acrilato, la cual es el resultado de la división del área que se encuentra entre 3-4 ppm, dividido entre 2 el cual corresponde a 2 hidrógenos vecinos del grupo Ester del Butil acrilato.

F_{TMSS} = es la fracción de TMSS, la cual es el resultado de la división del área que se encuentra entre 6.8-7.8 ppm, dividido entre 4, el cual corresponde a 4 hidrógenos que se encuentran en el grupo aromático del TMSS

En un tercer caso se determinó la reactividad que tiene el estireno con el TMSS. La forma de realizar esta reactividad se obtiene las concentraciones molares en la alimentación y las concentraciones molares en el copolímero. Para obtener las concentraciones molares en el copolímero TMSS-Butil acrilato, se debe de tomar el área que se encuentra entre los siguientes rango según el monómero a calcular:

Para estireno 1H RMN ($CDCl_3, \delta$ ppm): 6.5 - 7.0 ppm

Para TMSS 1H RMN ($CDCl_3, \delta$ ppm): 6.5 - 7.0 ppm

Para el estireno la fórmula para calcular las fracciones molares en el polímero es la siguiente:

$$\text{Fracción molar estireno} = \frac{F_{Sty}}{F_{Sty} + F_{TMSS}} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Para el TMSS la fórmula para calcular las fracciones molares en el polímero es la siguiente:

$$\text{Fracción molar TMSS} = \frac{F_{TMSS}}{F_{Sty} + F_{TMSS}} \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde

F_{Sty} = es la fracción de estireno, se obtiene tomando el área que se encuentra entre 6.5 a 7.5 ppm y se le resta 5/9 del área que se encuentra en 0.3-0,5 ppm la cual proviene de los hidrógenos provenientes de los grupos metílicos del TMSS.

F_{TMSS} = es la fracción de TMSS, la cual es el resultado de la división del área que se encuentra entre 0.3-0.5 ppm dividido entre 9, el cual corresponde a 9 hidrógenos que se encuentran en los 3 grupos metílicos del TMSS.

5.2.4 Polimerización en emulsión

Las reacciones de copolimerización se realizaron empleando la polimerización en emulsión, donde se evaluará el tipo y concentración de tensoactivo, la concentración de monómeros en el medio de reacción tiempo de reacción, adición de monómeros (sistema batch) y como variables de respuesta la conversión, tamaño de partícula y las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las películas obtenidas.

Para poder validar la hidrofobia de las películas a desarrollar se plantea la evaluación del ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie de una película. Las películas a evaluar serán obtenidas empleando los dos co-monómeros propuestos (4-trimetilsilil-estireno) a diferentes concentraciones dentro de la mezcla de reacción.

Se evaluarán las variables de desempeño de las películas para su probable uso como resina aglomerante en pinturas antigraffiti.

Procedimientos

Para llevar a cabo el proceso de polimerización en emulsión se debe de tener los monómeros, estireno y el butil acrilato previamente destilados, además también se debe de asegurar que el agua que se va a utilizar sea desionizada esto para evitar que los iones tiendan a interferir en el proceso de polimerización. Para iniciar el proceso de polimerización en emulsión, primero se debe de formar una solución micelar, con una concentración de tensoactivo que se encuentre arriba de la concentración crítica micelar.

5.2.4.1 Procedimiento de polimerización en emulsión

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio enchaquetado de una capacidad nominal de 100 mL, con su respectiva tapa de vidrio, la cual consta de 4 entradas, una central y tres periféricas. En la entrada central se colocó el agitador mecánico, en las entradas periféricas se colocaron: dos entradas de la bomba dosificadora por donde se adicionaron los iniciadores, en estas mismas se colocaron la entrada y la salida del nitrógeno, en la tercera entrada periférica se utiliza para la extracción de muestras.

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo tomando como base una emulsión de 100gr, de los cuales 50 gr son agua, debida a que la concentración de sólidos del 50 % peso/peso. Como primer paso se preparó la emulsión para lo cual se disuelven 2 gramos de tensoactivo en 40 gramos de agua, posteriormente colocaron en el reactor, y agitar a una velocidad entre 350-400 rpm, enseguida llevar la temperatura de 40°C, se agregan los tensoactivos, esta etapa se conoce como formación de disolución micelar debe de durar entre 30-40 minutos. Pasado este tiempo mezclaron los monómeros que se van a utilizar en la polimerización, cuando estos se encuentren en una mezcla homogénea se inyectan con una jeringa de 50 mL al reactor evitando que ingrese aire. Seguido dejar 5 minutos para que forme una emulsión entre tensoactivo, agua y monómeros al menos durante 5 minutos. Seguido a esto realizar la disolución de los catalizadores redox que se utilizan en la reacción, el Metabisulfito de sodio y el persulfato de potasio, disolver en 5 mL de agua cada uno, agitar hasta que los catalizadores se encuentren disueltos. Posteriormente esta disolución llenar en la jeringas de 6 mL, y conectar a los catéteres de plástico al interior del reactor y adicionar 0.5 mL de la disolución al reactor de ambos iniciadores, seguido colocar la bomba dosificadora, y se comenzar a adicionar los restantes 4.5 mL durante las dos horas subsecuentes.

La reacción tiene una duración total de 4 horas desde el momento que se comienza a adicionar el catalizador. Para monitorear el avance de la reacción durante la primera hora, se tomarán 2 muestras cada 20 minutos, en la segunda hora se deben de tomar cada 30 minutos, y después de la segunda hora se toma muestras cada hora. De estas

dos muestras que se toman en cada tiempo respectivo, una de estas se debe de pesar el vial y se debe de agregar una disolución al 1% de hidroquinona, para detener la polimerización después se debe de agregar entre 1-2 gramos de muestra, estas muestras se deben de congelar aproximadamente 12 horas, posteriormente se colocan en el vaso para liofilizar y se colocan a una presión negativa de $5-6 \times 10^{-3}$ bar en el equipo de vacío (liofilizador) durante 24 horas, estas muestra se utiliza para determinar el porcentaje de conversión que tiene el polímero en cada uno de los tiempos de polimerización. A cada tiempo citado se extrae una segunda muestra más pequeña 0.2 gramos aproximadamente se le agrega 1 mL de la disolución inhibidora y se completa a 5 mL con agua desionizada a esta muestra se le medirá el tamaño de partícula, por medio de la técnica de dispersión de luz.

5.2.4.2 Medición de tamaño de partícula

Para la medición del tamaño de partícula se utilizó un dispersor de luz Marca Malvern modelo: Zetasizer S90, este equipo se fundamenta en el principio de dispersión de luz de las partículas cuando estas se encuentran en un medio disperso. Para esta medición colocar 2-3 gotas de nuestra dilución de polímero que tenemos en nuestra segunda muestra que obtenemos del reactor, en una de las celdas o cubetas rectangulares con las que cuenta el equipo, a esta celda colocar la cantidad de agua necesaria hasta que llegue a la marca que tiene la celda y colocar en el equipo de tal manera que la marca quede hacia la parte delantera del equipo (ver Figura 6). Para llevar a cabo la medición se deben de ingresar ciertos datos al equipo como son el tipo de material, el índice de refracción y la absorbancia que tiene del material, como parámetro o estándar se utiliza con el que cuenta el equipo que es un látex, con un índice de refracción de 1.59 y una absorbancia de 0.01, se llevan a cabo las mediciones de cada una de las muestras que se toman a los diferentes tiempos, estos datos se utilizan para medir el tamaño de la partícula durante la polimerización, también se utiliza para hacer el cálculo del número de partículas (N_p), que hay el cierta unidad de volumen en el látex.



Figura 6. Cubetas de equipo dispersos de Luz y colocación de las muestras en el equipo.

5.2.4.3 Determinación de temperatura de transición vítrea

Para la determinación de la temperatura de transición vítrea se realizan mediante un calorímetro diferencial de Barrido (DSC siglas en ingles), Marca TA Instrument, Modelo Q200, la medición se hace mediante la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y una celda de referencia. La celda o “chapa” donde se midió la muestra se le debe de colocar una tapa de metal y sellar para evitar pérdidas de peso del recipiente, y se debe de tomar el peso de la misma, seguido a esto se debe de colocar en el portamuestras, y el equipo procede a meterlo en el horno, según la muestra la Figura 7.



Figura 7. Colocación de muestra en equipo DSC para medición

5.2.4.4 Determinación de módulo de tensión.

Para la determinación del módulo de tensión (modulo), se lleva a cabo la medición en medidor dinámico mecánico Marca: TA Instrument Modelo: Q800, en este se llevaron mediciones en modo de tensión, por medio de la variación de la oscilación se obtienen los datos de variación en la deformación con respecto al esfuerzo aplicado se realiza la gráfica y se obtiene el módulo de la sección inicial o con mayor pendiente en la gráfica (ver figura 8), cuando se coloca la deformación en el eje Y y el esfuerzo en el eje X. En la figura 8 se presenta una gráfica característica de deformación, de donde se obtienen el módulo de las diferentes muestras de la región que tiene mayor pendiente:

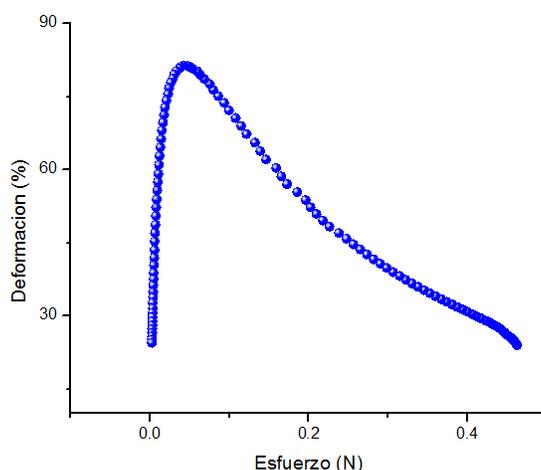


Figura 8. Gráfica de esfuerzo-deformación película de polímero. Calculo de modulo.

5.2.4.5. Medición del ángulo de contacto

La medición del ángulo se lleva de forma óptica, mediante Goniómetro Marca: Kd Scientific, (ver Figura 9) en este equipo colocar una gota de menos de 1 μL delicadamente sobre la superficie, esto para evitar que al colocarla no adecuadamente tienda a afectar esto la medición. Seguido a esto se debe de colocar el sustrato y la gota a medir en la base donde se coloca la muestra en el equipo, llevar a cabo el ajuste de la línea base en el equipo mediante el movimiento del lente, este ajuste se lleva a cabo mediante la base que se forma en el sustrato, seguido a esto se debe de medir el ángulo

de contacto externo a la gota que forma con la base del sustrato (Ver Figura 9), el método de ASTM en el cual se basa esta medición es el ASTM D7334(53).

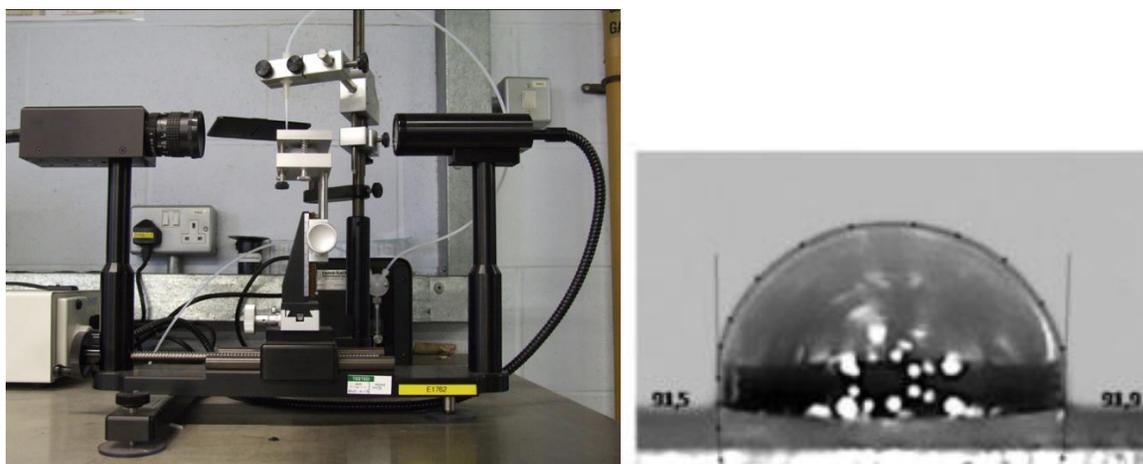


Figura 9. Equipo para la medición del ángulo de contacto y medición del ángulo en una muestra

5.2.4.6. Formulas de látex llevadas a cabo

Para llevar a cabo el proyecto, la elaboración y búsqueda de fórmulas, se fundamentaron o buscaron diferentes objetivos a través de la investigación, la cual permitiría llegar a una fórmula de combinación de los diferentes monómeros que tenemos con las características de desempeño que se requieren.

En una primera fase del proyecto se prueban tres tensoactivos: SBS, SDBS y EF-800, mediante los cuales se lleva a cabo la polimerización de una formula base con un 2% en solido de tensoactivo, esto con el objetivo de comparar las diferentes látex que se forman con cada uno de estos tensoactivos, se evaluaron en cuanto conversión, tamaño de partícula y estabilidad del tamaño de partícula después de 1 mes en almacenamiento. En la Tabla 5.2 se presentan las formulaciones llevadas a cabo, los presentan los datos en % peso/peso

Tabla 5.2. Emulsiones poliméricas con diferentes tipos de tensoactivos

Reactivo	EF-800	SDS	SBDS
----------	--------	-----	------

	(%peso/peso)	(%peso/peso)	(%peso/peso)
Estireno	27.5	27.5	27.5
Butil Acrilato	24.5	24.5	24.5
Tensoactivo	4.0*	2.0	2.0
Persulfato de potasio	0.3	0.3	0.3
Metabisulfito de Sodio	0.3	0.3	0.3
Agua	48	50	50

* *El EF-800 se encuentra a una concentración del 50%*

Después de hacer esta serie de pruebas, se determinó que los tensoactivos con los cuales se obtienen una mayor conversión son el EF-800 y el SDS con estos, se procede a hacer una serie con dos fórmulas adicionando el TMI, este monómero tiene la función de entrecruzamiento en la película logrando una película la cual tenga una mayor resistencia, así como un mayor impermeabilidad o en nuestro caso un mayor ángulo de contacto, también se disminuye la concentración de los dos monómeros principales (estireno y Butil acrilato) en busca de mejorar las características de desempeño del material. En la Tabla 5.3 se presentan las 2 fórmulas que se desarrollaron con el TMI.

Reactivo	TMI-EF800 (%peso/peso)	TMI-SDS (%peso/peso)
Estireno	26.5	26.5
Butil Acrilato	21.5	21.5
TMI	2.0	2.0
EF-800	4.0	--
SDS	--	2.0

Tabla	Persulfato de potasio	0.3	0.3	5.3.
	Metabisulfito de Sodio	0.3	0.3	
	Agua	48	50	

Emulsiones poliméricas con diferentes tipos de tensoactivos, incorporando el TMI a la formulación.

Seguido a este se hizo una variación en la relación de los monómeros de la Tabla 5.4, donde se realiza una disminución en la cantidad de Estireno y un aumento en la cantidad de Butil acrilato.

Tabla 5.4. Emulsiones poliméricas variando la concentración de monómeros en la formulación

Identificación	M-24.5/24 (%peso/peso)	M-22.5/25 (%peso/peso)	M-23.5/24.5 (%peso/peso)
Estireno	24.5	22.5	23.5
Butil acrilato	24	25	24.5
SDS	2.0	2.0	2.0
Persulfato de sodio	0.3	0.3	0.3
Metabisulfito de Potasio	0.3	0.3	0.3
TMI	2.0	2.0	2.0
Agua	50	50	50

De estas formulaciones se les evaluaron las características físicas de resistencia de la película, así como la conversión que se da en el copolímero, se escoge la fórmula M-23.5/24.5, para comenzar con la parte final del proyecto que es la incorporación y estabilización de la emulsión con el monómero Hidrofóbico TMSS. Se llevan inicialmente hacer 3 concentraciones de monómero TMSS en el copolímero y evaluar la influencia que tiene este en sus propiedades físicas, ángulo de contacto en la superficie, tamaño de partícula y conversión. Para la incorporación del TMSS se comienza a disminuir la cantidad de Estireno que tiene la formulación al mismo tiempo que se comienza a aumentar la cantidad la cantidad de TMSS. En la Tabla 5.5 se muestran las formulaciones que se realizaron.

Tabla 5.5. Emulsiones poliméricas variando la concentración de TMSS en la formulación.

Identificación	TMSS-2.5 (%peso/peso)	TMSS-5 (%peso/peso)	TMSS-7.5 (%peso/peso)
Estireno	21	18.5	16
Butil acrilato	24.5	24.5	24.5
TMI	2.0	2.0	2.0
TMSS	2.5	5.0	7.5
Persulfato de sodio	0.3	0.3	0.3
Metabisulfito de Potasio	0.3	0.3	0.3
SDS	2.0	2.0	2.0
Agua	50	50	50

De las pruebas anteriores se produce una separación o material fuera de fase por lo cuál se procede a la determinación de la fracción de concentraciones molares de los monómeros en el copolímero los cuales se identifican las siguientes señales para estireno, butil acrilato y TMSS que se encuentran, tanto en el material que se encuentra en fase, así como el material que se encuentra fuera de fase.

Para llevar dicho cálculo del material que se encuentran en fase, tal como el que se encuentra fuera de fase, se debe de tomar el área que se encuentra entre los siguientes rangos, según el monómero a calcular.

Para butil acrilato ^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm): 4-3 ppm

Para estireno ^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm): 6.8-7.8 ppm (en este caso también se incluyen los protones que corresponden al TMSS se debe de hacer la correlación respectiva con respecto al TMSS)

Para TMSS ^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm): 0.3-0.2 ppm

Seguido se lleva la incorporación de un segundo tensoactivo en la formulación esto se hace con el objetivo de lograr una mejor incorporación del compuesto hidrófobo

(TMSS). La mezcla de tensoactivo a utilizar es 2 partes de SDS y una parte de tensoactivo Aerosol OT (AOT), es una concentración de 2% de tensoactivo la cual está sobre el CMC. Con esta relación de tensoactivo se procede a realizar la formulación M-23.5/24.5 indicada en la Tabla 5.4, pero se le realiza la incorporación del tensoactivo AOT en la formulación según la Tabla 5.6 a continuación.

Tabla 5.6. Emulsiones poliméricas variando la concentración de TMSS en la formulación.

Identificación	SA-2.0 (% peso/peso)	SA-0.0 (% peso/peso)
Estireno	21	23
Butil acrilato	24.5	24.5
TMI	2.0	0.0
Persulfato de sodio	0.3	0.3
Metabisulfito de Potasio	0.3	0.3
SDS	1.33	1.33
AOT	0.66	0.66
Agua	50	50

En la siguiente parte de la investigación se procede a realizar 4 pruebas de polimerización incluyendo el tensoactivo AOT, utilizando 4 diferentes porcentajes de TMSS (2.5%,5.0%,7.5%,12%). En la Tabla 5.7 se presentan las 4 formulaciones que se llevaron a cabo.

Tabla 5.7. Emulsiones poliméricas cambiando los tensoactivos y variando la concentración de TMSS en la formulación.

