

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Tesis

**DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO BASE AGUA
AUTO-RETICULABLE A TEMPERATURA AMBIENTE**

Presentada por:

Q. Juan José Mendoza Villafaña

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestría en Tecnología de Polímeros.

ASESORES:

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera

Dra. Raquel Ledezma Rodríguez

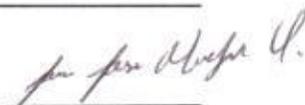
Saltillo, Coahuila

Febrero 2014

TESIS CON CARACTER ABIERTO

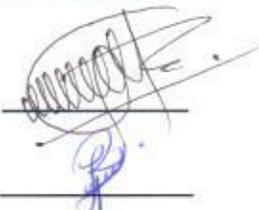
PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: JUAN JOSÉ MENDOZA VILLAFANA FIRMA



TITULO: Desarrollo de un recubrimiento anticorrosivo base agua auto-reticulable a temperatura ambiente

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 26 de febrero de 2014



Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
ORGANISMO PÚBLICO DESCENTRALIZADO

DIRECCIÓN DE POSGRADO

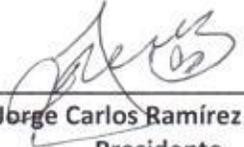
Saltillo, Coahuila a 30 de abril de 2014

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, en virtud de que el documento de tesis de JUAN JOSÉ MENDOZA VILLAFANA titulada "Desarrollo de un recubrimiento anticorrosivo base agua auto-reticulable a temperatura ambiente" el cual fue presentado el día 26 de febrero de 2014, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, por lo anterior no tenemos ningún inconveniente en que se imprima y mande a empastar esta versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES



Dr. Jorge Carlos Ramírez Contreras
Presidente



M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Secretario



Dr. Enrique Jiménez Regalado
Vocal

ASESORES



Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera



Dra. Raquel Ledezma Rodríguez

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

TESIS

Desarrollo de un recubrimiento anticorrosivo base agua auto-reticulable a temperatura ambiente

Presentada por:

JUAN JOSÉ MENDOZA VILLAFANA

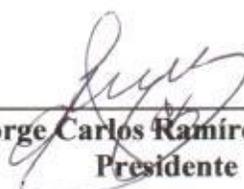
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera
Dra. Raquel Ledezma Rodríguez

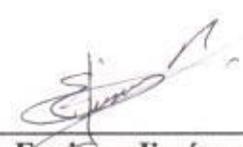
SINODALES



Dr. Jorge Carlos Ramírez Contreras
Presidente



M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Secretario



Dr. Enrique Jiménez Regalado
Vocal

Saltillo, Coahuila

Febrero, 2014

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 26 de febrero de 2014



JUAN JOSÉ MENDOZA VILLAFAÑA

Nombre y Firma

Anyone who stops learning is old, whether at twenty or eighty.

Anyone who keeps learning stays young.

The greatest thing in life is to keep your mind young.

Henry Ford

DEDICATORIAS

A Dios, por seguir siendo generoso conmigo y permitirme cada día la dicha de continuar creciendo.

A mi MADRE quien siempre me brinda su incondicional apoyo, por siempre motivarme a luchar y seguir adelante.

A mis hermanos, por apoyarme siempre, brindarme su amistad y creer en mí.

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 la **Dra. María Esther Treviño Martínez** por su apoyo y enseñanzas en los inicios de este proyecto, por las facilidades y la disposición para que este proyecto saliera adelante.

A mis sinodales, M.C Gladys de los Santos Villareal, Dr. Enrique Javier Jiménez Regalado y Dr. Jorge Carlos Ramírez Contreras, que con sus críticas y sugerencias enriquecieron este trabajo.

A los técnicos L.C.Q José Luis Saucedo Morales, Lic. Jesús Alejandro Espinosa Muñoz, Lic. María Guadalupe Méndez Padilla, M.C. Hened Saade Caballero y a la M.C. Gladis Yakeline Cortéz Mazatán por sus comentarios, disposición y asistencia en las determinaciones de pruebas mecánicas, permeabilidad al oxígeno, pruebas de DSC, dispersión de luz y determinación de CMC respectivamente. A la Ing. Beatriz Elvira Reyes Vielma por su disposición y entrenamiento en los inicios del proyecto de tesis.

A los técnicos M.C. Layza Alejandrina Arizmendi Galavíz, L.C.Q Jorge Felix Espinosa Muñoz, M.C. Antelmo Rodolfo Yasser Ruíz Martínez y M.C. J. Guadalupe Telles Padilla, que de diferentes formas y en diferentes etapas colaboraron para poder realizar este trabajo.

A la Lic. Nancy Guadalupe Espinosa Pinales y la C.P. Irma Imelda Vargas García, por el apoyo administrativo brindado durante el desarrollo y culminación de este trabajo de tesis.

Al Q. José Luis de la Peña Solís y Lic. Juan Uriel Peña Castillo por su apoyo en el uso de material bibliotecario, así como acceso a artículos, y al Tec. Carlos Alberto de la Peña Valdés por su ayuda y asistencia técnica en la reparación de equipo de cómputo, en momentos cruciales de la escritura de este trabajo.