Identificación	TSA-2.5 %peso/peso	TSA-5.0 %peso/peso	TSA-7.5 %peso/peso	TSA-12.0 %peso/peso
Estireno	21	18.5	16	11.5
Butil acrilato	24.5	24.5	24.5	24.5
TMI	2.0	2.0	2.0	2
TMSS	2.5	5.0	7.5	12

Persulfato de sodio	0.3	0.3	0.3	0.3
Metabisulfito de Potasio	0.3	0.3	0.3	0.3
SDS	1.33	1.33	1.33	1.33
AOT	0.66	0.66	0.66	0.66
Agua	50	50	50	50

A estos latex se procedió a medir el tamaño de partícula, conversión, estabilidad coloidal, dureza de lápiz, tensión, ángulo de contacto.

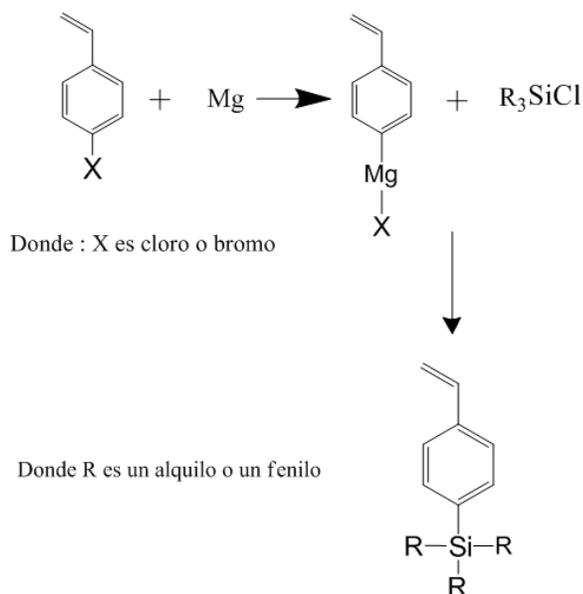
6. Resultados

6.1 Síntesis de monómeros

Con el objetivo de validar la hipótesis, se estableció la metodología que incluye en su estrategia central la síntesis del monómero 1-vinil-4-trialquil benceno (4-trimetilsilil

estireno, TMSS). Este monómero tendrá la reactividad necesaria para poder copolimerizar con otros monómeros que tengan la capacidad de poder formar película y así poder obtener los recubrimientos con propiedades hidrófobas.

Se seleccionó al procedimiento de Grignard para poder sintetizar el TMSS a partir de un 4-halo estirenomagnesio utilizando como reactivo inicial el 4-cloro- estireno ó 4-bromo- estireno y magnesio, esto se llevó a cabo en un disolvente orgánico libre de humedad y oxígeno. El objetivo de esta reacción es el preparar la sal de 4-estirilmagnesio, este compuesto tiene propiedades nucleófilas en la posición 4 que por posterior reacción con el Cloro-Trimetilsilano obtendrán los monómeros deseados, de acuerdo con el esquema 6.1



Esquema 6.1. Diagrama de reacción del 1-vinil-4- trialquil benceno

Dentro de la planeación de la reacción, es necesario hacer mención de que para la primer reacción mostrada, es donde se espera la reacción de Grignard, con el empleo de compuestos halogenados como el bromo sea favorecida, debido a su mayor carácter electronegativo que le permite una mayor polarizabilidad así como mayor carácter nucleófilo que cuando es comparado con derivados halogenados substituidos con átomos de cloro.

Así, con la intención de evaluar la reactividad de estos dos compuestos halogenados en la reacción de Grignard, se dispuso emplear el 4-cloroestireno o 4-bromo estireno en reacción con magnesio en tetrahidrofurano anhidro como disolvente. Es importante aclarar que los compuestos derivados del 4-haloestireno son moléculas que pueden polimerizar ya sea en presencia de radicales libres o con activación por medio de calor, debido a esto es necesario considerar el uso de temperaturas bajas (menores a 50°C) para evitar esta probable complicación.

De esta manera, se realizaron las reacciones a temperatura de 50°C por espacio de dos horas, tiempo en el que se adicionó la cantidad requerida de 4-haloestireno teniendo especial cuidado que, una vez activada la reacción, la reacción exotérmica sea controlada por la adición del derivado halogenado. Durante el transcurso de la reacción, se puede apreciar cambio de color (amarillo-verde) que al final de la misma tiene una ligera tonalidad negra debido a la presencia de magnesio coloidal.

Una vez formado el haluro de 4-(halotrimetilestireno) magnesio se hizo reaccionar con el cloro trimetilsilano disuelto en tetrahidrofurano anhidro durante dos horas, de igual manera, se tuvo especial cuidado en que durante la adición del agente electrófilo, la temperatura de la reacción no rebasara los 50°C.

Después de eliminar las sales de magnesio, los crudos de reacción se extrajeron con éter dietílico, secadas y evaporadas, los rendimientos obtenidos a partir de datos gravimétricos se muestran en la siguiente Tabla.

Rendimientos obtenidos a partir de datos gravimétricos

Compuesto	Temperatura de reacción (°C)	Rendimiento (%)
4-Cloro- Estireno	50	75.07
4-Bromo- Estireno	50	91.08

De la síntesis llevada a cabo con estos dos halogenuros de estireno, se obtienen dos rendimientos diferentes, esto se da debido a la diferencia en el halógeno presente en el monómero reactivo, ya que aquel que tiene el grupo bromo, tiene una menor electronegatividad y además que este tiene un mayor radio iónico, lo cual ocasiona que este sea un mejor grupo saliente cuando se lleva a cabo la reacción de Grignard, comparado con el que contiene el elemento cloro en su estructura. También esto se evidencia al realizar la reacción ya que cuando se usa 4-bromo estireno como reactivo, se presenta una reacción exotérmica y se requiere de un baño de agua para controlar la temperatura menor a 50°C, mientras aquella que se llevó con el compuesto con cloro fue necesario emplear una manta de calentamiento para llegar a la temperatura de reacción.

Con el fin de corroborar la formación del TMSS, se le realizaron varios análisis para asegurar que dicho compuesto este formado. Uno de estos análisis es la técnica de espectrometría de masas, en la Figura 10 se presenta el espectro de masas, que se obtuvo del compuesto TMSS.

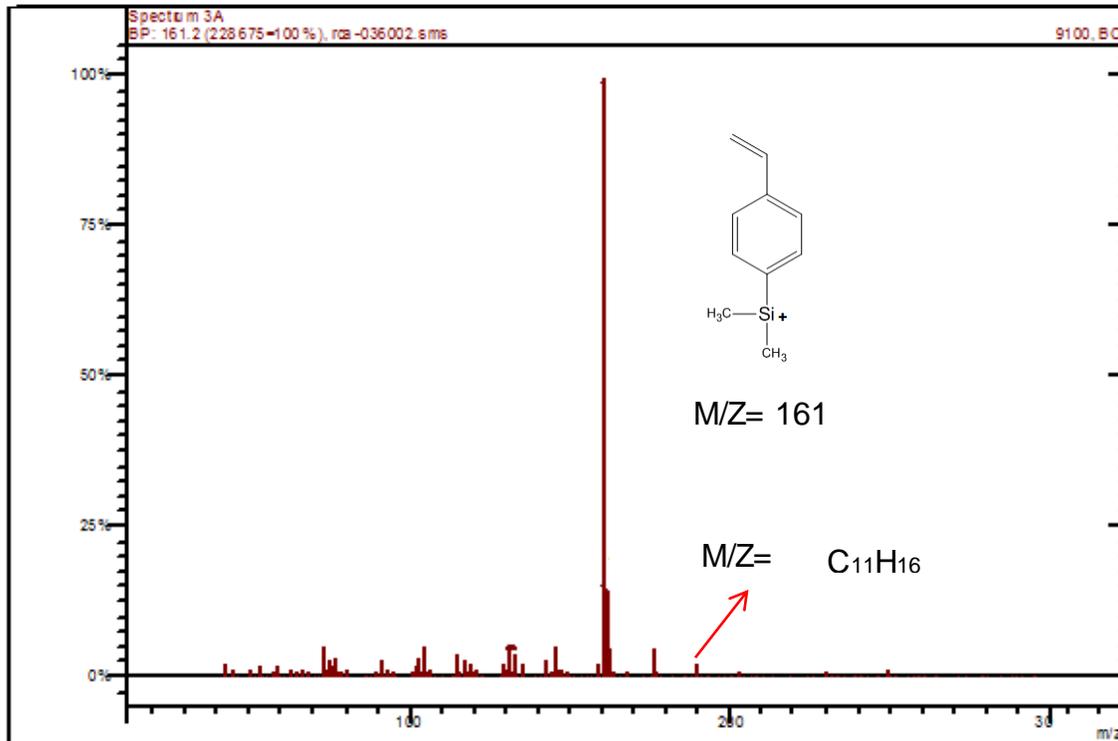


Figura 10. Espectro de masas de compuesto TMSS. Agilent Serie 7890^a

En el espectro de masas se denota una masa de $M/Z = 176$, correspondiente a nuestro ión másico en cual se obtiene de la fórmula condensada de $C_{11}H_{16}Si$, en el espectro también se observa un ión padre en $M/Z = 161$, esta masa es correspondiente a la fragmentación de ion másico, el cual se da debido a la pérdida de un grupo metilo que se encuentra unido al silicio en el TMSS.

Otros de los análisis que se le llevaron a cabo de la reacción de síntesis fue la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón, en la Figura 11 se muestra el espectro 1H RMN del TMSS.

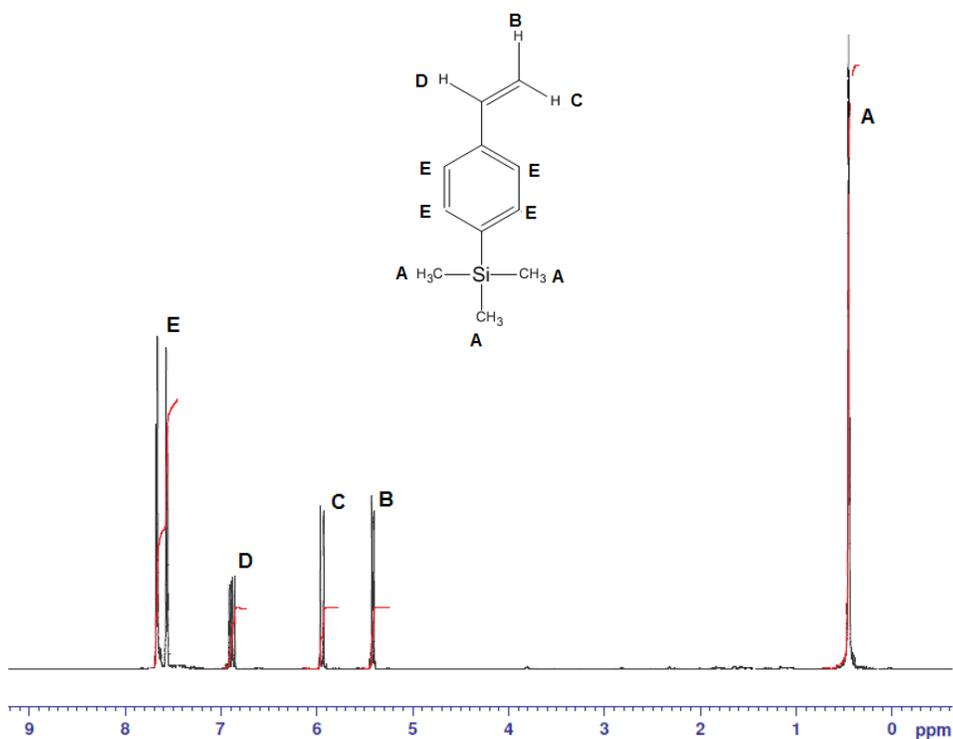


Figura 11. Espectro de Resonancia de Protón del compuesto TMSS. ^1H , RMN 500 MHz, Disolvente CDCl_3

Del espectro en la Figura 11, se observan las señales de los grupos metílicos alrededor de 0.5 ppm identificado con la letra A, los cuales son característicos de los protones presentes cuando se encuentran unidos a un átomo con una electronegatividad muy baja como lo es el átomo de silicio, este se nota como una señal fuerte, además de esto se observa un doblete en 5.5 ppm (doblete de $J= 10\text{Hz}$) identificado con la letra B. La señal de resonancia en 6.0 ppm identificado con la letra C, este doblete corresponde al hidrógeno terminal que se encuentran unidos al doble enlace y en 7 ppm aparece el doble de dobles característico del hidrógeno identificado con la letra D, también encontramos la señales alrededor de 7.5 ppm identificado como E característicos de los hidrógenos del grupo aromático con sustitución en *para*.

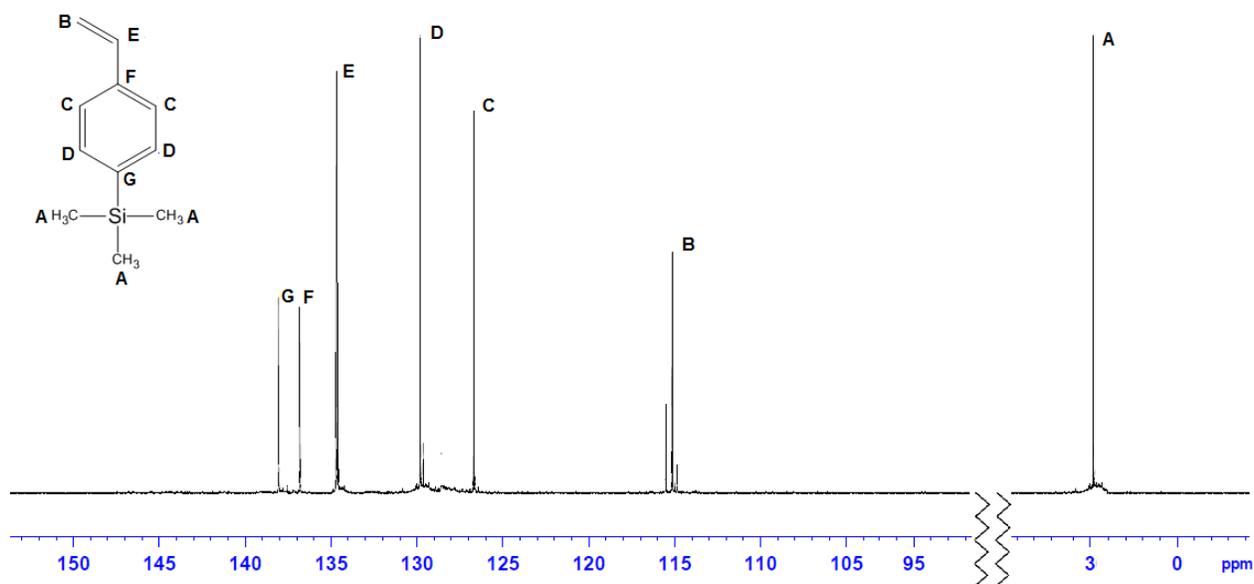


Figura 12. Espectro de Resonancia de Carbono del compuesto TMSS. ^{13}C , RMN 125.72 MHz, Disolvente CDCl_3

En la Figura 12 se muestra el espectro de carbono 13 del TMSS donde se observan las señales de los grupos metílicos alrededor de 3.0 ppm identificado con la letra A, los

cuales son característicos de grupos metílicos cuando se encuentra unido a un elemento como el silicio ya que este lo desplaza a campos más altos, además de esto se observa a aparición de las señales en 115 ppm identificado con la letra B este corresponde al carbono terminal en el doble enlace, a los 126.5 ppm identificado con la letra C corresponde a los dos carbonos superiores localizados en el anillo aromático, también en 130 ppm identificado como la letra D, se encuentran los carbonos inferiores de los del grupo aromático, también identificado con la letra E se encuentra el carbono que se encuentra unido al carbono doble enlace el cual se localiza a los 134 ppm, así como se encuentran identificado con la letra F y G los cuales los encontramos en 137 ppm y 138 ppm respectivamente los carbonos unidos en primer caso al grupo alílico y el otro el carbono que se encuentra unido al átomo de silicio, esto nos indica que el compuesto ha sido sintetizado con éxito.

Otro de los análisis que se le llevaron a cabo al compuesto TMSS en el análisis infrarrojo para verificar los grupos característicos del compuesto sintetizado. En la Figura 13 se presenta el espectro infrarrojo para el TMSS.

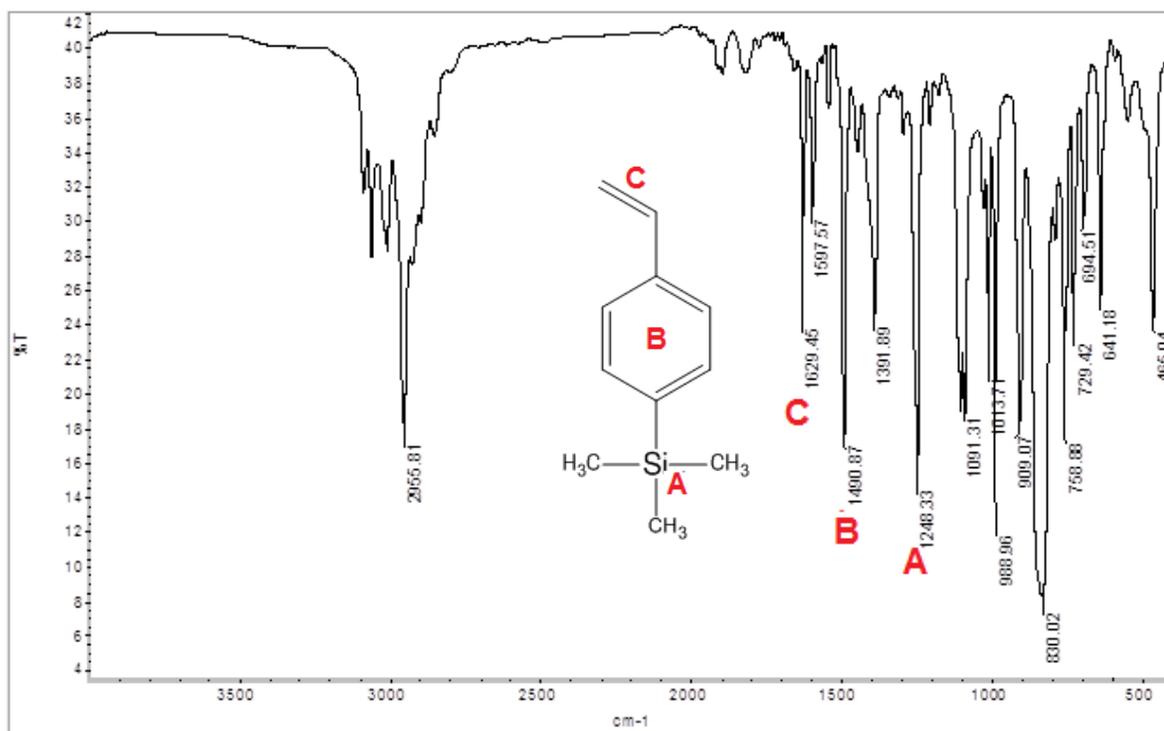


Figura 13. Espectro FT-IR para el TMSS.

En el espectro FTIR del TMSS una de las señales más importantes es la señal que se muestra en 1248 cm^{-1} esta se encuentra identificada con la letra A, la cual es característica del alargamiento simétrico del enlace Si-CH₃, también se nota en 1490 cm^{-1} , señalada con la letra B esta proviene del alargamiento de C=C aromático, presente en el compuesto, así como también la señal en 1629 cm^{-1} , identificada con la letra C, este proviene del alargamiento de C=C vinílico presente en el compuesto, el cual es necesario para llevar la posterior polimerización del compuesto.