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

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta la terpolimerización en emulsión del acrilato de butilo (BuA), estireno (St) y el isocianato de 3-isopropenil- α , α -dimetilbencilo (TMI). Se estudió el efecto del tipo y concentración de tensoactivo, así como el tiempo de adición de monómeros. Se encontró que los látex formulados con el tensoactivo EF-800 resultaron ser coloidalmente más estables durante el almacenamiento que aquellos formulados con el tensoactivo MA-80. También se llevó a cabo una serie de polimerizaciones en semicontinuo, donde se estudió el efecto de la composición (p/p) de comonómeros en la alimentación (BuA/St=45/55, 50/50 y 55/45) sobre la conversión, el diámetro de partícula (D_p), el número de partículas (N_p), la hidrólisis de los grupos isocianato del TMI y la estabilidad coloidal de los látex durante el almacenamiento. Se elaboraron películas en las cuales también se estudió el efecto de la composición de comonómeros, se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g), el contenido de gel y se evaluaron las propiedades mecánicas y su capacidad como barrera al vapor de agua y al oxígeno. Por otra parte, se llevó a cabo otra serie de reacciones en las que se estudió el efecto del contenido de TMI (2, 4 y 6%) utilizando una composición constante BuA/St=55/45; los estudios realizados son los mismos que los mencionados para el efecto de la composición de comonómeros en la alimentación. Se encontraron ligeras diferencias en conversión, D_p y N_p con el incremento del % de TMI; los látex sufren hidrólisis durante la polimerización y el almacenamiento, sin embargo la estabilidad coloidal se mantuvo. Las películas mostraron un incremento en las propiedades mecánicas con el incremento en el % de TMI, mientras que las propiedades de barrera al vapor de agua y al oxígeno mejoraron respecto al blanco (0% de TMI). Finalmente se reporta la formulación de un recubrimiento base agua auto-reticulable a temperatura ambiente, utilizando como aglutinante los látex previamente obtenidos; el recubrimiento presentó muy buenas propiedades de adhesión, dureza al rayado y brillo, independientemente del tipo de látex empleado.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. ANTECEDENTES	3
2.1 Polimerización vía radicales libres	3
2.1.1 Iniciación	3
2.1.2 Propagación	4
2.1.3 Terminación.....	4
2.2 Copolimerización	5
2.2.1 Generalidades	5
2.2.2 Composición del copolímero.....	6
2.3 Polimerización en emulsión	8
2.3.1 Componentes de la polimerización en emulsión	10
2.3.1.1 Agua	10
2.3.1.2 Tensoactivo.....	10
2.3.1.3 Iniciadores	12
2.3.1.4 Monómero	13
2.3.2 Mecanismo de la polimerización en emulsión	13
2.3.3 Mecanismos de formación de partículas	15
2.3.4 Cinética de la polimerización en emulsión.....	17
2.3.5 Procesos de polimerización en emulsión.....	18
2.4 Mecanismo de formación de película.....	19
2.5 Recubrimientos anticorrosivos	20
2.5.1 Introducción.....	20
2.5.2 Recubrimientos base agua	21
2.5.3 Resina polimérica (látex).....	22
2.6 Monómero isocianato de 3-isopropenil- α , α dimetilbencilo (TMI)	24
2.7 Copolimerización en emulsión de sistemas BuA-St	25
2.8 Polimerizaciones en emulsión con TMI.....	26
DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	30
HIPÓTESIS	31

OBJETIVO	32
Objetivos particulares	32
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
3.1 Reactivos y materiales	33
3.2. Obtención y caracterización de los látex	34
3.2.1 Polimerizaciones.....	34
3.2.2 Determinación de la conversión por gravimetría	35
3.2.3 Determinación del tamaño de partícula	35
3.2.4 Determinación del número de partículas	36
3.2.5 Determinación del contenido de TMI en los látex	36
3.2.6 Medición de la viscosidad de los látex	37
3.2.7 Determinación del peso molecular	37
3.2.8 Pruebas de adhesión de los látex	38
3.3 Propiedades de las películas obtenidas a partir de los látex	38
3.3.1 Formación de películas a partir de látex de poli(BuA/St/TMI).....	38
3.3.2 Espesor de las películas	38
3.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	39
3.3.4 Contenido de gel e índice de hinchamiento	39
3.3.5 Pruebas mecánicas	40
3.3.6 Permeabilidad al vapor de agua.....	40
3.3.7 Permeabilidad al oxígeno	40
3.4 Formulación de los recubrimientos	41
3.4.1.1 Materiales	41
3.4.1.2 Compatibilidad tensoactivo-látex	42
3.4.1.3 Compatibilidad tensoactivo-carga	42
3.4.1.4 Compatibilidad tensoactivo-pigmento.....	42
3.4.2 Preparación del recubrimiento.....	42
3.5 Caracterización de los recubrimientos.....	43
3.5.1 Determinación de la viscosidad	43
3.5.2 Pruebas de adhesión	43
3.5.3 Análisis de brillo.....	44
3.5.4 Pruebas de dureza	44
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4.1 Efecto del tipo y concentración de tensoactivo, y tiempo de adición del monómero	45

4.2 Efecto de la composición de monómeros en la alimentación.....	54
4.2.1 Conversión.....	55
4.2.2 Diámetros y número de partícula al final de la polimerización.....	56
4.2.3 Estabilidad coloidal en el almacenamiento	58
4.2.4 Hidrólisis del TMI durante la polimerización y durante el almacenamiento de los látex.	59
4.3 Efecto de la composición de monómeros en la alimentación, sobre las propiedades de las películas.....	62
4.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	62
4.3.2 Contenido de Gel	64
4.3.3 Pruebas mecánicas	65
4.3.4 Permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno	66
4.4 Efecto del contenido de TMI.....	68
4.4.1 Conversión.....	68
4.4.2 Diámetro de partícula (Dp) y número de partículas (Np).....	69
4.4.3 Estabilidad coloidal en el almacenamiento	71
4.4.4 Hidrólisis del TMI durante la polimerización y durante el almacenamiento de los látex.	72
4.4.5. Pesos moleculares y distribución de pesos moleculares.....	74
4.4.6 Pruebas de adhesión	76
4.5 Efecto del contenido de TMI en las propiedades de las películas	77
4.5.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	77
4.5.2 Contenido de gel.....	78
4.5.3 Pruebas mecánicas	79
4.5.4 Permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno	80
4.6 Formulación de recubrimientos base agua	81
V. CONCLUSIONES.....	86
VI. REFERENCIAS	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Representación esquemática de un tensoactivo y de una micela esférica...	11
Figura 2	Métodos usados en la determinación de la concentración micelar crítica (CMC).....	12
Figura 3	Intervalos en una polimerización en emulsión clásica. ¹³	14
Figura 4	Descripción cualitativa clásica de los intervalos I, II y III. Evolución de la conversión (X), la velocidad de polimerización (dX/dt) y el número de partículas (Np). ¹²	15
Figura 5	Mecanismos de nucleación: a) micelar, b) homogénea, c) homogénea coagulativa y d) coagulativa. ¹²	16
Figura 6	Representación esquemática de la cinética de Smith-Ewart, casos I-III. ¹ .	17
Figura 7	Formas de operación en polimerización en emulsión. ⁵	19
Figura 8	Proceso de formación de película.....	20
Figura 9	Estructura química del TMI.....	24
Figura 10	Hidrólisis de grupos NCO y la subsecuente formación de urea. ²¹	25
Figura 11	Reactor de 5 bocas con chaqueta de vidrio, de 500 ml.....	35
Figura 12	Evolución de la conversión instantánea con el tiempo relativo para la polimerización en semicontinuo de BuA/St/TMI, variando el tipo y concentración de tensoactivo, y el tiempo de adición de monómeros.....	47
Figura 13	Evolución del tamaño de partícula en función de la conversión global, para la polimerización de BuA/St/TMI variando el tipo y concentración de tensoactivo, y el tiempo de adición de monómeros.....	50
Figura 14	Número de partículas en función de la conversión global, para la polimerización de BuA/St/TMI variando el tipo y concentración de tensoactivo, y el tiempo de adición de monómeros.....	52
Figura 15	Estabilidad coloidal durante el almacenamiento de los látex obtenidos de la polimerización de BuA/St/TMI variando el tiempo de adición de monómeros, el tipo y concentración de tensoactivo.....	53
Figura 16	Estructura química de los tensoactivos MA-80 y EF-800.....	54
Figura 17	Curvas de variación de la conversión instantánea y de la conversión global vs tiempo relativo para distintas relaciones BuA/St, manteniendo constante un 2% de TMI en todos los casos.....	56
Figura 18	Evolución del tamaño de partícula en función de la conversión global para distintas relaciones BuA/St, manteniendo constante un 2% de TMI..	57
Figura 19	Número de partículas en función de la conversión global para distintas relaciones BuA/St, manteniendo constante un 2% de TMI.....	58
Figura 20	Estabilidad coloidal durante el almacenamiento de los látex con distintas relaciones BuA/St, manteniendo constante un 2% de TMI.....	59

Figura 21	TMI (%) remanente contenido en látex almacenados a temperatura ambiente, en los cuales se vario la composición BuA/St y se mantuvo constante el contenido de TMI (2%).....	61
Figura 22	Termogramas de DSC para el sistema poli(BuA/St/TMI) utilizando distintas relaciones de BuA/St y manteniendo constante un 2% de TMI..	63
Figura 23	Curvas de esfuerzo-deformación de películas de poli(BuA/St/TMI) utilizando distintas relaciones de BuA/St y manteniendo constante un 2% de TMI. Evaluadas a los 20 días de formada la película.....	66
Figura 24	Curvas de variación de la conversión instantánea y de la conversión global vs tiempo relativo para látex con distinto contenido de TMI y una composición constante BuA/St=55/45.....	69
Figura 25	Evolución del tamaño de partículas en función de la conversión global manteniendo constante la relación de BuA/St= 55/45 y variando el contenido de TMI.....	70
Figura 26	Evolución del número de partículas en función de la conversión global, manteniendo constante la relación de BuA/St= 55/45 y variando el contenido de TMI.....	71
Figura 27	Efecto de la concentración de TMI en la estabilidad coloidal de los látex almacenados a temperatura ambiente durante 60 días.....	72
Figura 28	TMI remanente (%) contenido en látex almacenados a temperatura ambiente, en los cuales se vario el contenido de TMI y se mantuvo constante la relación de BuA/St= 55/45.....	74
Figura 29	Distribuciones de pesos moleculares del sistema poli(BuA/St/TMI) con diferente contenido de TMI y una composición constante BuA/St=55/45.....	75
Figura 30	Efecto del contenido de TMI sobre la adhesión de látex a probetas de acero, manteniendo constante la composición BuA/St= 55/45.....	76
Figura 31	Termogramas de DSC para el sistema poli(BuA/St/TMI) variando el contenido de TMI y manteniendo una composición constante de BuA/St=55/45.....	77
Figura 32	Contenido de gel (%) e índice de hinchamiento durante el almacenamiento de películas obtenidas a partir de látex con diferente contenido de TMI.....	78
Figura 33	Curvas esfuerzo-deformación para látex con distinto contenido de TMI y una composición constante BuA/St=55/45. Evaluadas a los 20 días de formadas las películas.....	79
Figura 34	Permeabilidad al vapor de agua en películas de látex de poli(BuA/St/TMI) variando el contenido de TMI.....	80