Según los resultados obtenidos de los análisis de los espectros de resonancia de protón ¹H y el espectro de resonancia de carbono C¹³, en los cuales se identifican las diferentes señales que corresponden al TMSS se determina que el compuesto ha sido sintetizado con éxito. Con respecto al análisis de espectro de masas se confirma la síntesis del compuesto, debido a la aparición del ion másico en un $M/Z = 176$, esto también se confirma con el espectro infrarrojo donde aparecen las señales características. Además la síntesis se logra con un rendimiento alto arriba del 90 % siendo este comparable con los resultados obtenidos por Kawakami, Y., H. Hisada **(36)**.

6.2 Relación de reactividades de los monómeros

Uno de los parámetros que se deben de tomar en cuenta cuando se llevan a cabo reacciones de copolimerización de monómeros es la determinación del comportamiento de la relación de reactividades de cada uno de los monómeros en el medio reaccionante. Debido a que esto nos puede ayudar a determinar la composición de cada uno de los monómeros en el producto final así como la arquitectura molecular en el copolímero.

Dentro de los métodos utilizados para encontrar las relaciones de reactividades en pares de monómeros, se encuentran los métodos de Fineman y Ross y Fineman y Ross invertido, los cuales han demostrado ser una buena opción para linealizar y resolver la ecuación de composición en el estado estacionario.

Debido a que se tiene contemplado la obtención de una película con características hidrófobas basadas en estireno-acrilato de butilo, con la adición de monómeros sililados se decidió realizar un estudio de la evaluación de las relaciones de reactividad entre los comonómeros que conformarán la película, para tal efecto, se llevaron a cabo reacciones de copolimerización en disolución, empleando THF como disolvente y AIBN como iniciador radicalico, la temperatura de reacción fue 90°C, se decidió realizar estos ensayos en pares de monómeros, variando las fracciones molares de los comonómeros utilizados.

A continuación, se presentan los resultados de diferentes polimerizaciones realizadas entre los pares de monómeros butil acrilato-estireno, TMSS-butilacrilato, TMSS-estireno calculando los valores de las relaciones de reactividad (r_1 y r_2) para cada par de monómeros reaccionantes. Es necesario recordar que las relaciones de reactividad r_1 y r_2 representa la relación que tienen las constantes cinéticas de homopolimerización con respecto a la propagación cruzada (k_{11}/k_{21}). Así, valores superiores a la unidad refleja una tendencia que tiene el monómero de homopolimerizar más que a copolimerizar. Para la determinación de estos parámetros, ambos métodos basan su cálculo al variar la composición de comonómeros en la alimentación y la determinación de la composición del copolímero obtenido, esto a bajas conversiones (no mayores al 10%). En este método, se considera; i) la composición molar de los monómeros en la alimentación (f_1 o X , f_2 o Y), ii) la composición molar en el copolímero, que se obtiene del análisis del producto de la copolimerización después de la reacción. Como se ha comentado previamente, es necesario considerar que una limitante del método es que la conversión no debe de sobrepasar el 10% esto para evitar interacciones en el polímero que puedan afectar la reactividad libre de los monómeros.

Seguido a esto, se debe de calcular el valor de G y F , el cual se describe de la siguiente manera: $G = (X(Y-1))/Y$, así como el valor de F el cual es el siguiente: $F = X^2/Y$. Posteriormente se grafica en valor de G vs el valor de Y , a este método se le conoce como el método de Fineman y Ross, si se grafica el valor de G/F y el inverso multiplicativo de $F = 1/F$, a este método se le conoce como método de Fineman y Ross invertido. Si realizan estas dos graficas en el primer caso se obtiene una curva con

pendiente positiva donde la ecuación del tipo $y = mx + b$, y la pendiente m es igual a r_2 , y el intercepto b es r_1 . En el caso del segundo método se obtiene una curva con pendiente con pendiente del tipo $y = -mx + b$, en este caso el valor de r_2 se expresa como $-m$ y el valor del intercepto se le conoce como r_1 .

6.2.1 Relación de reactividad entre el estireno y el butil acrilato

Para el cálculo de las relaciones de reactividad entre butil acrilato-estireno, una vez que se llevó a cabo la reacción de polimerización y que se obtiene el copolímero, se le realiza el análisis de resonancia ^1H RMN de composición de cada una de las relaciones molares. De estos espectros de resonancia se analizan de la siguiente manera:

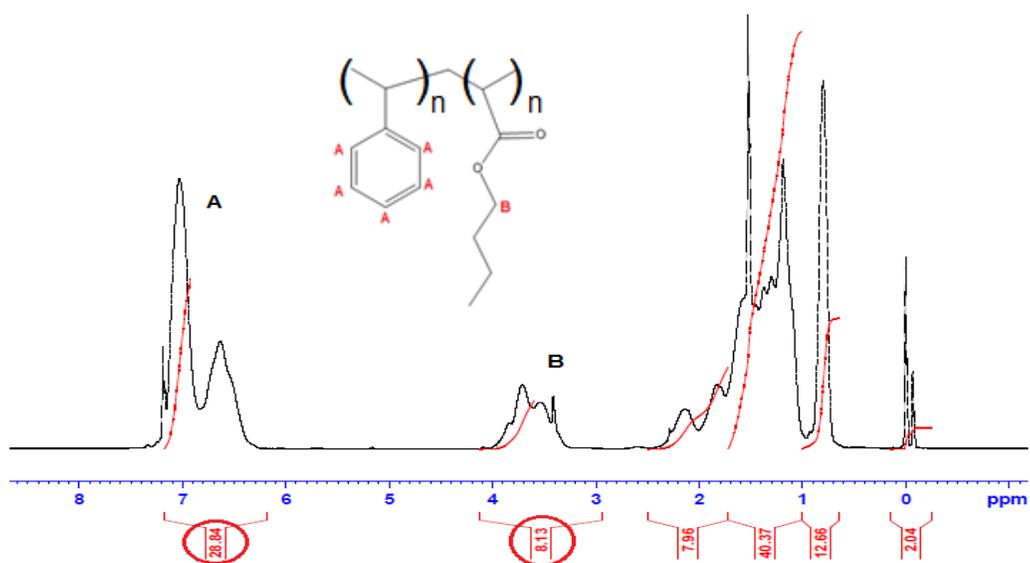


Figura 14. Espectro de Resonancia de Protón del copolímero Butil acrilato-Estireno ^1H , RMN 500 MHz, Disolvente CDCl_3

En la Figura 14 se presenta el espectro ^1H RMN para el copolímero Estireno-butilacrilato, de este espectro se tomó el área que se encuentra entre 6-7 ppm, esta corresponde a los 5 hidrógenos aromáticos presentes en el anillo aromáticos del estireno, en el caso del espectro mostrado el área fue de 28.84 u.a. seguido a esto se tomó el área que se encuentra entre 3-4 ppm, esta corresponde a los hidrógenos que se encuentran unidos

al carbono vecino al átomo de oxígeno del grupo éster, correspondiente al butil acrilato. Se realizan de esa manera los cálculos (sección 5.2.3) necesarios para obtener las relaciones molares de cada uno de los monómeros en el copolímero. Seguido a esto se realizó el cálculo para obtener los valores de r_1 y r_2 , según el método de Fineman y Ross antes citado, para este caso se define como monómero 1 (M_1) al estireno y como monómero 2 (M_2) al Butil acrilato. En la Tabla 6.1 a continuación, se presentan los datos que se obtuvieron de dicha relación.

Tabla 6.1. Relación de reactividad de Estireno y Butil acrilato

Fracción final en polímero		Fracción en alimentación		X	Y	X ²	G=(X(Y-1))/Y	F=X ² /Y	G/F	1/F
Fracción Molar Estireno (M ₁)	Fracción Molar Butil acrilato (M ₂)	Fracción Molar Estireno (m ₁)	Fracción molar Butil acrilato (m ₂)							
0.33	0.67	0.32	0.68	0.480	0.488	0.230	-0.504	0.472	-1.067	2.118
0.42	0.58	0.45	0.55	0.823	0.709	0.678	-0.337	0.955	-0.353	1.047
0.43	0.57	0.51	0.49	1.021	0.765	1.043	-0.314	1.364	-0.230	0.733
0.48	0.52	0.57	0.43	1.324	0.920	1.752	-0.115	1.904	-0.060	0.525
0.50	0.50	0.60	0.40	1.513	0.989	2.289	-0.017	2.314	-0.007	0.432
0.57	0.43	0.70	0.30	2.381	1.338	5.670	0.602	4.237	0.142	0.236
0.83	0.17	0.90	0.10	9.216	4.998	84.93	7.372	16.99	0.434	0.059
0.91	0.09	0.95	0.05	19.04	10.03	362.5	17.145	36.11	0.475	0.028

Para obtener los valores de r_1 y r_2 en un primer caso, según el método de Fineman y Ross, se debe de graficar los valores de G y el valor de F, para obtener la ecuación de la recta y determinar el coeficiente de correlación. En la Figura 15 se presenta la graficas correspondiente al método Fineman y Ross para la relación entre el Butil acrilato y el Estireno.

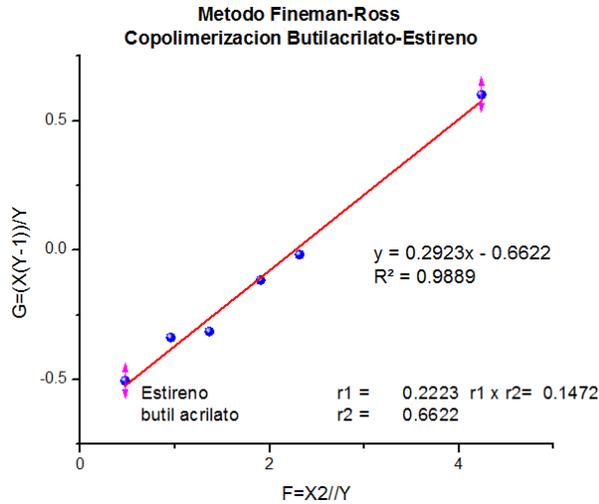


Figura 15. Curva de reactividad para Butil acrilato-Estireno, método de Fineman y Ross.

Seguido a esto se grafica los valores de G/F y el valor del inverso de F es decir de $1/F$, esto se hace para calcular los valores de r_1 y r_2 , según el método de Fineman y Ross invertido en cual se muestra en la Figura 16, para este caso se determina la ecuación de la recta así como el coeficiente de correlación que existe en las variable.

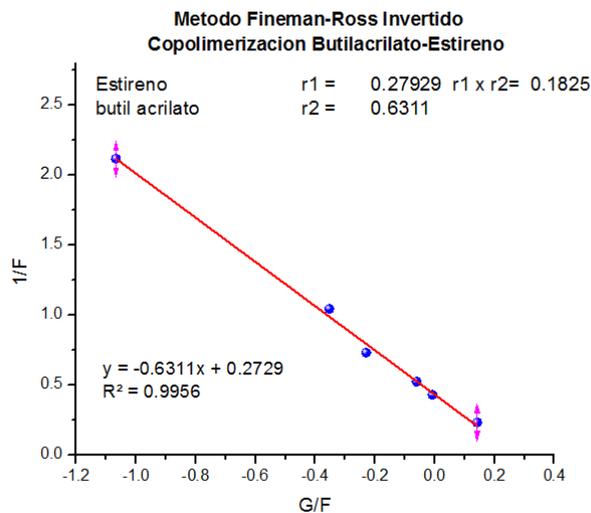


Figura 16. Reactividad Butil acrilato-Estireno, método de Fineman y Ross invertido.

En estas dos graficas se observan las diferentes curvas de reactividad utilizando dos diferentes métodos (Fineman y Ross, Fineman y Ross invertido), en estas se presenta los valores de r_1 y r_2 obtenidos. En el caso del método Fineman y Ross de la gráfica 15,

se obtiene la cifra de r_1 de 0.2923 el cual corresponde a la pendiente de la curva, este corresponde a la relación de reactividad del estireno. El segundo valor que se obtiene de esta grafica corresponde al r_2 , este corresponde a la relación de reactividad del butil acrilato, el cual es de 0.6622, este se obtiene del valor del intercepto de la recta, en ambos caso el valor obtenido es menor que 1, lo cual es indicativo que es predominante la tendencia a la copolimerización cruzada, sobre la homopolimerización. Cuando se lleva a cabo la multiplicación de la r_1 y de la r_2 , de la gráfica 15 se obtiene un dato de 0.1935, lo cual es indicativo que este caso el compuesto que este caso tiene una buena tendencia a la formación de copolímeros alternados, entre estos dos monómeros. Cuando se realiza el análisis de los datos según la gráfica 16 método Fineman y Ross invertido se obtiene el dato de $r_1 = 0.2793$ el cual corresponde a la reactividad del estireno, este corresponde al intercepto de la curva. El valor del r_2 corresponde a la reactividad del Butil acrilato el cual es el valor de la pendiente la cual es igual a 0.6311, de igual manera ambos tienden a la copolimerización cruzada, cuando se realiza la multiplicación de $r_1 \times r_2$ se obtiene un dato de 0.1825, estos nos dice que en este caso la reacción de copolimerización se da una tendencia hacia la alternancia, debido a que la reactividad del butil acrilato comparado con el estireno, es tres veces mayor aproximadamente.

6.2.2 Relación de reactividad entre el butil acrilato y el TMSS.

A continuación se presentan la relación de reactividad entre el butil acrilato y el TMSS. Se muestran la determinación de las áreas relativas que se toman a partir del espectro para el cálculo de las fracciones molares en el polímero final, así como las concentraciones molares que se encuentran en la alimentación. En la Tabla 6.2 se muestran los datos de la relación entre alimentación/polímero final, seguido a esto se llevan a cabo diferentes relaciones necesarias según el método a utilizar.

Para el caso del copolímero TMSS-Butil acrilato, se llevó a cabo el proceso de reacción según la sección 5.2.3. Se realizan las resonancias de cada una de las relaciones molares y se llevó el análisis de la siguiente manera.

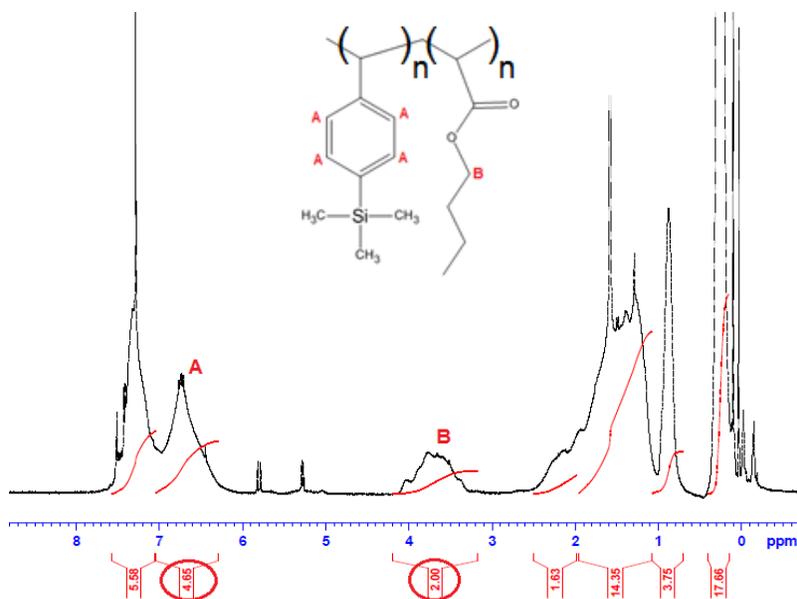


Figura 17. Espectro de Resonancia de Protón para el copolímero Butil acrilato-TMSS ^1H , RMN 500 MHz, Disolvente CDCl_3

En la Figura 17 se muestra el espectro ^1H RMN del copolímero TMSS-Butil Acrilato, de una de las fracciones molares que se realizaron, de este se toman el área que se encuentra cercana a las 6-7 ppm, esta área corresponde a los 4 hidrogeno aromáticos presentes en el anillo aromáticos del TMSS, esta área sería de 4.65, se toma en área que se encuentra entre 3-4 ppm esta área corresponde a los hidrógenos que se encuentran unidos al átomo de carbono vecino al átomo de oxígeno del grupo éster en el Butil acrilato, esta área sería igual a 2.00. Se realizan de esa manera los cálculos necesarios para obtener las relaciones molares de cada uno de los monómeros en el copolímero. Seguido a esto se realizan los cálculos necesarios para obtener los valores de r_1 y r_2 según el método de Fineman y Ross antes citado, los cuales se presentan en la Tabla 6.2

Tabla 6.2. Relación de reactividad del butil acrilato y el TMSS

Fracción final en polímero		Fracción en alimentación								
Fracción Molar TMSS (M1)	Fracción Molar Butil acril. (M2)	Fracción Molar TMSS (m1)	Fracción molar Butil acril. (m2)	X	Y	X ²	$G = \frac{X(Y-1)}{Y}$	$F = X^2/Y$	G/F	1/F
0.87	0.13	0.89	0.11	8.368	6.520	70.030	7.085	10.741	0.660	0.093

0.77	0.23	0.80	0.20	3.958	3.273	15.663	2.748	4.786	0.574	0.209
0.67	0.33	0.70	0.30	2.388	2.041	5.702	1.218	2.794	0.436	0.358
0.54	0.46	0.61	0.39	1.534	1.163	2.353	0.214	2.024	0.106	0.494
0.39	0.61	0.40	0.60	0.666	0.643	0.444	-0.371	0.691	-0.536	1.447
0.31	0.69	0.30	0.70	0.433	0.440	0.188	-0.552	0.427	-1.292	2.342
0.20	0.80	0.20	0.80	0.244	0.243	0.060	-0.761	0.245	-3.100	4.075
0.10	0.90	0.11	0.89	0.125	0.111	0.016	-1.001	0.141	-7.092	7.087

Para obtener los valores de r_1 y r_2 en un primer caso, según el método de Fineman y Ross, se graficaron los valores de G vs valor de F , y se obtuvo la ecuación de la recta, se determinó el coeficiente de correlación. En la Figura 18 se muestra la gráfica y se indican los valores que se obtuvieron:

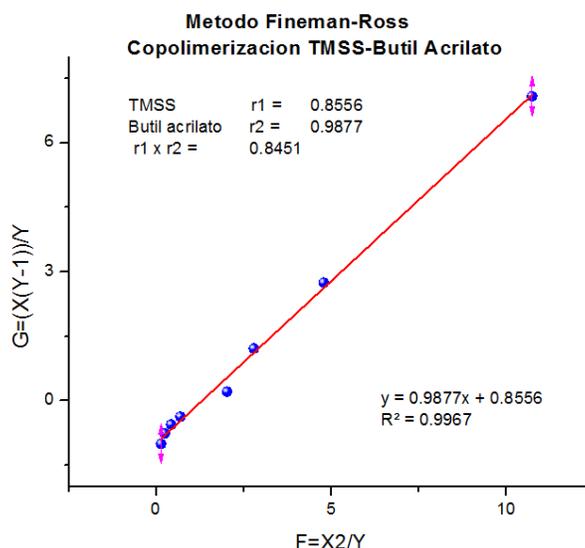


Figura 18. Curva de reactividad TMSS- Butil Acrilato, método de Finemas y Ross.

Para el caso de la Figura 18 se obtienen los valores de $r_1 = 0.8556$ el cual corresponde al valor del intercepto de la curva y este refiere a la reactividad del TMSS. También se obtiene el valor el valor de $r_2 = 0.9877$, el cual corresponde al pendiente de la gráfica, y este es indicativo a la relación de reactividad del butil acrilato. Cuando se lleva a cabo la multiplicación de $r_1 \times r_2$ es igual 0.8451 lo cual tiene una tendencia a 1, lo cual es indicativo que entre estos dos monómeros tienden a formar un copolímero ideal, debido a que la reactividad de los dos monómeros es muy cercana.