Figura 35	Recubrimientos base agua formulados con una resina compuesta por poli(BuA/St/TMI) con: a) 2%, b) 4% y c) 6%, de TMI.....	83
Figura 36	Aplicación del recubrimiento sobre portaobjetos, 2, 4 y 6 % de TMI.....	84
Figura 37	Probetas de acero recubiertas con un recubrimiento base agua formulado a partir de resina compuesta por poli(BuA/St/TMI) con diferente contenido de TMI y una composición constante BuA/St=55/45.....	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Referencias sobre copolimerizaciones en emulsión de BuA/St.....	26
Tabla 2.	Posibles componentes utilizados para la formulación del recubrimiento....	41
Tabla 3.	Posibles tensoactivos que se pueden usar en la formulación del recubrimiento.....	41
Tabla 4.	Variables estudiadas en las diferentes reacciones.....	46
Tabla 5.	Formulaciones utilizadas en las polimerizaciones con diferentes composiciones BuA/St, manteniendo constante el contenido de TMI (2%)......	55
Tabla 6.	Determinación del % de TMI presente en los látex.....	60
Tabla 7.	Valores de Tg en látex con distinta relación de BuA/St y con un contenido constante de 2% de TMI.....	64
Tabla 8.	Contenido de gel de películas con diferente relación BuA/St, manteniendo constante el contenido de TMI (2%), evaluado en un periodo de 20 días.....	65
Tabla 9.	Propiedades mecánicas de películas preparadas a partir de látex de poli (BuA/St/TMI), variando la composición BuA/St y contenido constante de TMI.....	66
Tabla 10.	Formulaciones utilizadas en las polimerizaciones manteniendo constante la relación de BuA/St= 55/45 y variando el contenido de TMI.....	68
Tabla 11.	Determinación del % de TMI presente en los látex al final de la polimerización, variando el contenido de TMI y manteniendo constante la composición BuA/St=55/45.....	73
Tabla 12.	Valores de Mn, Mw y dispersidad (\bar{M}_w/\bar{M}_n) de la fracción soluble de polímeros con composición constante BuA/St= 55/45 y variación del contenido de TMI.....	75
Tabla 13.	Propiedades mecánicas de películas preparadas a partir de látex con distinto contenido de TMI y una composición constante BuA/St=55/45....	80
Tabla 14.	Velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) y permeabilidad al oxígeno en películas obtenidas a partir de látex de poli(BuA/St/TMI) variando el contenido de TMI, con una composición constante de BuA/St=55/45.....	81
Tabla 15.	Propiedades de las resinas poliméricas.....	81
Tabla 16.	Compatibilidad de tensoactivos comerciales con las resinas poliméricas, cargas y pigmento.....	82
Tabla 17.	Formulación para la obtención de un recubrimiento base agua a partir de látex auto reticulables a temperatura ambiente.....	83
Tabla 18.	Propiedades de recubrimientos base agua formulados con látex de poli(BuA/St/TMI).....	85

LISTA DE SÍMBOLOS

CMC	Concentración micelar crítica
MFFT	Temperatura mínima de formación de película
VOC	Compuestos orgánicos volátiles
QLS	Dispersión cuasielástica de luz
GPC	Cromatografía de permeación en gel
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
MWD	Distribución de pesos moleculares
OTR	Tasa de transmisión promedio al oxígeno
Tg	Temperatura de transición vítrea
Mn	Peso molecular promedio en número
Mw	Peso molecular promedio en peso
Ø	Dispersidad
Dp	Diámetro de partícula
Np	Número de partículas
ρ_p	Densidad del polímero
I	Iniciador
R*	Radical iniciador o radical primario
M	Monómero
P₁*	Radical libre con una unidad monomérica
P_n*	Radical libre con n unidades monoméricas
M₁*	Radical propagante con una unidad monomérica
Rp	Velocidad de polimerización
K_d	Constante de velocidad de descomposición
K_i	Constante de velocidad de iniciación
K_p	Constante de velocidad de propagación
K_t	Constante de velocidad de terminación
K_{tc}	Constante de velocidad de terminación por combinación
K_{td}	Constante de velocidad de terminación por desproporción
K_{tr}	Constante de velocidad de transferencia de cadena
K₁₁	Constante de velocidad de homopropagación de radical terminado en M ₁
K₁₂	Constante de velocidad de propagación cruzada de radical terminado en M ₂
K₂₂	Constante de velocidad de homopropagación de radical terminado en M ₂
K₂₁	Constante de velocidad de propagación cruzada de radical terminado en M ₁
r₁	Reactividad del monómero M ₁
r₂	Reactividad del los monómero M ₂

I. INTRODUCCIÓN

En años recientes, los recubrimientos base agua para el control de la corrosión han ganado importancia debido a las estrictas regulaciones ambientales sobre la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC) generados por los recubrimientos base solvente. La formulación de un recubrimiento base agua involucra principalmente cinco componentes: aglutinantes (resina polimérica), pigmentos, cargas, aditivos y disolventes (generalmente solo agua). La importancia de la resina es tal que el recubrimiento formulado lleva el nombre de la misma.

La resina o látex consiste en una dispersión de partículas de polímero en agua, y se obtiene mediante polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo llevado a cabo por radicales libres, el cual involucra la polimerización de monómeros en una dispersión coloidal. Los principales componentes son: agua, monómero, tensoactivo e iniciador. La importancia de la polimerización en emulsión radica en la disminución de los VOC.

Alrededor del 30% de todos los polímeros comerciales obtenidos vía polimerización en emulsión son derivados de monómeros acrílicos y estiren-acrílicos. Es posible obtener una amplia gama de copolímeros de este tipo con distintas composiciones y diferentes propiedades físicas, los cuales pueden ser usados para la elaboración de pinturas recubrimientos y adhesivos. Los polímeros estiren-acrílicos son ampliamente utilizados como recubrimientos en exteriores, debido principalmente a su durabilidad. Una consideración importante es seleccionar una combinación adecuada de los monómeros en base a la temperatura de transición vítrea (T_g) requerida para una determinada aplicación. Debido a la T_g que presentan los respectivos homopolímeros, los copolímeros BuA/St pueden ser obtenidos en un amplio rango de T_g dependiendo de la aplicación destinada del látex, si se desea utilizar el látex para la formulación de un recubrimiento se requiere una T_g por debajo de la temperatura ambiente. En conjunto con los monómeros estiren-acrílico, distintos monómeros funcionales generalmente utilizados en cantidades menores al 10 % en peso, pueden incorporarse en la cadena polimérica mejorando la adhesión al sustrato o

generando sitios de entrecruzamiento. Tal es el caso del monómero bifuncional, isocianato de 3-isopropenil- α,α dimetil bencilo (TMI) que combina un doble enlace C=C y un grupo isocianato (NCO) alifático en la misma molécula, los cuales pueden reaccionar independientemente uno del otro. Los polímeros resultantes pueden llevar acabo reacciones de entrecruzamiento a temperatura ambiente, con lo cual es posible mejorar la integridad de la película formada cuando el látex es aplicado sobre un sustrato y con ello mejorar propiedades deseadas, tales como las propiedades mecánicas, la resistencia a productos químicos y una baja permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno, entre otras.

En el presente trabajo se estudió la terpolimerización en emulsión en semicontinuo del sistema BuA/St/TMI, utilizando tensoactivos anionicos del tipo sulfosuccinato. Se analizaron dos tiempos de adición de monómero. Posteriormente se estudió el efecto de la composición de los monómeros en la alimentación (BuA/St) manteniendo constante el contenido de TMI; el siguiente efecto estudiado fue la variación del contenido de TMI. Se analizaron distintas propiedades de los látex y de las películas obtenidas, para los últimos dos efectos. Finalmente se llevó a cabo la formulación de un recubrimiento utilizando como componente principal los látex obtenidos previamente.

II. ANTECEDENTES

2.1 Polimerización vía radicales libres

Las polimerizaciones por radicales libres se utilizan ampliamente en la manufactura de diversos polímeros tales como poliestireno, policloruro de vinilo, polímeros acrílicos y hules sintéticos, entre otros. La polimerización en emulsión es una polimerización llevada a cabo vía radicales libres, es por ello que es necesario tener un panorama general de la química y de la cinética que engloban este tipo de reacciones. Las polimerizaciones llevadas a cabo vía radicales libres son polimerizaciones en cadena cuyo mecanismo consiste en la secuencia de tres etapas: iniciación, propagación y terminación.^{1,2}

2.1.1 Iniciación

La etapa de iniciación involucra la formación de radicales libres y se considera que involucra dos etapas. La primera es la formación de radicales libres, seguido de la adición de este radical a una molécula de monómero.



Donde I , R^* , M , y P_1^* representan al iniciador, al radical iniciador o radical primario, al monómero y al radical libre con una unidad monomérica, k_d y k_i son la constante de velocidad de descomposición del iniciador y la constante de velocidad de iniciación del radical primario respectivamente.¹

Existen principalmente dos mecanismos de generación de radicales libres primarios. El más común ocurre por la disociación homolítica de moléculas de iniciador para formar un par de radicales. Sin embargo, también puede deberse a la transferencia de electrones de o hacia un ion o molécula (ej. reacciones redox).²

2.1.2 Propagación

La propagación consiste en el crecimiento de la cadena polimérica por la adición sucesiva de moléculas de monómero al centro activo. Cada adición genera un nuevo radical que tiene la misma identidad que el anterior con la excepción de que es más grande por una unidad monomérica.



Donde M , P_n^* representan al monómero y radical libre con n unidades monoméricas, k_p es la constante de velocidad de propagación de la reacción entre un radical libre con n unidades monoméricas y una molécula de monómero.¹

2.1.3 Terminación

En la etapa de terminación el radical libre de una cadena de polímero en crecimiento se desactiva y se detiene dicho crecimiento. Las reacciones más comunes de terminación son: por recombinación de radicales o por desproporción.



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

Además de las reacciones por acoplamiento y por desproporción, pueden ocurrir otras reacciones que desactivan los radicales libres en crecimiento de las cadenas propagantes. Estas reacciones comúnmente se conocen como reacciones de transferencia de cadena. Como su nombre lo indica, estas reacciones involucran la transferencia de la actividad de un radical de una cadena en crecimiento a otra especie, tales como monómero,

polímero, iniciador, disolvente, o a un agente de transferencia de cadena. Las ecuaciones 2.6 y 2.7, describen la transferencia al monómero y transferencia al polímero.