Seguido a esto se grafica los valores de G/F y el valor del inverso de F es decir de 1/F, esto se hace para calcular los valores de r_1 y r_2 , según el método de Fineman y Ross invertido, para este caso se determina ecuación de la recta así como el coeficiente de correlación que existe en las variable

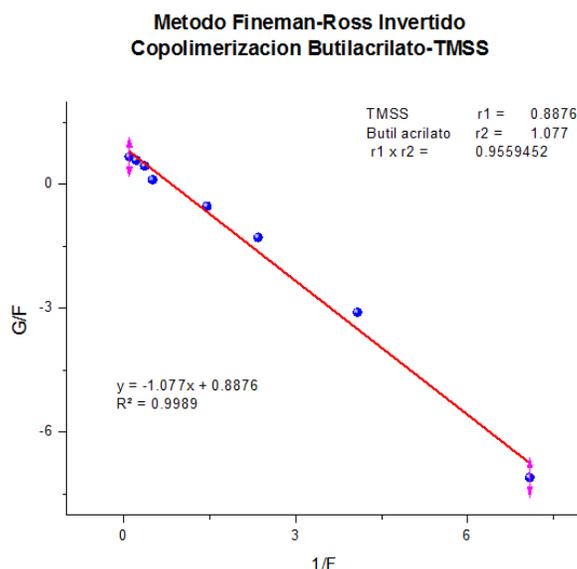


Figura 19. Curva de reactividad TMSS- Butil Acrilato, método de Fineman y Ross Invertido

En estas dos gráficas se observan las diferentes curvas de reactividad utilizando dos diferentes métodos, se utiliza el método de Fineman y Ross invertido, para obtener los valores de la r_1 y de la r_2 . De la Figura 19, se obtiene el valor de r_1 de 0.8876 el cual corresponde al intercepto, este valor corresponde al valor de reactividad del TMSS. El segundo valor que se obtiene corresponde al valor de la r_2 este corresponde al valor de reactividad del butil acrilato el cual es de 1.077 este es el valor se obtiene del valor de la pendiente de la recta. Cuando se lleva a cabo la multiplicación de la r_1 y de la r_2 , se obtiene un valor de 0.955 lo cual se encuentra cercano a 1, este es indicativo que este caso el compuesto que este caso tiene una tendencia a la formación de un copolímero ideal, entre estos dos monómeros utilizados esto debido a que la reactividad de los monómeros es similar, siendo el valor de $r_1 \times r_2$ similar en ambos métodos (Fineman y Ross, Fineman y Ross invertido).

6.2.3 Relación de reactividad entre el Estireno y el TMSS

A continuación las reactividades que se presentan entre el estireno y el TMSS. En la Figura 20, presenta el espectro de resonancia de una de las copolimerizaciones llevadas a cabo, de donde se obtienen las áreas de las diferentes señales de las cuales se usan para el cálculo de las relaciones molares en el copolímero. Posteriormente se calcula las valores de X así como la Y, las cuales son simplemente la relación entre alimentación/polímero final, seguido a esto se llevan a cabo diferentes relaciones necesarias para método propuesto, y con esto realizar el para el cálculo de las relaciones de reactividad de los diferentes monómeros.

Para el caso del TMSS- Estireno, se llevó a cabo el proceso de reacción se obtiene el copolímero y se le realizó el análisis por ^1H RMN de cada una de las relaciones molares. En la Figura 20 se presenta un de los espectro ^1H RMN que se llevan a cabo de una las relaciones molares.

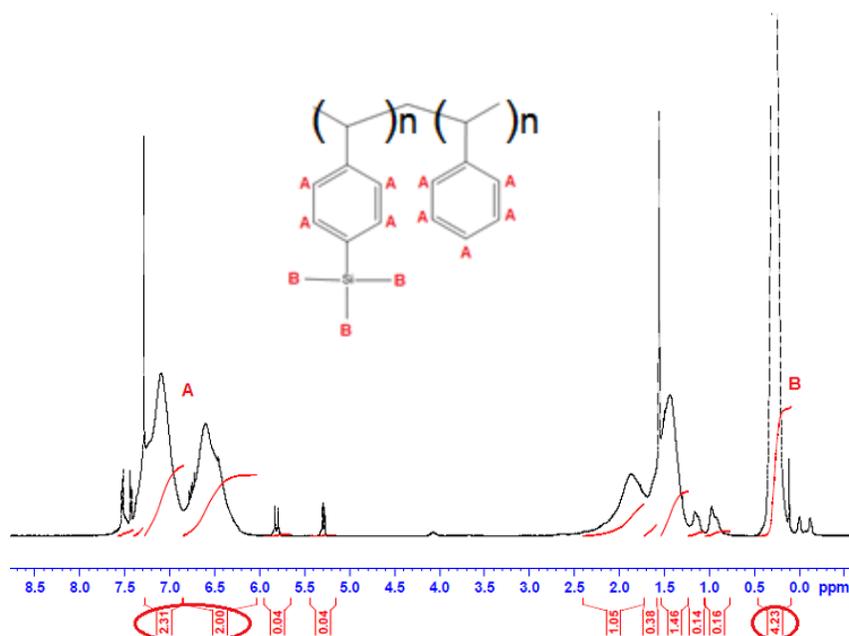


Figura 20. Espectro de Resonancia de Protón del copolímero Estireno-TMSS. ^1H , RMN 500, Solvente CDCl_3

Del espectro de la Figura 20, se debe de tomar la señal que se encuentra entre 0.3-0.5 ppm esta área corresponde a unos de los 9 hidrógenos de los grupos metilos que se encuentran en el TMSS en el copolímero. La segunda señal que se toma es el área que se encuentra cercana a las 6-7.5 ppm, esta área corresponde a los 9 hidrógenos aromáticos presentes en los anillos aromático del estireno y el TMSS, considerando ambas señales se calcula la composición molar de cada comonomero. En la Tabla 6.3 se realizan los cálculos necesarios para obtener las relaciones molares de cada uno de los monómeros en el copolímero, además de los cálculos necesarios para llevar cabo los métodos de Fineman y Ross, Fineman y Ross Invertido. Seguido a esto se realiza el cálculo para obtener los valores de r_1 y r_2 por los métodos antes citados.

Tabla 6.3. Relación de reactividad del TMSS y el Estireno

Fracción final en polímero		Fracción en alimentación								
Fracción Molar Estireno (M1)	Fracción Molar TMSS (M2)	Fracción Molar Estireno (m1)	Fracción molar TMSS (m2)	X	Y	X ²	G=(X(Y-1))/Y	F=X ² /Y	G/F	1/F
0.15	0.85	0.11	0.89	0.126	0.178	0.016	-0.585	0.090	-6.509	11.118
0.22	0.78	0.21	0.79	0.261	0.275	0.068	-0.688	0.247	-2.783	4.044
0.28	0.72	0.32	0.68	0.464	0.383	0.216	-0.749	0.564	-1.329	1.774
0.30	0.70	0.40	0.60	0.666	0.428	0.444	-0.889	1.037	-0.858	0.965
0.43	0.57	0.60	0.40	1.507	0.746	2.271	-0.512	3.043	-0.168	0.329
0.53	0.47	0.69	0.31	2.203	1.110	4.851	0.218	4.370	0.050	0.229
0.58	0.42	0.75	0.25	3.040	1.374	9.243	0.827	6.729	0.123	0.149
0.82	0.18	0.90	0.10	9.128	4.556	83.31	7.124	18.28	0.390	0.055

Para obtener los valores de r_1 y r_2 en un primer caso, según el método de Fineman y Ross, se debe de graficar los valores de G y el valor de F, obtener la ecuación de la recta y determinar el coeficiente de correlación.

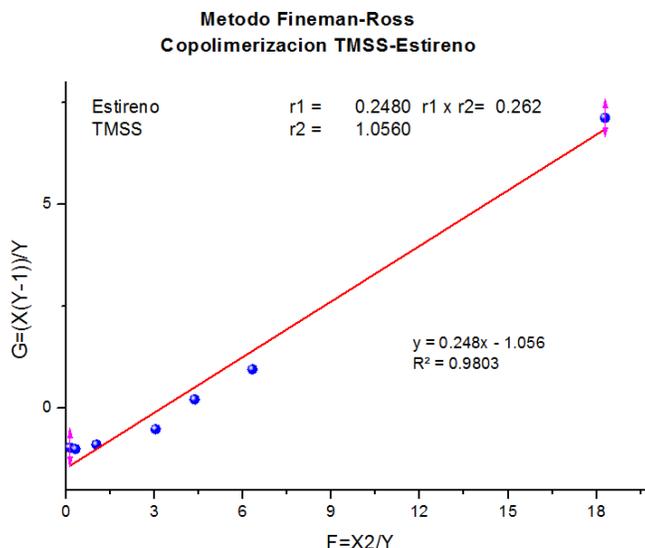


Figura 21. Curva de reactividad TMSS- Estireno, método de Finemas y Ross.

Para el caso de la Figura 21 mediante el método de Fineman y Ross, se obtiene los valores de $r_1 = 0.2480$ el cual corresponde al valor del intercepto de la curva y este refiere a la relación de reactividad del Estireno.

También se obtiene el valor el valor de $r_2 = 1.056$, el cual corresponde al pendiente de la gráfica, este valor es mayor que la unidad lo cual es indicativo que este polímero tiene preferencia a la homopolimerización sobre la copolimerización. Cuando se lleva a cabo la multiplicación de $r_1 \times r_2$ es igual 0.2628 lo cual tiene una tendencia a 0, lo cual es indicativa que los monómeros utilizados tienen una tendencia a formar copolímeros de alternancia. Esto debido a que la reactividad del TMSS es mayor al Estireno.

Seguido a esto se grafica los valores de G/F y el valor del inverso de F es decir de $1/F$, esto se hace para calcular los valores de r_1 y r_2 , según el método de Fineman y Ross invertido, para este caso se determina ecuación de la recta así como el coeficiente de correlación que existe en las variable.

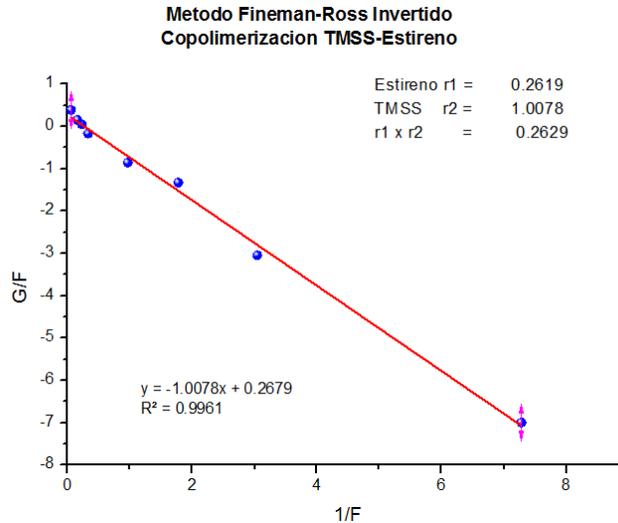


Figura 22. Curva de relaciones de reactividad TMSS- Estireno, método de Fineman y Ross Invertido.

En la gráfica de la Figura 22, se calcula la relación de reactividad según el método de Fineman y Ross invertido, para hacer el cálculo de reactividad entre el estireno y el TMSS esto para obtener los valores de la r_1 y de la r_2 . Para obtener dichos valores primero se calcula el valor X y de Y, que es una relación entre la fracción molar en la alimentación y la fracción molar en el copolímero final. Seguido a esto para obtener los valores de r_1 y r_2 en se debe de graficar los valores de G y el valor de F según la Tabla 6.3, obtener la ecuación de la recta y determinar el coeficiente de correlación.

Se obtiene el valor de r_1 de 0.2679 el cual corresponde al intercepto, este corresponde al valor de la relación de reactividad del estireno. El segundo valor que se obtiene corresponde al valor de la r_2 este corresponde al valor de la relación de reactividad del TMSS, el cual es de 1.0078 este es el valor se obtiene del valor de la pendiente de la recta. Cuando se lleva a cabo la multiplicación de la r_1 y de la r_2 , se obtiene un dato de 0.2639 lo cual es indicativo que este caso el copolímero tiene una tendencia a la alternancia.

Todas las reacciones para determinar las relaciones de reactividad se realizaron por duplicado, para corroborar los datos obtenidos. Con respecto a los valores de la tabla 6.4, el valor de relación de reactividad que se encuentra reportado en el valor del par estireno-Butil acrilato donde Ziaee y Nekoomanesh (51), reportan dicho valores de 0.216

para el estireno y de 0.887 para el Butil acrilato, tales valores se encuentran cercanos a los valores obtenidos en este estudio de reactividad, las diferencias pueden deberse a las condiciones que se llevan a cabo la reacción debido a que el artículo lo reporta como a 80°C, además que utilizan el método de Mai-huglin para hacer el cálculo de los coeficientes r_1 y r_2 , mientras que el estudio llevado a cabo se reporta mediante el método de Fineman y Ross.

En la Tabla 6.4 se presentan los diferentes valores de relaciones de reactividad que presentan los monómeros estudiados, tanto por el método de Fineman y Ross, así como por el método de Fineman y Ross invertido.

Tabla 6.4. Comparación de la relación de reactividades Metodo Fineman y Ross, Fineman y Ross invertido

Monómero 1	Monómero 2	<i>Fineman y Ross</i>			<i>Fineman y Ross invertido</i>		
		r_1	r_2	$r_1 \times r_2$	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
Estireno	Butil acrilato	0.2923	0.6622	0.1923	0.2729	0.6311	0.1809
TMSS	Butil acrilato	0.7544	0.9877	0.7451	0.8760	1.0770	0.9550
Estireno	TMSS	0.4480	1.3858	0.6208	0.2619	1.0770	0.2697

En la Tabla 6.4 se muestran las relaciones de reactividad obtenidas para las reacciones de copolimerización de los monómeros: butil acrilato, 4-vinil-4-trialquil benceno (4-trimetilsilil estireno, TMSS) y estireno. De acuerdo con los valores encontrados de $r_1 \times r_2$, podemos mencionar que el acrilato de butilo y el 4-vinil-4-trialquil benceno (4-trimetilsilil

estireno, TMSS) tienen una ligera tendencia hacia la homopropagación sobre la propagación cruzada, a diferencia del estireno que frente a la reacción de copolimerización en presencia de éstos monómeros, tiene una tendencia hacia la propagación cruzada.

Así, de acuerdo a las relaciones de reactividad, en una reacción de terpolimerización de acrilato de butilo, 4-vinil-4-trialquil benceno (4-trimetilsilil estireno, TMSS) y estireno a etapas tempranas de reacción la cadena propagante estará integrada por segmentos de acrilato de butilo o 4-vinil-4-trialquil benceno (4-trimetilsilil estireno, TMSS) y ocasionalmente el monómero estireno intercalado entre los dos segmentos, la magnitud o extensión de los segmentos dependerá en gran medida de las velocidades de propagación y composición en la alimentación de cada monómero. Aunado a esto, se puede visualizar que en un terpolímero, el segmento hidrófobo pudiera tener una mayor concentración en alguno de los extremos de la cadena polimérica que al ser depositada en una superficie la parte rica en el segmento polar (acrilato de butilo) tendera interaccionar con superficies polares orientando el segmento hidrófobo hacia el exterior de la película formada, haciendolos candidatos a ser empleados en recubrimientos antigrafiti.

6.3 Polimerización por emulsión

6.3.1 Prueba con Tensoactivos

En la polimerización por emulsión, se tomaron en cuenta, varios aspectos, para la selección de los tensoactivos, monómeros, sistema de iniciación y entrecruzante, esto según el avance de la investigación y el requerimiento que se buscaba de nuestro copolímero. Algunos de los cuales fueron: la temperatura de transición vítrea, ángulo de contacto de la película, conversión del látex, estabilidad del diámetro de partícula de la emulsión, tensión de la película, resistencia a lápiz entre otros.

Para la determinación de la temperatura de transición vítrea, se realizó el cálculo para predecir la T_g del copolímero, mediante la ecuación de Fox **(39)**, la cual se muestra a continuación:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}}$$

Ecuación 15

Dónde:

T_g = Temperatura de transmisión vítrea del polímero

$T_{g,1}$ = Temperatura de transición vítrea del monómero 1

W_1 = Fracción en peso del monómero 1 en el copolímero

$T_{g,2}$ = Temperatura de transición vítrea del monómero 2

W_2 = Fracción en peso del monómero 2 en el copolímero

Para el copolímero sintetizado se busca que la T_g se encuentre bajo la temperatura ambiental, esto debido a que si se encuentra sobre esta, el polímero tiende a su estado vítreo, ser quebradizo, y no formar película homogéneas. A partir de esto se seleccionó el estireno el cual tiene una T_g de aproximadamente 100°C, lo cual impartirá características de dureza al copolímero, con poca solubilidad en agua (0.027g/L), además de ser económico, como desventaja de este monómero es la poca resistencia a la radiación ultravioleta. Así como al butil acrilato, que homopolímeros de éste presenta una temperatura de transición vítrea de -54°C, con alta resistencia a la radiación ultravioleta factor importante que aportó al copolímero, con una solubilidad media en agua (0.16g/L). Se realizó el cálculo para que la temperatura de transición vítrea estuviera cercana a los 25 grados centígrados, esta relación a la formulación inicial se presentan en la Tabla 5.2.

Otro de los factores que se llevaron a cabo fue la selección de los tensoactivos de los cuales se escogieron 3, estos fueron SDS, EF-800 y SDBS. El laurilsulfato sódico (SDS) es un tensoactivo aniónico muy utilizado en la industria en la preparación de artículos de limpieza personal. El SDS es una molécula formada de una cadena hidrocarbonada de

12 carbonos, adosada a un grupo sulfato (Ver Figura 23), dándole a la molécula propiedades anfífilas, necesarias para poder ser utilizada como agente emulsificante. Es necesario aclarar que este tensoactivo tiene cierto carácter hidrófilo debido a que el balance hidrófilo-hidrófobo (HLB Hidrofiliclipofilic Balance) es de 40 **(54)**.

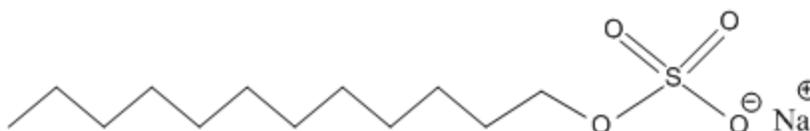


Figura 23. Molécula de dodecilsulfato de sodio (SDS)

El segundo tensoactivo que se utilizó es el **EF-800**, tensoactivo industrial reportado como aniónico, es cual es una mezcla de surfactantes sulfosuccinatos, con una fórmula general según la Figura 22, con una HLB entre 25-30, calculo mediante método de Davis, el cual se recomienda para uso de preparación de látexes, con una alta efectividad a bajas concentraciones y alta tolerancia a monómeros sensibles al agua.

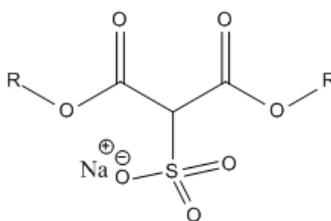


Figura 24. Molécula general de Sulfosuccinatos (EF-800)

El tercer tensoactivo que se utilizó fue el Dodecibenceno sulfato de sodio (**SDBS**), tensoactivo aniónico, el cual se utiliza en diferentes aplicaciones desde la elaboración de detergentes y limpiadores, en procesos de polimerización, hasta ser utilizado como antiestático. Su estructura está compuesta por una cadena hidrocarbonada de 12 carbonos, unida a un benceno, el cual a su vez se encuentra adosada al grupo sulfonato, (ver Figura 25), dando a la molécula propiedades anfífilas, esta molécula cuenta a su vez con un HLB de 11.7 lo cual le confiere propiedades de lograr emulsificar monómeros las cuales cuentan con una solubilidad media en agua **(55)**.