Donde $k_{tr m}$ y $k_{tr p}$ 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.¹

2.2 Copolimerización

2.2.1 Generalidades

Al proceso de polimerización en cadena en el cual se involucra la polimerización simultánea de dos monómeros con diferente estructura molecular se le denomina copolimerización y el producto que se obtiene es un copolímero. Si se tiene un sistema de tres monómeros, se usa el término terpolimerización. Para un mayor número de monómeros se le denomina sistema multicomponente.³

La importancia de la copolimerización en cadena radica en el hecho de que permite obtener un gran número de productos y diseñar un polímero con propiedades deseadas específicas.³

La estructura de un copolímero dependerá de la concentración de los comonómeros y de su reactividad. Desde el punto de vista de la arquitectura de la cadena, los copolímeros pueden clasificarse en función de la distribución de los enlaces Mi-Mj y Mi-Mi en cuatro tipos.^{3,4}

- a) *Copolímeros al azar*: la distribución de Mi y Mj en la cadena polimérica ocurre de forma aleatoria, -Mi-Mj-Mi-Mi-Mj-Mi-Mj-Mj-Mi-Mj-Mi.
- b) *Copolímeros alternados*: el copolímero contiene los dos monómeros en cantidades equimolares y distribuidos de forma alternada. Es decir, la cadena polimérica se forma por una sucesión rigurosa, -Mi-Mj-Mi-Mj-Mi-Mj-Mi-Mj.
- c) *Copolímeros en bloque*: son polímeros lineales que constan de secuencias largas de unidades que se repiten en la cadena. El número de enlaces -Mi-Mi- forma una secuencia de homopolímero llamado bloque y se une a un bloque de enlaces -Mj-Mj-.
- d) *Copolímeros injertados*: poseen una cadena principal, la cual contiene distintas ramificaciones o cadenas laterales formadas por un monómero distinto.

2.2.2 Composición del copolímero

De acuerdo al modelo de primer orden de Markov o modelo terminal de copolimerización, considerando la etapa de propagación de dos monómeros diferentes M_1 y M_2 , y haciendo la suposición de que la reactividad de las especies propagantes depende solo de la unidad monomérica al final de la cadena y que no depende de la composición de la cadena precedente a esta unidad, serían posibles cuatro reacciones de propagación.^{3,4}



Donde k_{11} , k_{12} , k_{22} y k_{21} son las constantes de velocidad de propagación. A la propagación de un centro reactivo por la adición de un monómero idéntico, se le llama homopropagación

(ecuaciones 2.8 y 2.10) y a la propagación por la adición de un monómero distinto se le llama propagación cruzada (ecuaciones 2.9 y 2.11).

La ecuación de copolimerización o de composición del copolímero está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1] (r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2[M_2])} \quad (2.12)$$

Donde dM_1/dM_2 es la relación molar de los dos monómeros en el copolímero, la cual se relaciona con la concentración de estos en la alimentación ($[M_1]$ y $[M_2]$) y con las relaciones de reactividad de los monómeros, r_1 y r_2 .

Las relaciones de reactividad (ecuación 2.13) relacionan la constante de velocidad para una especie propagante que se adiciona a un monómero similar entre la constante de velocidad para su adición a otro monómero.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.13)$$

Dependiendo de los valores de las relaciones de reactividad pudiendo ser menores o mayores que uno, será la forma en que los monómeros se incorporen a la cadena del copolímero. Un valor de r_1 mayor que la unidad indica que M_1^* reacciona más rápidamente con M_1 que con M_2 , mientras que un valor menor que la unidad indica que M_1^* reacciona preferentemente con M_2 . Si el valor de r_1 es igual a cero, significa que M_1 es incapaz de homopolimerizar.³

En base al producto entre las relaciones de reactividad ($r_1 r_2$) las copolimerizaciones pueden clasificarse en tres tipos.

Copolimerización ideal: $r_1 r_2 = 1$

Dos especies propagantes muestran la misma preferencia por cualquiera de los dos monómeros. Si $r_1 = r_2 = 1$, los dos monómeros muestran reactividades iguales hacia ambas

especies en propagación. Se obtiene un copolímero al azar con una composición igual a la de la alimentación de los comonomeros. Si las relaciones de reactividad son diferentes a uno, esto es $r_1 > 1$ y $r_2 < 1$ o bien, $r_1 < 1$ y $r_2 > 1$, significa que un monómero es más reactivo que el otro hacia ambas especies en propagación. Esto dará un copolímero con una mayor proporción del monómero más reactivo, pero se mantiene un arreglo al azar.

Copolimerización alternada: $r_1 r_2 = 0$

En este tipo de copolimerización, cada una de las especies en propagación preferirá adicionarse al monómero contrario, por lo tanto, M_1^* solo se adicionará a M_2 y M_2^* solo se adicionará a M_1 , por lo que se obtendrá un arreglo alternado.³

La alternación perfecta ocurre cuando r_1 y r_2 son iguales a cero. Por lo tanto la alternancia se presentara a medida que r_1 y r_2 se alejan de la unidad (ideal) y se acercan a cero. Para situaciones donde $r_1 \gg r_2$ (por ejemplo: $r_1 \gg 1$ y $r_2 \ll 1$), ambos tipos de especies en propagación prefieren adicionarse a M_1 . En este caso existe la tendencia hacia la homopolimerización consecutiva de los dos monómeros. El monómero M_1 homopolimeriza hasta que es consumido por completo, subsecuentemente homopolimeriza el monómero M_2 .