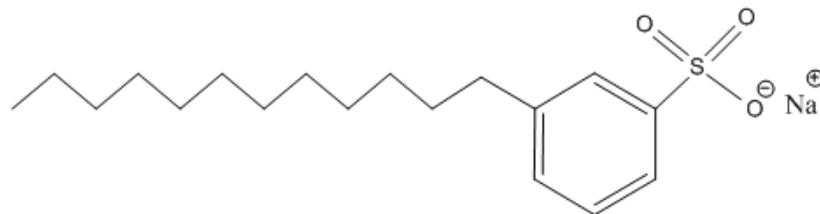


Figura 25. Molécula Dodecil benceno sulfonato de sodio

Se escogieron estos tres tensoactivos debido a los diferentes valores de HLB que tienen debido a la diferencia en la solubilidad o hidrofobicidad que presentan los monómeros, buscando ver las diferencias que se obtienen en la polimerización y buscando dar explicación a estas.

Otros de los factores que se tomaron en cuenta para llevar a cabo la polimerización es el sistema de iniciación que se utilizaría, en este caso se escoge la iniciación mediante un sistema de persulfatos y sales de bisulfito iniciación redox debido a que la diferencia en las energía de activación que tiene, el cual es de 12.0 kcal/mol, mientras que una iniciación térmica mediante etil cetona o peróxido de metilo necesitaría 33.5 Kcal/mol (41), lo cual se traduce en que se debe de aplicar menor cantidad de calor para que se lleve a cabo la polimerización con un sistema redox. En la figura 26, se muestra cómo se lleva a cabo el proceso oxido-reducción y la generación de radicales para llevar a cabo durante la reacción.

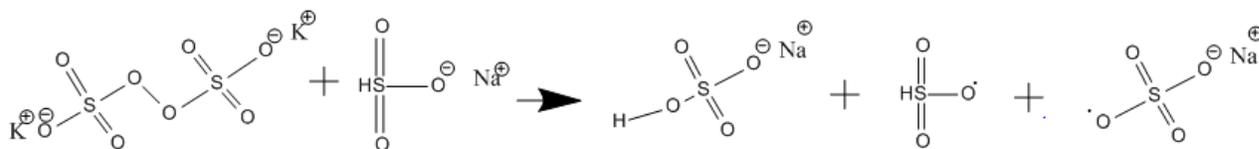


Figura 26. Molécula de iniciador sistema redox Persulfato-Bisulfito

Con este tipo de sistema redox, la iniciación de la polimerización es promovida por la transferencia electrónica mostrada en la figura 26, la cual, debido a la naturaleza iónica de los reactivos, se lleva a cabo en la fase acuosa preferentemente

La ruta que sigue la reacción de iniciación, en primera instancia, se da por medio de la generación de radicales a través de la reacción redox, seguido a esto este radical generado reacciona con una molécula de monómero que se encuentra disuelta en la fase acuosa, el nuevo radical generado es capaz de reaccionar con más moléculas de monómero que se encuentran en la fase continua, la adición continua de unidades de monérica genera que el radical oligomérico se torne insoluble. Enseguida, se presentan 2 opciones para el radical oligomérico: i) ingresar a la micela hinchada de monómero y comenzar la reacción con el monómero que se encuentra dentro de las partículas (Nucleación Micelar) o ii) estas partículas oligoméricas se recubran con tensoactivo y se hinchen de monómero y continúen reaccionando y sigan la propagación de la reacción de polimerización (nucleación homogénea.).

6.3.2 Pruebas de polimerización en emulsión con diferentes tensoactivos

Estas pruebas se tomaron en cuenta los tres tensoactivos mencionados: SDS, SDBS y el EF800, para realizar las copolimerizaciones en iguales condiciones y evaluar la influencia que tienen estos sobre el proceso de polimerización y las características del copolímero final. Debido a que los tensoactivos poseen diferentes propiedades químicas como la concentración crítica micelar, HLB que deriva en la capacidades de emulsionar la mezcla de monómeros, tamaño y número de partículas del látex así como su estabilidad. Como se ha mencionado anteriormente, debido que se emplea un sistema red-ox se espera que la nucleación en la polimerización sea homogénea.

En este conjunto de polimerizaciones se empleó una concentración de tensoactivo del 2 %, con esto se garantiza que sea por encima de la concentración micelar crítica (CMC). Así mismo, en las recetas para la polimerización en emulsión se consideró calcular para un 50% de sólidos con una relación de St-BA 27:24.5 peso/peso, la formulación completa

se presenta en la tabla 5.2. Los datos que se obtuvieron en cuanto a rendimiento y diámetro de partícula, temperatura de transición vítrea y propiedades fisicomecánicas de películas obtenidas de los látex (módulo de Young) se presentan en la tabla 6.5., así como en la figura 27 se presentan la graficas de conversión y Número de partículas, comparada con el tiempo.

Tabla 6.5. Datos de polimerizaciones con diferentes tipos de tensoactivos

Tensoactivo	Conversión final (%)	Diámetro partícula (nm)	Número partículas (part/cm ³)	Temperatura transición vítrea (°C)	Tensión Modulo (MPa)	Elongación máxima (%)
SDS	96.24	84	1.95 x 10 ¹⁵	34.24	Quebradiza	N.D
SDBS	76.24	134	2.99 x 10 ¹⁴	35.63	316.8	81.33
EF800	93.54	104	9.00 x 10 ¹⁴	28.36	Quebradiza	N.D

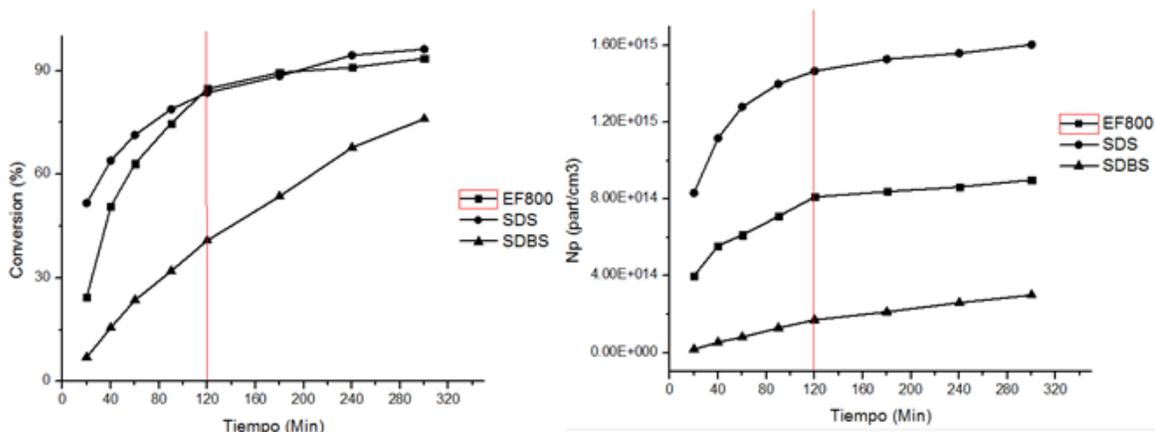


Figura 27. Comparación conversión y Np. vs tiempo EF-800, SDS, SDBS.

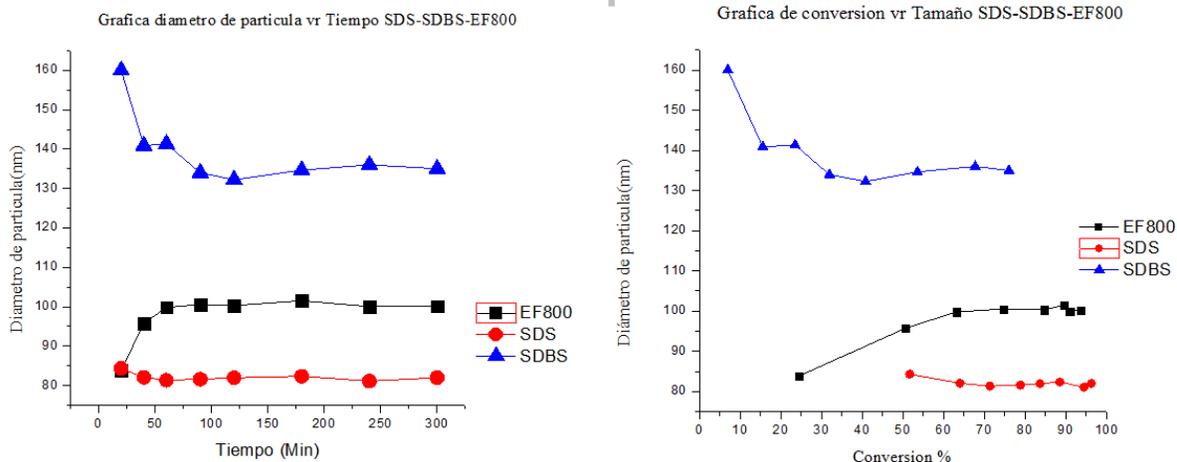


Figura 28. Comparación tiempo y conversión vs diámetro de partícula EF-800, SDS, SDBS

De los datos presentados en la tabla 6.5 y a la figura 27, es evidente que el tensoactivo, que presenta un mayor conversión con un 96.24% y un diámetro de partícula menor 84 nm es con el SDS, comportamiento similar con respecto a la conversión y un diámetro de partícula es el EF-800. Por otro lado, las emulsiones en donde se emplea SDBS la reacción de copolimerización tienen un comportamiento diferente al de las reacciones con SDS o EF800 ya que inicialmente tienen diámetros de partícula mayores y reducen su tamaño con el incremento del rendimiento. Esta diferencia en el comportamiento puede ser entendida como un cambio en el mecanismo de nucleación debido a las estructuras químicas de los tensoactivos empleados (42). En un intento de ofrecer una explicación se puede mencionar que en los tensoactivos SDS y SDBS tiene un HLB de 40 y 23 que le confieren cierto carácter hidrófilo, debido a este carácter se logra que los radicales oligoméricos propagantes obtenidos del monómero disuelto en la fase continua, con cierto carácter hidrófilo, que se generen en la fase acuosa (nucleación homogénea) puedan entrar con mayor facilidad a la micela circundada con tensoactivo con mayor hidrofilia e iniciar la propagación de las cadenas en las partículas. Aunado a esto, el látex obtenido es un estabilizado absorbiendo tensoactivo y monómero, incrementando su conversión y tamaño de partícula.

Para el caso en donde se emplea el tensoactivo SDBS, de mayor carácter hidrófobo, la entrada de radicales propagantes oligoméricos hidrófilos tiene una mayor restricción a

poder entrar a la micela debido a la presencia del grupo dodecil benceno en la interfase de la partícula por lo que la nucleación homogénea es muy probable que se presente haciendo crecer los radicales propagantes hasta que es suficientemente grande como para aumentar su hidrofobia y poder difundirse en la interfase de tensoactivo y entrar a las micelas continuando la reacción de polimerización, como consecuencia a este comportamiento, se observa una menor conversión (Figura 27). Con respecto al comportamiento del diámetro de partícula con respecto al tiempo, se produce una disminución en el diámetro de partícula esto debido a que conforme avanza la polimerización se da un aumento en la generación de partículas con diámetros más pequeños, ocasionando que esta reacción se lleve a cabo de una forma muy lenta debido a la lenta difusión de los radicales a través de la pared de la micela, y así la partícula no puede llegar a crecer, esto también se corrobora en los bajos resultados de conversión obtenidos.

Otra de las características que se observaron y están relacionadas a las propiedades físico-mecánicas de los polímeros, es que en las pruebas llevadas a cabo estos tendieron a ser sumamente quebradizos, la explicación de este comportamiento se da debido a que la temperatura de transición vítrea se presenta el copolímero se encuentra por encima de la temperatura ambiente promedio, en el intervalo de los 28-35 °C.

Con respecto a los gráficos presentados en la Figura 28, donde se comparan los diámetros de partícula, el tiempo de reacción y la conversión, se observa que en el caso de SDS, el diámetro de partícula es constante con respecto a la conversión debido a que en este caso las partículas que se forman, son estabilizadas por este tensoactivo en el medio de reacción. También se observó una generación continua de partículas debido a que en el medio reaccionante es más fácil la estabilización de las partículas, este mismo efecto en la estabilidad de partícula acrilato/estireno fue observado por Zoco y Urbina **(49)**.

Con respecto al EF-800 este tensoactivo (HLB 23), tiene un carácter hidrófobo ligeramente mayor que el SDS y ligamante más hidrófilo que el SDBS por lo que el desempeño se encuentra en un estado intermedio entre estos dos tensoactivos. Así, se obtienen partículas de mayor diámetro y menor número con respecto al SDS, pero en

este caso, el tensoactivo no tiene la misma capacidad de estabilizar nuevas partículas, como en el caso del SDS; por lo cual el número de partículas no tiende a aumentar **(50)**.

Debido a los resultados obtenidos en las reacciones de polimerización con los tensoactivos SDS y el EF800, se decidió continuar con el estudio con estos compuestos en el intento de obtener resinas con características hidrófobas para aplicación de pinturas antigrafiti.

6.3.3 Incorporación del TMI en el copolímero

El TMI es un monómero bifuncional (Figura 29) que combina un doble enlace C=C y un grupo isocianato alifático en la misma molécula, los cuales pueden reaccionar independientemente uno del otro. La presencia de este doble enlace le permite al TMI reaccionar vía copolimerización radicalica con otros monómeros insaturados tales como el metacrilato de metilo, acrilato de butilo, el acrilato de etilo y el estireno. Los polímeros resultantes tienen grupos isocianatos pendientes o colgantes los cuales pueden llevar acabo posteriormente reacciones de entrecruzamiento.

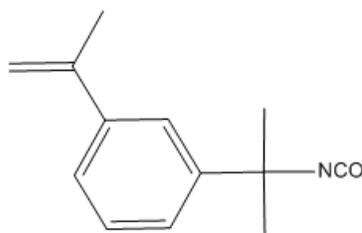


Figura 29. Estructura del 3-Isopropenil- α,α -dimetilbenzilisocianato (TMI)

Formulaciones basadas en TMI se introdujeron por primera vez por Dexter et al **(43)**, a partir de entonces se han reportado diversos sistemas poliméricos funcionalizados con TMI, Mohamed et al **(44)**, llevaron a cabo la copolimerización en masa de TMI-St, TMI-MMA y TMI-BuA. Inaba et al **(45)**, estudiaron mediante polimerización en emulsión y miniemulsión una serie de modelos conformados por St/BuA y utilizando TMI como agente entrecruzante, así como la incorporación de ácido metacrilico MAA. En estos

casos se utilizó en TMI para mejorar la resistencia a agentes químicos, así como también de impartir mayor resistencia a la tensión de las películas. En estos casos se utilizaron un sistema redox como iniciador y una baja temperatura (40°C) para reducir la hidrólisis del TMI durante la polimerización.

La utilización del TMI en la formulación se hizo para ayudar a que se dé una mayor impermeabilidad y dureza en la película, debido al entrecruzamiento que produce este monómero debido a la doble funcionalidad que presenta. Con los dos tensoactivos los cuales se obtuvo un mejor conversión y un menor tamaño de partícula se procedió a la incorporación de un tercer monómero el TMI (3-Isopropenil- α,α -dimetilbenzilisocianato) en un 2% en peso, este monómero tiene la función de dar resistencia a la película mediante el entrecruzamiento del polímero, se hicieron dos formulaciones las cuales se presentan en la Tabla 5.3 en la sección experimental, en la Figura 30 se presentan la variación de la conversión y el número de partículas con respecto al tiempo. En la tabla 6.6 se presentan los datos que se obtuvieron de las polimerizaciones.

Tabla 6.6. Datos de polimerizaciones con tensoactivo EF-800 y SDS, incorporación TMI.

Tensoactivo	Conversión máxima (%)	Tamaño partícula (nm)	Numero partículas (part/cm ³)	Temperatura transición vítrea (°C)	Tensión Modulo (MPA)	Dureza Lápiz
TMI – EF800	95.78	100	9.19 x 10 ¹⁴	31,83	Quebradiza	5B
TMI - SDS	96.98	92.74	1.18 x 10 ¹⁵	34,07	Quebradiza	5B

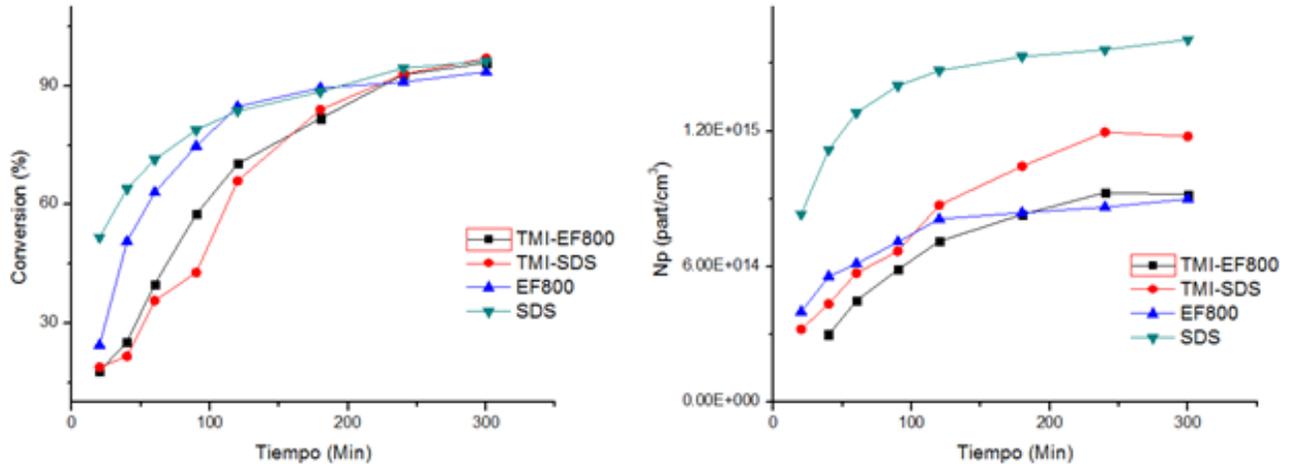


Figura 30. Comparación conversión y Np vs tiempo Muestras con TMI y sin TMI

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6.9, en los cuales se evalúa la incorporación del TMI a la formulación con los 2 tensoactivos el SDS y el EF800. En este caso se realizaron dos pruebas identificadas MI-EF800 y TMI-SDS, es los cuales se incorporó el TMI en un porcentaje del 2% las fórmulas que corresponden aparecen en la tabla 5.3. De las 2 pruebas antes citadas se evaluaron la dureza a lápiz, obteniéndose valores muy bajos debido a que estas tienden a ser quebradizas y con muy pocas propiedad físico mecánica de tensión y elongación, esto se corrobora con la temperatura de transición que se obtiene de ambas pruebas las cuales se encuentra por encima de la temperatura ambiente, en el intervalo de 31-34 grados, lo cual confirma la característica quebradiza que presenta. En la Figura 30 se presenta la comparación de las muestras en las contienen este monómero, utilizando ambos tensoactivos, se observa que en las primeras fases de la polimerización de las muestras que tienen el TMI, identificadas como TMI-EF800 y TMI-SDS se da una disminución en la conversión, ésta menor conversión en la fases iniciales de la polimerización se atribuye a que el TMI tiene una reactividad menor el Butil acrilato (52), debido a que cuando se adiciona el TMI se debe de disminuir la cantidad de los dos monómeros mayoritarios Butil acrilato-estireno, pero conforme avanza la reacción las conversiones de ambas muestras tienden a igualarse, esto debido a que la cantidad de TMI en la formulación es poca, y esta se consumirá más rápido que cualquiera de los otros dos monómeros, debido en que en la etapas finales de la copolimerización estas tienden a igualarse, no teniendo una efecto

sobre la conversión final. Otra de las gráficas que se llevaron a cabo es la comparación entre el número de partículas (N_p) vs tiempo, la cual se muestra en la figura 30, en donde se observa que las muestras que contienen el monómero TMI en su formulación, identificadas como TMI-SDS y TMI-EF800 comparadas con las que no lo tienen (identificadas como SDS y EF800) se observa que existe una disminución en el número de partículas, en forma general cuando se utiliza el TMI, pero se puede apreciar de mayor forma cuando se utiliza el tensoactivo el SDS, dando para este un aumento mayor en el diámetro de partícula.

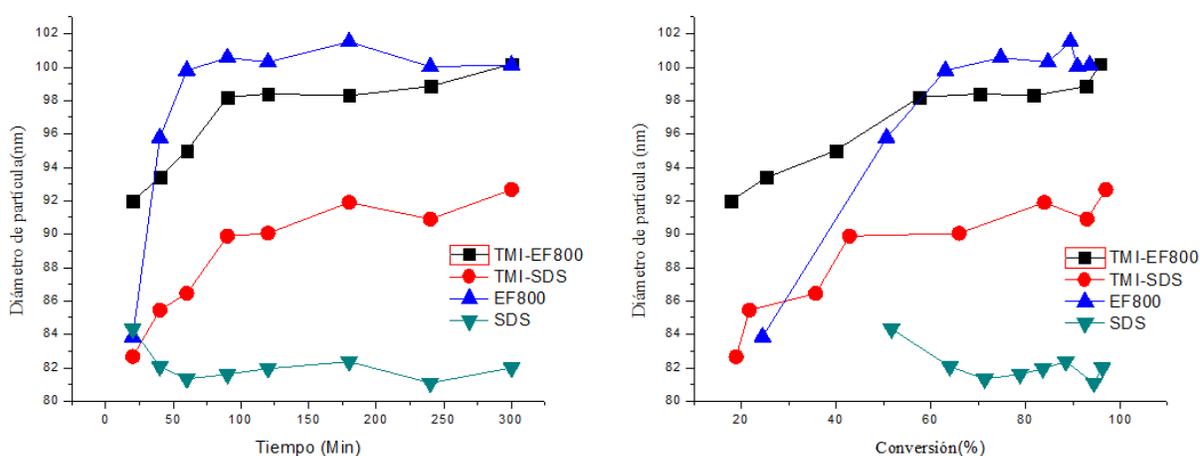


Figura 31. Comparación conversión y tiempo vs tamaño de partícula Muestras con TMI y sin TMI

En la Figura 31 se compara la variación del tamaño de partícula con respecto a la conversión y con respecto al tiempo, en este caso se observa que el diámetro de partícula, conforme avanza la polimerización tiende a aumentar cuando se utiliza el TMI (comparadas a cuando no se utiliza este monómero), se puede suponer que es más difícil la estabilización de nuevas partículas dándose en mayoritariamente solo el crecimiento de las partículas que ya se encuentran en el medio. La segunda observación que se puede obtener de esta grafica es con respecto a la diferencia que se da entre los diámetros de partícula cuando se utilizan diferentes tensoactivos utilizando TMI en la formulación, donde el diámetro de partícula es menor cuando se utiliza el SDS el tamaño de partícula en todas las conversiones y en todos los tiempos.

6.3.4 Variación de la relación de monómeros (estireno- acrilato)

Debido a la característica quebradiza que presentó la película se realizaron variaciones de las proporciones que se encuentra en cuanto al Butil acrilato- estireno, para variar la temperatura de transición vítrea del copolímero. Para las pruebas se utilizó en todos los casos el SDS como tensoactivo, estos cambios en la formulación se hacen para dar mejor característica física de resistencia a la película, así como una mayor flexibilidad. Los datos de las formulaciones se encuentran en la Tabla 5.3 en la sección experimental y en la Tabla 6.7 se presentan datos obtenidos de estas pruebas.

Tabla 6.7 Datos de polimerizaciones variando la relación de Estireno y Butil acrilato

Identificación	Relación Estireno/ BuA Peso/ Peso	Conversión máxima (%)	Tamaño partícula (nm)	Numero de partículas (part/cm ³)	Temp. transición vítrea (°C)	Tensión Modulo (MPa)	Deformación máxima (%)	Dureza Lápiz
M-24.5/24	24.5/24	95.81	69.33	6.39 x 10 ¹⁵	29.35	203.9	45.05	3B
M-23.5/24.5	23.5/24.5	95.56	72.07	4.68 x 10 ¹⁵	27.44	85.63	48.85	4B
M- 22.5/25	22.5/25	91.10	76.22	3.99 x 10 ¹⁵	18.95	55.3	84.22	4B

De las pruebas indicadas en la Tabla 6.7, se prepararon películas y se tomaron fotos en el estereomicroscopio Lecica Modelo LC, con un lente de 20 X obteniéndose las siguientes imágenes:

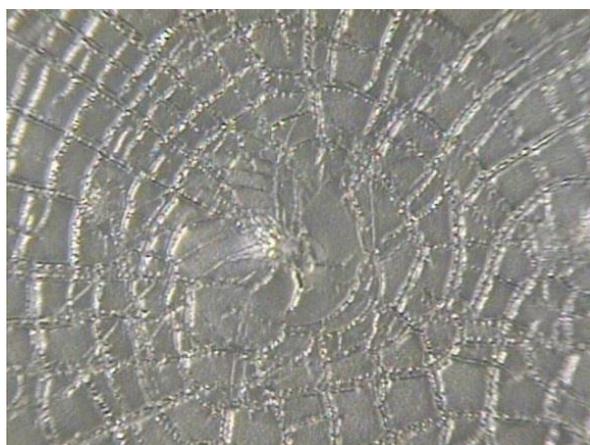


Figura 32. Película muestra M-24.5/24. Aumento 20X



Figura 33. Película muestra M- 22.5/25. Aumento 20X



Figura 34. Película muestra M-23.5/24.5. Aumento 20X

En los datos de las reacciones anteriores, se puede observar que se obtiene un mayor diámetro de partícula en la *M-22.5/25*, esto se debe a que esta muestra tiene un mayor porcentaje de butil acrilato en la formulación, este monómero tiende a emigrar hacia la superficie de la micela sustituyendo hasta cierta parte el tensoactivo, debido a la alta polaridad que presenta el grupo éster del acrilato, por lo cual la partícula con mayor porcentaje de este monómero tienden a ser más inestable, por lo cual es más difícil la generación de nuevas partículas, solo se da el crecimiento de las partículas ya generadas con lo que el diámetro de las partículas tiende a aumentar. En lo que respecta a los datos de tensión, las muestra que presenta mayor resistencia a la tensión es la

24.5/24, la cual presenta el porcentaje mayor de estireno, mientras que la muestra que presenta la menor fuerza de tensión es la 22.5/25, la cual tiene un mayor porcentaje de butil acrilato, esto debido a que las muestra que presentan un mayor porcentaje del estireno, tienden a tener una mayor propiedad de tensión o rigidez debido a que el estireno tiene una temperatura de transición vítrea mayor.

Los datos de la temperatura de transición vítrea obtenidos son correlativos en cuanto a deformación de las diferentes pruebas realizadas, debido a que la muestra *M-24.5/24*, donde existe una mayor cantidad de estireno, presenta una mayor temperatura de transición vítrea, así como una menor deformación, esto se confirma con la muestra 22.5/25 la cual tiene una mayor porcentaje de Butil acrilato así como una mayor deformación.

Otros de los datos obtenidos de estas pruebas son las fotos tomadas en el estereomicroscopio, en las figuras 32, 33 y 34 se observan las respectivas imágenes de las 3 muestras, de estas las pruebas que presenta la mejor imagen es la identificada como *M-22.5/25*, debido a que esta no presenta ningún tipo de craquelamiento, así como tampoco presencia de grumos, esto se explicaría debido a que la muestra tiene un mayor porcentaje de Butil acrilato, lo cual ocasiona que tenga una menor temperatura de transición vítrea.

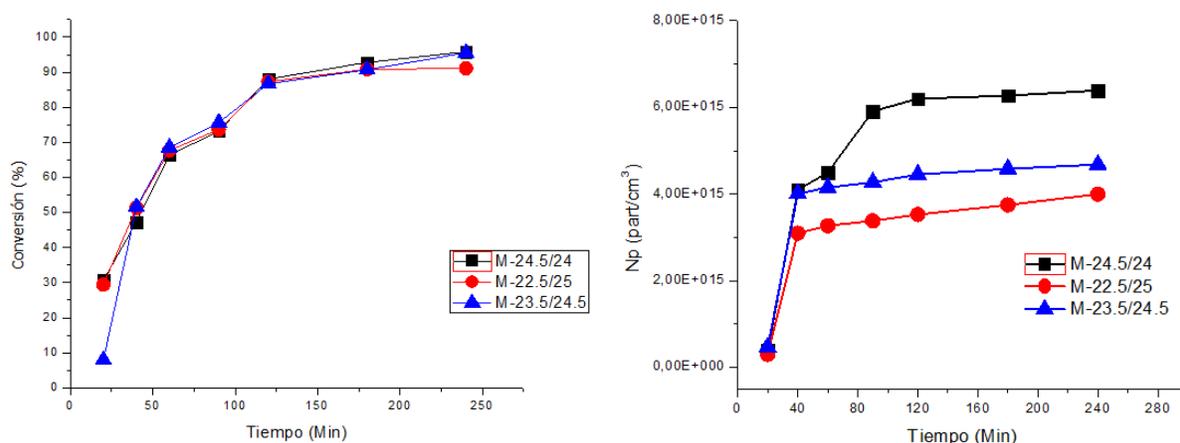


Figura 35. Comparación conversión y N_p vs tiempo. Variación de composición de monómeros.

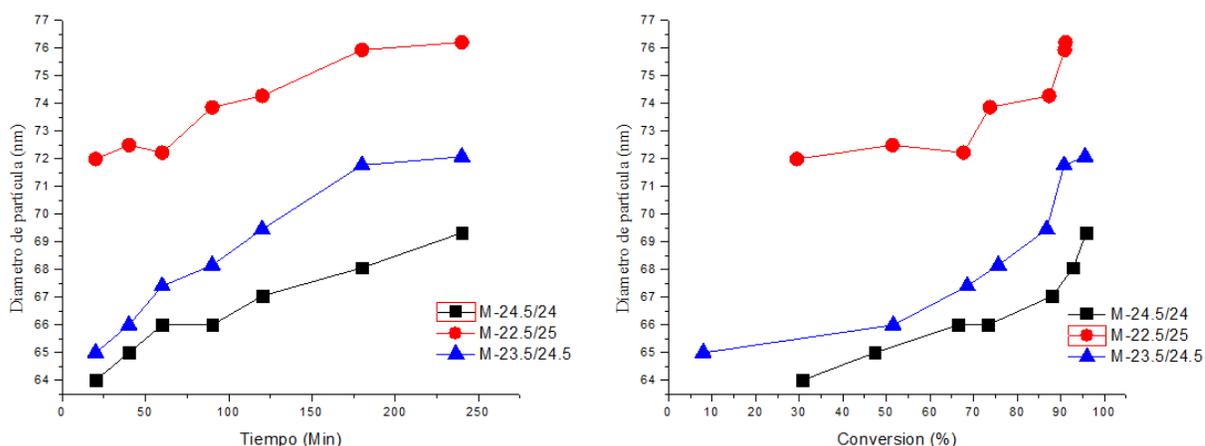


Figura 36. Comparación conversión y tiempo vs tamaño. Variación de composición de monómeros.

En las gráficas de la Figura 35 se presenta la variación de la conversión y del número de partículas en el tiempo; se puede observar que no existe una diferencia notable en la conversión estos debido a que la diferencia entre las proporciones de los monómeros en las diferentes formulas es minima, por la cual no tiene a variar la reactividad, de igual manera podemos notar que la mayor conversión se da antes de los 120 minutos debido a que antes este tiempo es cuando se lleva a cabo la adición del iniciador de polimerización. Otra de las características que se observaron en esta figura es la grafica donde se observa el cambio en el numero de partículas en el tiempo, donde se observa que la muestra con menor número de partículas es la identificada como M-22.5/25, esto debido a que tiene un mayor porcentaje de Butil Acrilato este monómero tiende a volver más inestables las partículas debido a que con su carácter polar tiende a migrar hacia la superficie de la partícula sustituyendo al tensoactivo, por lo cual tiende a disminuir el número de partículas; en caso contrario se observa la muestra identificada como M-24.5/24, donde en este caso disminuye la cantidad de butil acrilato y se observa un aumento en el número de partículas, esto debido a una disminución en el diámetro de partícula debido a una mayor estabilidad de esas partículas.

En Figura 36 se presenta la gráfica de tamaño de partícula comparado con el tiempo y comparado con la conversión, en esta se puede observar como la partícula con mayor diámetro es aquella identificada como M 22.5/25, la cuál es la partícula con el mayor

porcentaje del butil acrilato, este debido a la desestabilización de la misma debido a la migración del monómero butil acrilato y sustitución del tensoactivo en la superficie de la partícula, caso contrario la partícula con el menor porcentaje del butil acrilato, donde se da una menor diámetro de partícula, debido a que con este se logra una mayor estabilización de la partícula.

6.3.5 Incorporación del TMSS en la reacción de copolimerización

De los resultados obtenidos de las 3 pruebas, que se encuentran en la Tabla 6.10, se escoge la formulación de la muestra *M-23.5/24.5*, para seguir con la siguiente etapa de la investigación la cual consistió en la incorporación del TMSS en la formulación del látex. La incorporación del TMSS en la formulación se lleva a cabo para lograr un efecto de hidrofobicidad en la película del polímero, y con esto lograr la característica repelente necesaria del recubrimiento. En este paso se procede a utilizar 3 porcentajes diferentes de TMSS en la formulaciones, en cada caso se disminuyó la concentración de Estireno que hay en la formulación debido a que este presenta similitud con el estireno en cuanto a estructura. Los datos de las formulaciones que se llevaron a cabo se encuentran en la Tabla 5.4 (parte experimental), en la Tabla 6.8 se presentan los datos obtenidos de dichas pruebas, además se incluye los datos de la *M-23.5/24.5*, dato de referencia del látex cuando éste se obtiene sin el TMSS. Además en la Figura 37 se presenta el grafico de cambio de conversión y del número de partículas contra el tiempo.

Tabla 6.8. Datos de polimerizaciones incorporando el TMSS en la formulación.

Muestra	Conversión máxima (%)	Tamaño partícula (nm)	Numero partículas (Np)	Temperatura transición vítrea (°C)	Tensión Modulo (MPa)	<i>Deformación máxima (%)</i>
M-23.5/24.5	95.56	53.08	6.39×10^{15}	18.96	85.63	<i>84.22</i>
TMSS-2.5	87.22	75.02	1.99×10^{15}	19.41	102.9	<i>58.52</i>
TMSS-5.0	76.08	92.34	1.07×10^{15}	20.52	25.31	<i>42.80</i>
TMSS-7.5	55.14	108.1	4.21×10^{14}	24.92	8.67	<i>17.21</i>

Tabla 6.9. Datos de mediciones de polimerizaciones incorporando el TMSS en la formulación.

*Dp= Diámetro de partícula, parámetro para la medición de la estabilidad es el tamaño de partícula (nm)

Muestra	Dureza Lápiz	Angulo contacto (grados)	Fuera de fase %	Estabilidad del latex Dp* (nm)	Aumento D p $\frac{D\Delta}{D_0} * 100$ (%)
M-23.5/24.5	4B	50	0	82.91	23.28
TMSS-2.5	4B	65	1.50	104.89	41.27
TMSS-5.0	4B	67	3.89	120.55	49.79
TMSS-7.5	5B	70	5.92	153.35	51.15

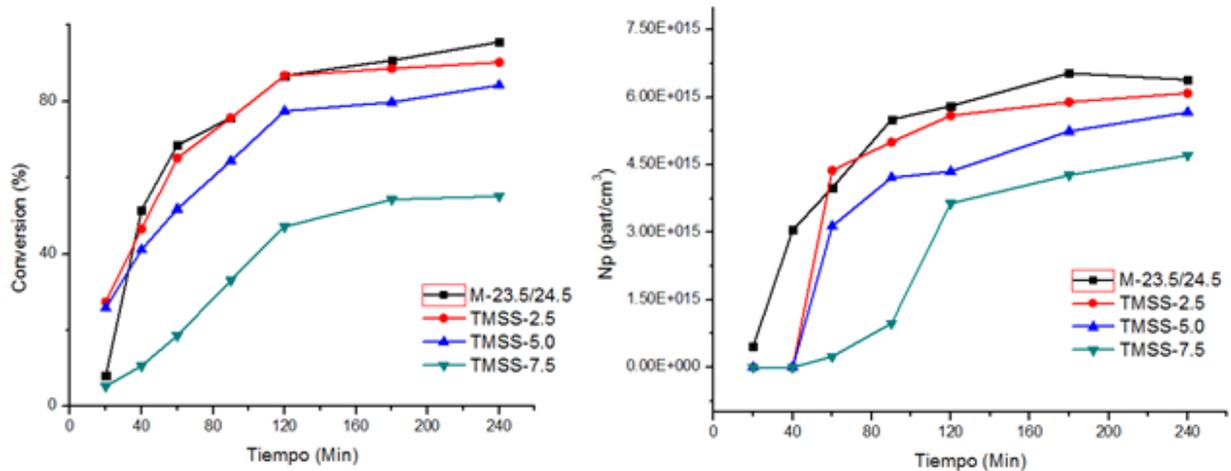


Figura 37. Comparación de conversión y Np vs tiempo, incorporación del TMSS

Con respecto a la figura 37, se puede observar que sigue la tendencia de incremento en conversión que durante el tiempo de adición de iniciador, esto debido tanto a la generación nuevas partículas, así como el aumento en el diámetro de partícula lo cual se obtiene de la propagación de las cadenas dentro de las partículas; seguido a este tiempo de adición de iniciador este incremento en la conversión tiende a ser más lento lo cual se observa como una “estabilización” en la pendiente de la grafica de conversión en el tiempo. Otras de las observaciones que se hacen notar es que conforme aumenta la cantidad de monómero sililado, se da una mayor inhibición de la conversión del látex característica ya ha sido reportado por autores tales como por Hamid et al (37), esto debido a que el monómero sililado tiene una alta repelencia al agua por lo cual se da una disminución en la generación de nuevas partículas debido que la estabilización de estas es más difícil ocasionando con esto una disminución en la conversión. Otro de los

factores que se ven afectados cuando se aumenta el porcentaje del compuesto sililado, es el número de partículas debido a que por esta misma dificultad de estabilización no se producen nuevas partículas disminuyendo el número de partícula, solo se produce una aumento en el diámetro de las partículas ya presentes, esto a causa del crecimiento de las cadenas al interior de este.