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

Si r_1 y r_2 son más grandes que la unidad hay una tendencia para formar un copolímero en bloque en el cual hay bloques de ambos monómeros en la cadena.³

2.3 Polimerización en emulsión

De forma general, un látex puede definirse como una dispersión coloidal de partículas de polímeros en un líquido (agua). Los látex pueden clasificarse de acuerdo a su origen: naturales (obtenidos de plantas) o sintéticos (obtenidos vía polimerización en emulsión).^{5,6,7}

La polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo efectuado vía radicales libres en la cual un monómero o mezcla de monómeros es polimerizado en un medio acuoso para generar un producto, un látex.² También es el proceso principal utilizado en las producciones comerciales de copolímeros que involucran monómeros tales como acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo, acrilatos y metacrilatos, cloruro de vinilo y acrilamida entre otros. Algunas de las aplicaciones más importantes son en pinturas, recubrimientos y adhesivos.^{3,8}

La polimerización en emulsión es un proceso ampliamente utilizado debido a las ventajas que presenta, sin embargo este proceso no es aislado a mostrar algunos inconvenientes.^{1,8,9}

Ventajas:

- El proceso es más fácil de controlar comparado con la polimerización en masa, ya que la viscosidad es menor y la eliminación de calor es más fácil.
- Es posible incrementar el peso molecular sin la disminución de la velocidad de polimerización.
- En algunas aplicaciones el látex obtenido al final de la polimerización puede usarse sin la necesidad de separaciones posteriores.
- El uso de agua como medio de reacción, le permite disminuir costos y problemas ambientales.

Desventajas:

- El uso de un gran número de componentes y aditivos (tensoactivos, buffer, agentes de transferencia).
- Puede ser necesario separar el polímero del agua, para procesos posteriores lo cual puede causar gastos de producción.

- El proceso de polimerización al ser un sistema heterogéneo se convierte en un proceso complejo que involucra un mecanismo por radicales libres en conjunto con diversos fenómenos coloidales, tales como la nucleación, el crecimiento y la estabilización de las partículas de polímero.

2.3.1 Componentes de la polimerización en emulsión

Los componentes principales en una polimerización en emulsión son: agua, tensoactivo, iniciador y monómero(s).

2.3.1.1 Agua

El agua es un componente fundamental en la polimerización en emulsión ya que participa en un gran número de funciones. Actúa como medio de difusión de monómero (de las gotas de monómero hacia las partículas), es el sitio de descomposición del iniciador y formación de oligómeros y es el medio de intercambio de tensoactivo entre las fases. El agua permite mantener bajas viscosidades y buena transferencia del calor. Otra función importante es que aísla los sitios de polimerización, característica denominada compartimentalización, lo cual es una ventaja en términos de velocidad de polimerización y pesos moleculares. La calidad del agua, en términos de pureza (ej. sales disueltas), puede afectar la polimerización y las propiedades finales del látex (un exceso de sales podría desestabilizar el sistema).²

2.3.1.2 Tensoactivo

El tensoactivo tiene distintas funciones en una polimerización en emulsión, tales como: i) proveer sitios para la nucleación de partículas, ii) proveer estabilidad coloidal a las partículas en crecimiento como resultado de su adsorción entre la interface partícula-agua dado que las moléculas de tensoactivo son anfífilas ya que una parte de ellas es afín al agua (hidrófila) y la otra parte es afín a la partícula de polímero (hidrófoba), iii) estabilizar las gotas de monómero en el medio y iv) proveer estabilidad coloidal durante el almacenamiento de los látex.¹⁰

Cuando la concentración de tensoactivo, excede la concentración micelar crítica (CMC), sus moléculas se agregan en pequeños clúster ordenados llamados micelas. Las micelas tienen un tamaño típico entre 2 y 10 nm y cada micela contiene en promedio de 50-150 moléculas de tensoactivo. El número y tamaño de micelas así como su estructura (esférica, cilíndrica) están en función del tipo y concentración del tensoactivo utilizado. A una concentración alta de tensoactivo, se tendrá un mayor número de micelas pero de un menor tamaño. Los tensoactivos pueden ser: aniónicos, catiónicos, no iónicos y tensoactivos reactivos.^{2,3} En la figura 1 se presenta un diagrama esquemático de una molécula de tensoactivo y de una micela esférica.

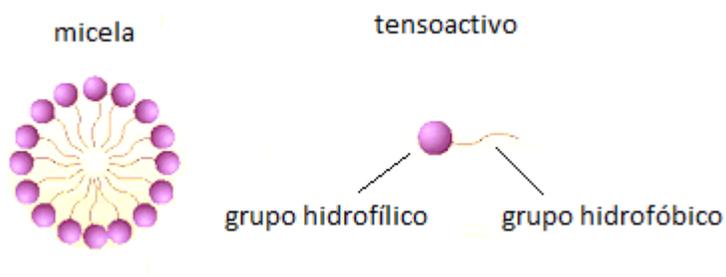


Figura 1. Representación esquemática de un tensoactivo y de una micela esférica.

La CMC depende principalmente de la estructura del tensoactivo y puede ser afectada por las propiedades del disolvente, la temperatura y la presencia de otras sustancias, tales como electrolitos fuertes. Al alcanzar la concentración micelar crítica, la tensión superficial disminuye, la conductividad eléctrica, la viscosidad, la densidad y otras propiedades de la solución también muestran cambios importantes en este punto. Los valores de CMC para la mayoría de los tensoactivos se encuentran en el intervalo de 0.001 a 0.1 mol/L.