Una de las observaciones importantes que se obtuvieron de este grupo de pruebas donde se incorporó el TMSS, en la formulación del látex es el correspondiente a la columna identificada con fuera de fase en la Tabla 6.9, en esta columna se presenta el porcentual del material que se encuentra fuera de fase, que se obtuvo ya sea en la paredes del reactor o en la propela después de haber llevado a cabo el proceso de polimerización. En esta columna se observa que conforme se aumenta el porcentaje del compuesto siliconado, aumenta el porcentaje de material fuera de fase o coágulos este efecto debido al aumento en el diámetro de partícula, lo cual causa que estas lleguen al punto de volverse inestables, precipitando en el medio por cual se produce una coagulación masiva de partículas, generando que precipiten y salgan de fase.

Otras de las observaciones obtenidas de estas pruebas es la perdida de características de tensión, así como también de deformación máxima en la película, dicha disminución de características han sido reportadas por otros autores tal como Do Young et al (46), donde se hace mención que cuando en un látex se aumenta la cantidad de compuesto sililado se produce la disminución de las características fisicomecánicas de la película de recubrimiento. Otros de los efectos vistos a una mayor incorporación del compuesto sililado es en el ángulo de contacto, donde se determina que conforme se da un aumento en la incorporación del sililado se da aumento en el ángulo de contacto, logrando alcanza un máximo, en la muestra que tiene una concentración 7.5% del TMSS, de 70 grados.

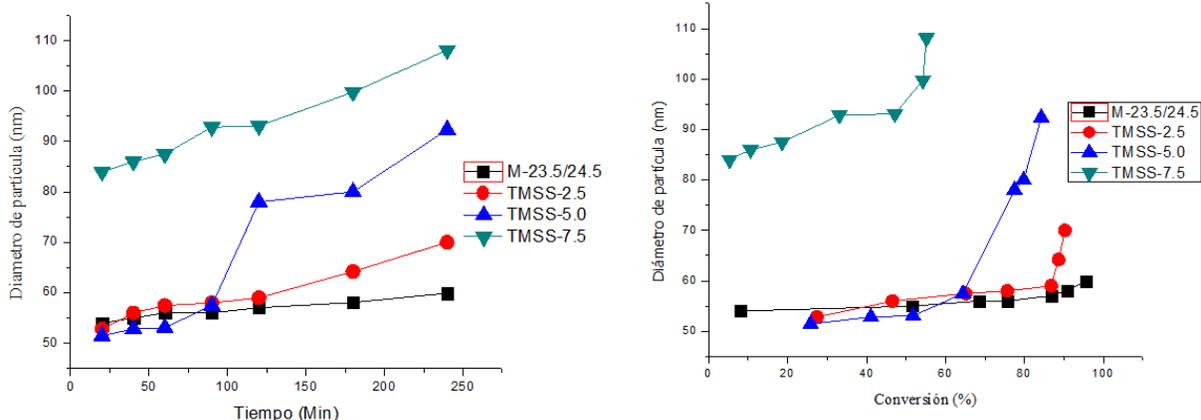


Figura 38. Comparación de conversión y tiempo vs Tamaño de partícula. Incorporación de Compuesto TMSS.

En la Figura 38, se presenta la gráfica de la variación del tamaño de partícula comparado con la conversión y comparado con el tiempo. Es la grafica donde se compara el diámetro de partícula en el tiempo se puede observar que estos tienden a crecer conforme avanza la polimerización, esto debido a la propagación que se da al interior de las partículas, esto en contraparte del numero de partículas el cual se ve disminuido. Otra de los observaciones que se obtienen de esta grafica corresponden al diámetro de partícula medido en los diferentes tiempo de la polimerización, donde se observa que conforme se aumenta el porcentaje del compuesto sililado en el látex se da un aumento en la diámetro de partícula, lo cual se explica debido a que la dificultad de producir nuevas conforme existe más compuesto sililado en el medio, ocasiona solo el crecimiento de las partículas ya generadas y no la generación y estabilización de nuevas partículas.

Debido a la generación de material fuera de fase observado en los diferentes látex, se procedió a analizar una de las muestras que presentaban el material fuera de fase para determinar la composición y buscar una solución al problema. Se llevó a cabo análisis de ^1H RMN tanto del material fuera de fase, así como el que encuentra en fase en las pruebas, esto para conocer la composición de los materiales, los espectros ^1H RMN de ambos partes se encuentran en la figura 39 y 40.

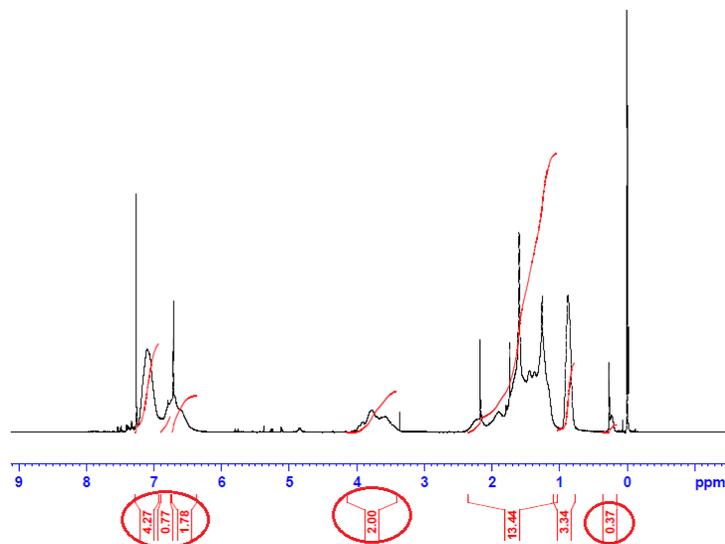


Figura 39. Espectro de Resonancia de Protón, Parte en fase. ^1H RMN 500, Solvente CDCl_3

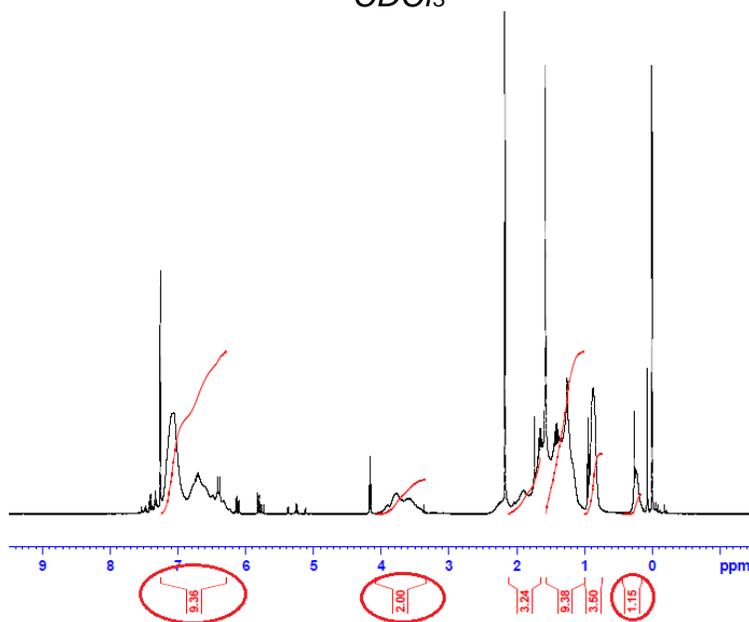


Figura 40. Espectro de Resonancia de Protón, Parte fuera de fase. ^1H RMN 500, Solvente CDCl_3

De los espectros de la figura 39 y 40, se tomó el área que se encuentra entre 3-4 ppm esta área corresponde a dos hidrógenos que se encuentran unidos al carbono que se encuentra junto al oxígeno del grupo ester en el copolímero que corresponde a dos hidrógenos del Butil acrilato. También se calculó el área que se encuentra entre 0.3-0.2 ppm, esta corresponde a 9 hidrógenos metílicos que se encuentran unidos al silicio en el TMS y se realizó la correlación respectiva para conocer cuál es el área que

corresponde a cada hidrógeno. También se toma el área que se encuentra cercana a las 6.5-7.5 ppm, esta área corresponde a los 9 hidrógenos aromáticos, de los cuales 4 están presentes en el anillo aromáticos del TMSS y a 5 hidrógenos presenten en el anillo aromático del estireno, para conocer esta área se correspondiente al Estireno se debe de hacer una relación entre los hidrógenos metílicos de TMSS y los hidrógenos aromáticos , esta relación se debe de restar al área tota y el sobrante corresponde a los 5 hidrógenos aromáticos de estireno en la Tabla 6.10 se presentan los resultados obtenidos de los espectros anteriores.

Tabla 6.10 Datos de cálculo de co-monómero en copolímero parte en fase

Reacción	Estireno		TMSS		Butil acrilato	
	Fracción Molar	% peso	Fracción Molar	% peso	Fracción Molar	% peso
TMSS-5.0	0.65	59.95	0.0071	1.10	0.343	38.95
Formula		16.60		0.77		7.57

Tabla 6.11. Datos de cálculo de co-monómero en copolímero parte fuera de fase

Reacción	Estireno		TMSS		Butil acrilato	
	Fracción Molar	% peso	Fracción Molar	% peso	Fracción Molar	% peso
TMSS-5.0	0.0849	6.9	0.044	6.04	0.871	87.06
Formula		1.90		4.22		16.96
Total		18.50		4.99		24.49

De los datos de la tablas 6.10 y 6.11 podemos determinar que la parte que se encuentra fuera de fase, tiene un alto porcentaje de Butil acrilato, siendo este un 16.96% de un 24.5% que lleva en total la formula. También este material fuera de fase cuenta con un alto porcentaje de TMSS siendo un 4.22 % de un total de 5% presente en la fórmula, ambos cálculos sobre la base de 100. La explicación de que la parte que se encuentra fuera de fase se puede dar desde dos puntos de vista, en una primera se puede explicar debido a que la reactividad de estos dos monómeros es mayor que el estireno por lo cual la partícula que tiende a crecer debido a la propagación este compuesta mayoritariamente de estos dos monómeros, por lo que cuando esta partícula que se ha precipitado y forma el coágulo, tiende a ser mayoritariamente de estos monómeros. Esta

misma composición mayoritariamente de butil acrilato, puede explicar la inestabilidad de la partícula, debido a que la partícula que tiene un alto porcentaje de butil acrilato, este tiende a orientar el grupo ester hacia la superficie de la partícula sustituyendo el tensoactivo, lo cual desestabiliza la partícula y ocasiona que se den coágulos en el látex. Debido a los resultados anteriores se procedió a la realizar prueba de tensoactivos para mejorar la estabilidad de la emulsión.

6.3.6. Utilización de mezcla de tensoactivos: mejorar estabilidad de emulsión.

Debido a la hidrofobicidad del TMSS y que esto puede causar inestabilidad en el sistema reaccionante y posterior separación de las fases, se procedió a la búsqueda de diferentes tensoactivos que pueden ayudar a lograr compatibilizar el monómero Hidrofóbico TMSS en el sistema de emulsión. Inicialmente se realizaron cuatro pruebas con 4 diferentes tensoactivos, los cuales fueron el SDS, SDBS, EF800 y el Aerosol AOT, estos se probaron en una mezcla con los monómeros y el agua, según la fórmula que contiene un 5% de TMSS (TMSS-5.0). La Figura 41 muestra la estabilidad de la mezcla de monómeros con los diferentes tensoactivos después de 1 semana es reposo.



Figura 41. Pruebas estabilidad de emulsión. De izquierda a derecha: AOT, SDBS, SDS y EF-800.

El Aerosol OT, es un tensoactivo aniónico, en cual su nombre es el bis (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio, este tiene características anfífilicas y tiene usos tanto en la

industria química como bioquímica. Este tiene una alta tendencia a la hidrofilia la cual se presenta debido a dos cadenas largas unidas (cola) unidas a una cabeza hidrofílica pequeña (ver Figura 42), tiene un peso molecular de 444.56 g/mol y una fórmula condensada formada por 54.03% C, 8.39% H, 5.17% Na, 25.19% O y 21% S, con una muy pobre solubilidad en agua (15g/L) y totalmente soluble en solventes orgánicos con una HLB muy bajo = 4 **(47)**.

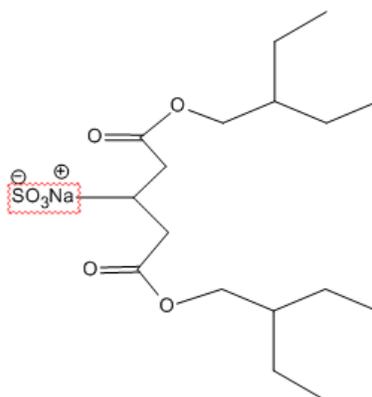


Figura 42. Estructura del tensoactivo AOT.

De la Figura 41 se determina que los tensoactivos que logran una mejor emulsificación son el SDS, SDBS y el AOT, debido que cuando se lleva a cabo la mezcla de los monómeros, agua y tensoactivo, esto son los que logran mantener por mayor tiempo la emulsión, sin separación de las fases por lo que procede a realizar mezclas de estos tensoactivos SDBS/AOT y SDS/AOT, para ver si existe un mayor efecto sinérgico en la capacidad de emulsificar el sistema de monómeros y agua en diferentes proporciones de los tensoactivos, encontrándose que la relación 2:1 entre el SDS/AOT, y el SDBS/AOT, es la relación que tiene un mejor efecto, ver figura 43 donde se muestran estas pruebas llevadas a cabo.



Figura 43. Pruebas estabilidad de emulsión. De izquierda a derecha: SDS/AOT, SDBS/AOT.

De las pruebas que se presentan en la Figura 43, llevadas a cabo con la mezcla de tensoactivos y después de una semana de reposo, se determinó que la emulsión que presenta una mayor estabilidad, es la preparada con mezcla del 2% de SDS/AOT en una relación 2:1.

Con esta relación de tensoactivo se procedió a realizar seis pruebas, una de estas con un 2.0% de TMI (SA-2.0) y la otra prueba sin el TMI (SA-0.0), ambas muestras se hicieron con la mezcla de tensoactivos, seguido a esto se realizaron adicionando 4 porcentajes diferentes de TMSS; en la Tabla 6.12 se presentan los datos obtenidos de estas pruebas, además en la Figura 44 se presentan las gráficas de conversión y número de partículas comparadas con el tiempo.

6.3.7 Utilización de una mezcla de tensoactivos e incorporación del TMSS

La incorporación de un segundo tensoactivo, cuando se utiliza el monómero Sililado en el sistema de emulsión, se hizo para aumentar la compatibilidad de los monómeros o fase dispersa con fase continua, esto en búsqueda de aumentar la estabilidad del medio, y de esta manera eliminar la parte que se encuentra fuera de fase en el sistema.

Con estos datos obtenidos tanto de las pruebas llevadas a cabo en las Tablas 6.12, 6.13 y de las pruebas llevadas a cabo en la sección 6.3.6 de los tensoactivos se procedió a realizar pruebas con 4 diferentes porcentajes del monómero TMSS, con la mezcla de tensoactivos indicados. En la Tabla 6.14 se presentan los resultados obtenidos, así como en la Figura 4 se muestra la relación entre conversión y Número de partículas comparado con el tiempo.

Tabla 6.12. Datos de polimerizaciones incorporando el TMSS y cambio de tensoactivos.

Muestra	Conversión máxima (%)	Diámetro partícula (nm)	Numero partículas (Part/cm ³)	Temperatura transición vítrea (°C)	Tensión Modulo (MPa)
SA-2.0	95.55	118.4	5.56 x 10 ¹⁴	23,00	79.19
SA-0.0	90.91	90.11	2.31 x 10 ¹⁵	23.33	88.84
TSA-2.5	94.41	64.84	3.34 x 10 ¹⁵	24.71	81.88
TSA-5.0	90.39	79.29	1.75 x 10 ¹⁵	25.71	63.11
TSA-7.5	85.41	84.67	1.36 x 10 ¹⁵	27.97	48.11
TSA-12.0	77.97	119.9	4.37 X 10 ¹⁴	34.04	17.21

Tabla 6.13. Resultados de pruebas y caracterizaciones de polimerizaciones incorporando el TMSS y cambio de tensoactivos.

Muestra	Deformación máxima (%)	Dureza Lápiz	Angulo contacto (grados)	Estabilidad de la emulsión TM*	Aumento Dp $D\Delta/D_0*100$ (%)
SA-2.0	70.15	4B	53	137.45	24.95
SA-0.0	88.94	4B	40	114.5	27.06
TSA-2.5	51.78	4B	65	90.11	28.36
TSA-5.0	39.46	4B	68	106.45	40.50
TSA-7.5	35.79	4B	70	117.09	43.47
TSA-12.0	19.09	3B	75	145.78	47.09

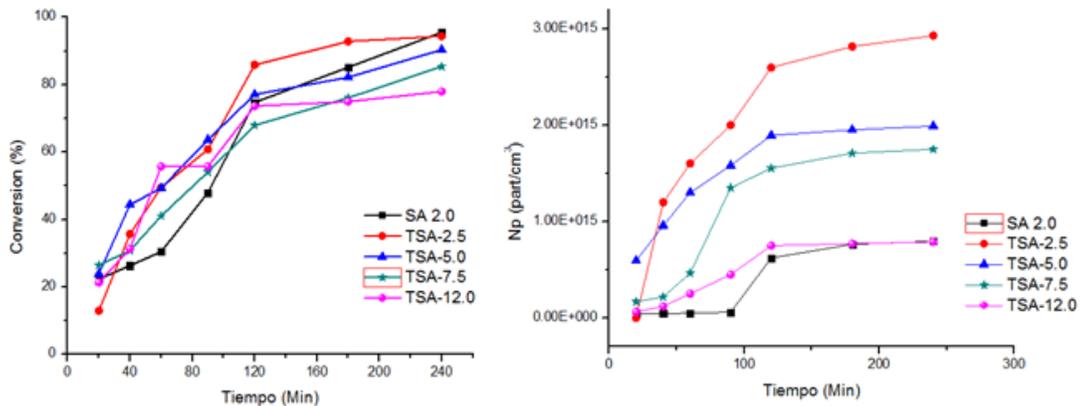


Figura 44. Comparación de conversión y N_p vs tiempo utilizando mezcla de tensoactivos, TMSS y TMI

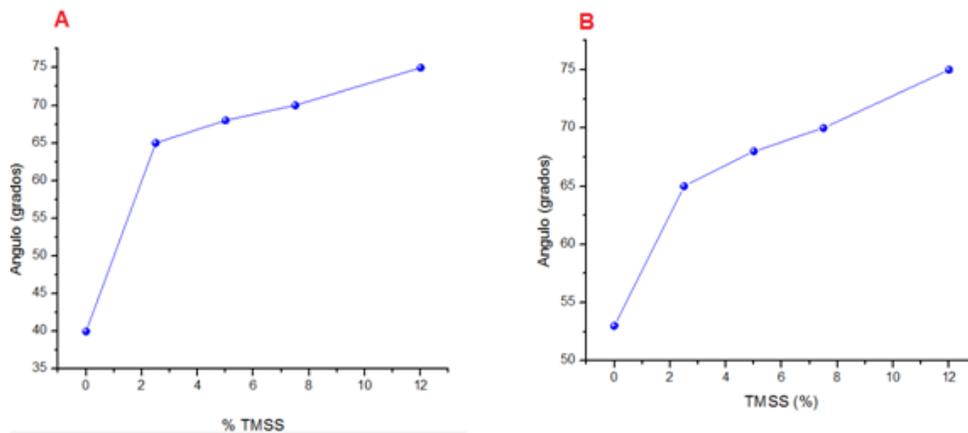


Figura 45. Graficas ángulo de contacto vs % TMSS: **A**=Muestra % TMSS sin TMI, **B**=Muestra % TMSS con TMI

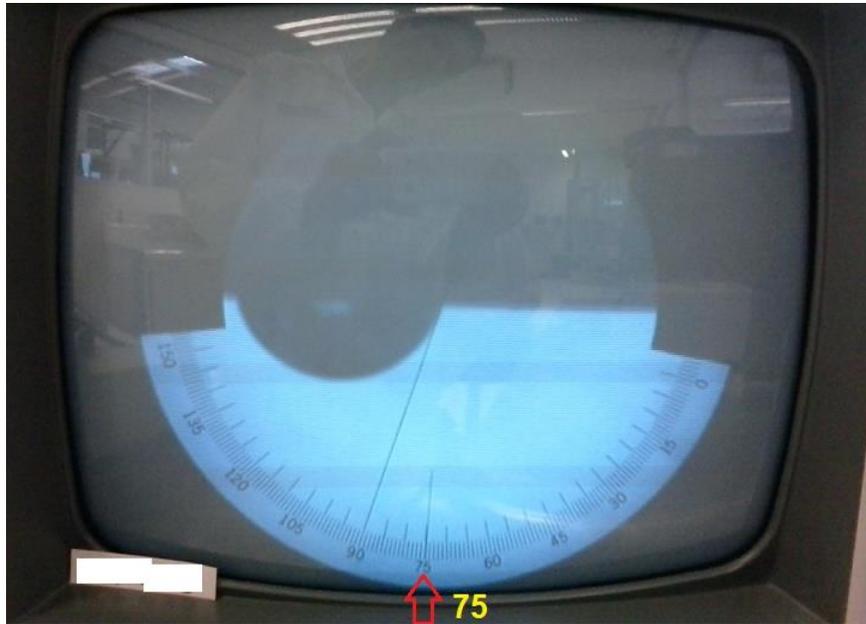


Figura 46. Imagen de ángulo de contacto muestra TSA-12.0

En la Tabla 6.13, se presentan los datos obtenidos de las pruebas cuando se adiciona el TMSS, utilizando la mezcla de tensoactivos, en estas pruebas llevadas a cabo se sigue manifestando en mismo efecto de la disminución de la conversión conforme se aumenta la cantidad de compuesto sililado, esto debido a la dificultad que se produce para la estabilización de nuevas partículas, aun así la conversión comparadas con las pruebas en las cuales no se utiliza la mezcla de tensoactivos, en los mismos porcentajes del TMSS que se encuentran en la Tabla 6.8, se da una mayor conversión en estas pruebas. Otra de las observaciones muy importantes de las pruebas llevadas a cabo corresponde a la eliminación del material fuera de fase, esto se debe a que la mezcla de tensoactivos ayuda a que se dé una mayor compatibilización y estabilización de las partículas en el medio, por lo cual se elimina la formación de coagulos de las partículas, así como una mayor estabilización de las nuevas partículas que se están formando, logrando así una mayor conversión del látex.

Con respecto al diámetro de partícula, si se compara la muestra que tiene la mezcla de tensoactivos con TMI, con respecto a la muestra que no tiene TMI, se observa que esta última presentó un menor diámetro de partículas, esto se produce debido a que el TMI tiene una carácter polar, además tiende a ser muy reactivo lo cual produce que la

partícula que contiene este monómero, con la mezcla de tensoactivos utilizados, tiene tendencia a ser inestable por lo que se dificulta la generación de nuevas partículas de tamaños pequeños por lo que solo se da el crecimiento de las partículas ya generadas, esto ocasiona que el promedio del diámetro de las partículas se vea desplazado a diámetros mayores. Cuando se realiza la comparación del diámetro de las partículas que contiene TMI, con respecto a las partículas que tienen TMI y el TMSS, en las cuales estas últimas tienen la mezcla de tensoactivos SDS/AOT se puede observar que el tamaño de las partículas tiende a ser menor cuando se tiene esta combinación, debido que produce una mayor estabilización de las partículas en el medio, logrando así que estas sean más, así como que exista mayor cantidad de partículas por unidad de área. Otra de las observaciones que se pueden apreciar es en el aumento en el diámetro de partícula, conforme tiende a aumentar el porcentaje del TMSS en la formulación, esto debido a que el carácter hidrófobo de la partícula tiende a aumentar, por lo que tiende a disminuir la estabilidad de las partículas en el medio, lo que ocasiona que el diámetro de las partículas sea mayor, y por consiguiente el número de partículas por unidad de área sea menor. Otros de los efectos que se producen cuando se da un aumento en el % TMSS se da en los ángulos de contacto, ya que conforme se incrementa el porcentaje del compuesto sililado se da un aumento en el ángulo de contacto que entre el agua y el recubrimiento. En la *Figura 45* se presentan las gráficas donde se muestra el cambio que se da en el ángulo de contacto con respecto al % de TMSS en la formulación, en este caso la *gráfica A*, se compara con la muestra inicial que no tiene TMI en su formulación (SA-0.0), y se observa un cambio de 25 grados en el ángulo de contacto con respecto a la muestra que tiene el porcentaje menor de TMSS, y de 35 grados con respecto a la muestra que tiene el porcentaje mayor de TMSS. En la *gráfica B*, la muestra inicial se compara con una muestra con TMI sin TMSS (SA-2.0) con respecto a las muestras con TMI con TMSS en diferentes porcentajes en la formulación, en estas se obtiene una diferencia en el ángulo de contacto de 12 grados con respecto a la muestra que presenta el menor de TMSS (2.5%), y de 22 grados con respecto a la muestra que tiene el porcentaje mayor de TMSS. En la *Figura 46* se observa la medición del ángulo de contacto para la muestra con el porcentaje mayor de TMSS (12%) donde se indica con la flecha punteada de 75 grados.

Se observa en la Figura 44 las gráficas de comparación de conversión y N_p vs tiempo, se presenta que la mayor conversión se da cuando se lleva a cabo la adición del iniciador de polimerización. Otra de las observaciones importantes se da en la disminución de la conversión conforme aumenta el porcentaje de TMSS, esto debido que conforme se aumenta la cantidad de sililado en la formulación esta dificulta la estabilización de las nuevas partículas generadas o inhibe la generación de radicales oligoméricos por lo cual se da una disminución en el conversión del látex. Aún así, si comparamos las conversiones con respecto a los datos reportados en la Figura 35 en los mismos porcentajes de TMSS, vemos que la conversión cuando se utiliza la mezcla de tensoactivos es mayor en todos los porcentajes. En esta misma figura se observa la gráfica de numero de partículas (N_p) vs tiempo de polimerización, donde de igual forma podemos ver que cuando finaliza del proceso de adición del iniciador de polimerización, se nota una disminución en la generación de nuevas partículas. También se da un efecto de la disminución en el número de partículas, conforme se aumenta la cantidad de TMSS en la formulación esto debido principalmente al aumento en el diámetro de las partículas en el látex, este mayor diámetro conforme aumenta el porcentaje del TMSS, es debido a que a un mayor porcentaje del sililado las partículas son más inestables por lo que la generación de nuevas partículas es más difíciles a mayores porcentajes, y se dará solo el crecimiento de las partículas ya generadas, por lo cual se da un desplazamiento del promedio del diámetro a valores mayores.

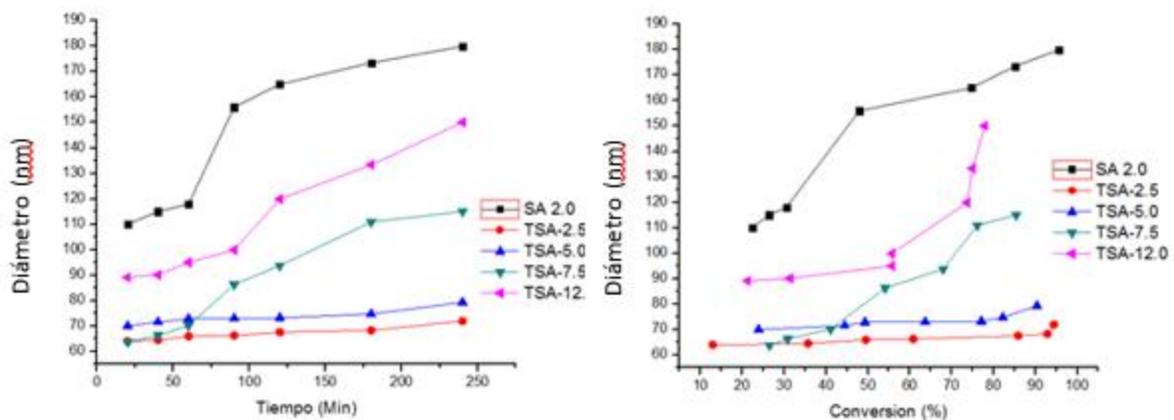


Figura 47. Comparación de conversión y tiempo vs tamaño utilizando mezcla de tensoactivos, TMSS y TMI

En la Figura 47 se hace el análisis del diámetro de partícula comparado con el tiempo y con la conversión, en este se observa que cuando se compara la muestra sin TMSS con respecto a algunas de las muestras que contienen el TMSS en la formulación el diámetro de partícula es menor que cuando se utiliza el compuesto sililado, esto se debe a que la mezcla de tensoactivos produce una micela más hidrófoba lo cual ayuda a estabilizar la mezcla de monómeros que tenemos la cual también tiene tendencia a la hidrofobicidad, esto nos colabora en que las partículas tiendan a tener un menor diámetro. Otras de las observaciones que se pueden obtener de la Figura 47, corresponde al aumento en el diámetro de partícula, conforme avanza la reacción ya que la muestra que tiene el 2.5% de monómeros sililado la pendiente de crecimiento en el diámetro de partícula tiende a ser menor que por ejemplo la muestra que tiene un 7.5% de monómero sililado, donde la pendiente tiende a ser mayor.

Si tomamos los datos obtenidos de las pruebas realizadas utilizando la mezcla de tensoactivos en la mezcla reaccionante donde se incorpora el TMSS en la formulación, observamos que las muestras que pueden ser candidatas a ser utilizadas como antigraffiti serían las muestras que presentan porcentajes de 5.0 y 7.5 de TMSS debido a que en una primera instancia son estos en los que se logra un ángulo de contacto cercano a 70, mientras que a un material hidrofóbico se considera al material en el cual se da un ángulo de contacto de 90; los segundos resultados que nos permiten proponer estos dos porcentajes de compuestos sililados como posibles materiales antigraffiti es la conversión obtenida, la cual es cercana al 90, además de la eliminación en estas pruebas del material que se encuentra fuera de fase en el látex.

7. Conclusiones

- Los derivados de silicio fueron sintetizados con éxito en rendimientos superiores al 90 % según la metodología de Grignard.
- La arquitectura del copolímero (Estireno-butil acrilato-TMSS) obtenido presenta alternancia, esto con base a las relaciones de reactividad encontrada.
- La utilidad del SDS y el EF800 como tensoactivos en la reacción por emulsión del sistema Acrilato de butilo/estireno resulto efectivo, obteniendo altas conversiones mayores del 95% y tamaño de partícula que 70 -100 nm.
- La introducción del TMI en la mezcla reactiva dejó como consecuencia la disminución en la conversión y un aumento en el diámetro de partícula, debido a que la reactividad del TMI es inferior al par de monómeros mayoritarios.
- La incorporación de TMSS en el copolímero ayuda a la impermeabilidad de la película dando un mayor ángulo de contacto impartiendo hidrofobia.
- La mayor hidrofobia del monómero TMSS provoca una desestabilización de la emulsión, que se refleja en el incremento del diámetro de partícula del látex obtenido (incrementó 100% cuando se utiliza 7.5% de TMSS) y disminución en la conversión de superiores al 50%.
- El empleo del AOT condujo una mayor estabilidad de la emulsión que se reflejó en un incremento en la conversión, una disminución en el tamaño de partícula.
- Las películas obtenidas con el látex que contiene el TMSS en su formulación incrementaron el ángulo de contacto en un 100% (12 % TMSS), lo cual los hace buenas prospectos para ser utilizados en materiales Hidrófobos.

8. Bibliografía

1. <http://www.definicionabc.com/general/graffiti.php>
2. http://es.wikipedia.org/wiki/Grafiticite_note-2
3. Origen y Evolución. <http://www.geocities.com/Area51/crater/2801/historia.html>
4. Decoración y Graffiti. <http://www.parqueempresas.com/decoracion.html>.
5. San jeevan, P., Klemm, A. J. y Klemm, P. *Applied Surface Science*, vol. 253, 20, (2007), pp. 8543-8553.
6. Dubin, H. *Construction Specifier*. vol. 55, (2002), pp. 53-54.
7. Chapman, S. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 1, (2000), pp. 75-78.
8. Scheerder, J., Visscher, N., Nabuurs, T. y Overbeek, A. *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 2, (2005), pp. 617-625.
9. Schubert, W. *Antigraffiti coatings. European coatings journal*, vol. 4, (1996), pp. 208-211.
10. Ayuntamiento de Madrid. Noticias, 3 de octubre de 2007.
11. ASTM D6578-00. Standard practice for determination of graffiti resistance.
12. ASTM D7089-06. Standard Practice for Determination of the Effectiveness of Anti-Graffiti Coating for Use on Concrete, Masonry.
13. Convention, Nara, 1994. http://www.international.icomos.org/naradoc_eng.htm.
14. Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments. Report of the Committee on Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments. National Materials Advisory Board.
15. Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council. National Academy Press, Washington, D.C. (1982).
16. Moropoulou, A., Koulombi, N., Bakolas, A. y Haralampopoulos, G. *Pitture e Vernici, European Coatings*, vol. 77, (2001), pp. 19-28.
17. Wheeler, G., Méndez-Vivar, J., Goins, E. S., Fleming S. A. and Brinker, C. J., *Evaluation of alkoxysilane coupling agents in the consolidation of limestone. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venecia, 19-24 junio (2000), pp. 541-545.

18. Charola, A. E., Laurenzi Tabasso, M. y Santamaria, U. *The effect of water on the hydrophobic properties of an acrylic resin. 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausana, (1985), pp. 739-747.
19. A. D. Mc Naught, A. Wikison. *Compendium of chemical technology 2nd edition*. Blackwell scientific publication, Oxford (1997).
20. Yang, M. and Zhang, W. *Preparation and properties of silicone-acrilate copolymer latex*. Chinese Journal of Polymer Science, vol. 22, 3, (2004), pp. 215-218.
21. http://campodocs.com/articulos-utiles/article_103197.html.
22. Doi and Edwards. *The Theory of Polymer. Dynamic*. Oxford.
23. Olson, K. G.; Hartman, M. E.; Das, S. K.; Dowbenko, R. Eur. Pat. Appl. 053600, (1985).
24. Yamatani, M.; Furuya, M.; Kisaki, H.; Yamamoto, A. Jpn. Pat. 11255846/A2, (1999).
25. Chaumont, P., Beinert, G., Hertz, J. E. and Rempp, P. *Synthesis and properties of poly(p-trimethylsilylstyrene)*. Makromol. Chem. vol. 183, (1982), pp. 1183–1190.
26. Kawakami, Y., Hisada, H. and Yamashit, Y. J. *Polymer Sci. Part A*, 26, (1988), pp. 1307.
27. Chern, C.S., *Principles and applications of emulsion polymerization*, (2008) Wiley, Ed. New Jersey.
28. Peter, A. Lovell, M. S. E.A., *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, (1997) SONS, J. W. A., Ed. New York.
29. Odian, G. *Principles of polymerization*, (2004), Wiley and Sons. University of New York. New Jersey.
30. K. F. O' Driscoll et al. *Macromol. Symp.* (1987), pp. 355.
31. Mayo, F. R. and F. M Lewis. *American Chemistry*. (1944), pp. 1594.
32. Rubenstein, Michael Colby. *Polymer Physics*. Oxford Oxfordshire: Oxford University, (2003).
33. Se. MsKrarash et al j. *Organic Chemical*, vol. 1, (1936), pp. 393.
34. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornel Univ. Press, Ithaca, (1953).
35. Martínez U. Alejandro -Ortega P. White, Harvey E. *Modern College Physics*. Van Nostrand, (1998).
36. Kawakami Y., Walter Cairo R., *Polymer Journal*. vol. 23, 4, (1991), pp. 285-296.

37. Hamid J. Naghash.-AkramKarimzadeh, Ahmad Reza Massah *Synthesis and properties of styrene-butyl acrylate Emulsion copolymers modified by silanecompunds*. Wiley interscience. **(2008)**.
38. F. Ziaee and M. Nekomanesh. *Monomer reactivity ratios of styrene- Butyl acrylate copolymer at low and high conversion*. Polymer reseach center of Iran **(1998)**.
39. Fox, T. G., Flory, P. J., *Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene*, Journal of Applied Physics, vol. 21, **(1950)**, pp. 581–591.
40. <http://es/swede.net.world.show.htm/267445/polymerizationredox.com>
41. Pharmalabs.edu.labs/emulsion/hlb.htm
42. Andersson M. Birkedal H; Franklin N. Stomel .G.D Chem Mater vol.17, **(2005)**, pp. 409.
43. Dexter. R. W., Fiori, D. E., *m-TMI, A Novel Unsaturated Aliphatic Isocyanate J. Coating Technology***(1986)**, pp. 58.
44. Mohammed, S., Daniels, E. S., Klein, A., El-Aasser, M. S., *Bulk copolymerization of dimethyl meta-isopropenyl benzyl isocyanate (TMI®): Determination of reactivity ratios*. Journal of Applied Polymer Science **(1998)**, pp. 559-568.
45. Inaba, Y.; Daniels, E. S.; El-Aasser, M. S., Film formation from conventional and miniemulsion latex systems containing dimethyl meta-isopropenyl benzyl isocyanate (TMIqq) - a functional monomer/crosslinking agent. *Journal of Coatings Technology* vol. 66 (833), **(1994)**, pp. 63-74.
46. Do Hyung Kim Young Hee et al. *Colloid Polymer Science*, No. 292, **(2014)**, pp. 173–183.
47. SP Moulik and K Mukherjee. *On versatile surfactant Aerosol OT*. Proc.Indian Nat. Sci Acad; 62A. No 3. **(1996)**, pp. 215-232.
48. Kawakami, Y. and Cairo, R. *Polymerizability of isomerically substituted styrenes*. Pol Journal, vol. 23, 4, **(1991)**, pp. 285-296.
49. Zoco. Netat. *Molecular Weigth Develoment in emulsion copylimerization of n-butylacrilate and Styrene*. Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navaro **(2002)**.

50. Herrera Ordonez, J.; Olayo, R., The Kinetics of Emulsion Polymerization: Some Controversial Aspects. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, vol. 44 (3), **(2004)**, pp. 207-229.
51. F. Ziaee, M Nekoomanesh. *Monomer reactivity ratios of styrene-butylacrilate copolymer at low and high conversion*, vol. 39, **(1998)**, pp. 203-207.
52. S. Mohamed. E.S Daniels, A. Klein *Emulsion Terpolimerization of Dimethyl Meta-isopropenyl benzyl Isocyanate (TMI). Process and development* Emulsion Institute of polymer. Lehigh University, Pennsylvania **(2005)**.
53. ASTM D7334. Standard practice for surface wettability of coatings substrate and pigments by advancing of contact angle measurement.
54. <http://iclanc.net/text/detergent.html>.
55. Mohamed Reza H. *Study the effect of HLB of surfactant on particle Size distribution of particles prepared via the reverse microemulsion*. Solid state science, vol. 14, **(2012)**, pp. 622-625.