Existen varios métodos para determinar la CMC, los más comunes son en los que se puede observar un cambio en alguna propiedad de la solución (tensión superficial, viscosidad, etc) al incrementar su concentración. Un cambio drástico en la propiedad evaluada con respecto a la concentración darán el valor de la CMC (figura 2).¹¹

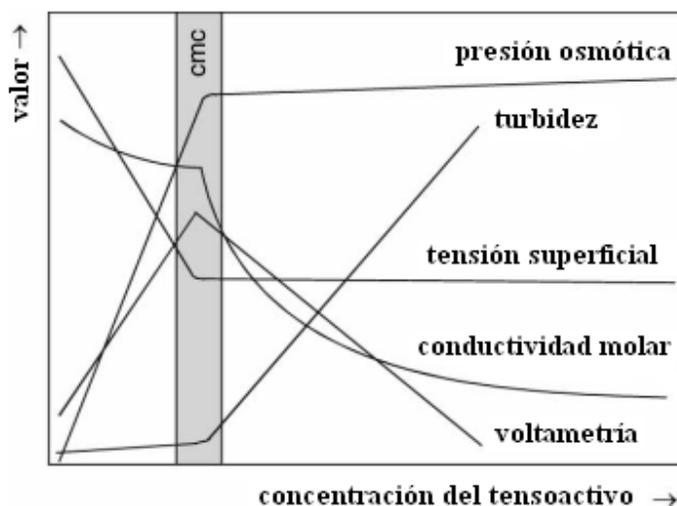
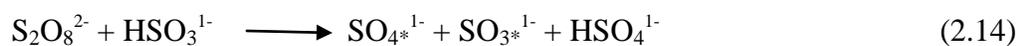


Figura 2. Métodos usados en la determinación de la concentración micelar crítica (CMC).

2.3.1.3 Iniciadores

La función de un iniciador es generar radicales libres a lo largo de la polimerización. Los iniciadores más comunes son los iniciadores térmicos, los cuales se activan en un intervalo de temperatura entre los 50 y los 90 °C, entre los principales iniciadores de este tipo se encuentran los persulfatos (sales de persulfato de sodio, potasio y amonio) y los compuestos azo (-N=N-). Los iniciadores tipo redox, son una mezcla formada por un agente oxidante y un agente reductor los cuales reaccionan para formar radicales y son usados para llevar polimerizaciones a bajas temperaturas <50°C. Entre los principales iniciadores de este tipo se encuentran los sistemas persulfato-bisulfito (ecuación 2.14). Usualmente el par redox reacciona rápidamente, por lo que uno o ambos componentes se deben alimentar durante el curso de la polimerización en emulsión. La elección del iniciador se hace de acuerdo a su solubilidad en la fase acuosa y su tiempo de vida media.^{2,5}



2.3.1.4 Monómero

Los monómeros se eligen con base a la aplicación que se desee puesto que son la materia prima para la producción del polímero, entre los más comunes se encuentran el estireno, butadieno, vinil acetato, acrilatos, metacrilatos y cloruro de vinilo. Además de los monómeros principales que van a conformar gran parte del látex, otros monómeros pueden ser adicionados en pequeñas cantidades para funciones específicas, tales como aquellos que pueden sufrir entrecruzamiento, denominados monómeros funcionales.

Otros componentes que pueden estar presentes en una polimerización en emulsión son:

- Buffers
- Agentes de transferencia de cadena
- Plastificantes
- Biocidas y fungicidas
- Antioxidantes y absorbedores de luz UV

2.3.2 Mecanismo de la polimerización en emulsión

De acuerdo a la descripción clásica basada en el modelo cualitativo propuesto por Harkins, en el proceso de polimerización en emulsión se presentan tres intervalos, los cuales se han establecido en base a: 1) comportamiento de la velocidad de polimerización, 2) la evolución del número de partículas y 3) la presencia o ausencia de micelas y gotas de monómero. En la figura 3 se representa de forma esquemática lo que ocurre en el sistema durante los tres intervalos de la polimerización, mientras que en la figura 4 se muestra el comportamiento de la conversión (X), la velocidad de polimerización (dX/dt) y el número de partículas (N_p).^{5,12}

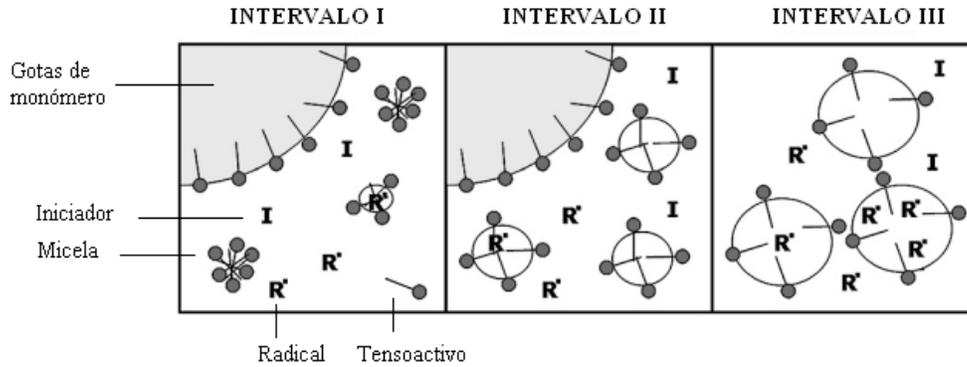


Figura 3. Intervalos en una polimerización en emulsión clásica.¹³

Durante el *Intervalo I*, tanto el número de partículas como la velocidad de polimerización incrementan con el tiempo, este termina con la desaparición de las micelas, las cuales son la principal fuente de nucleación. El tensoactivo es utilizado para estabilizar las partículas formadas.

Durante el *intervalo II*, el número de partículas permanece constante y las gotas de monómero proveen a las partículas en crecimiento el monómero requerido para mantener constante su concentración de equilibrio. El monómero es transportado a través de la fase acuosa hacía las partículas de polímero en crecimiento. La velocidad de polimerización durante este intervalo se considera constante. El final del intervalo esta dado por la desaparición de las gotas de monómero.

Durante el *intervalo III*, el monómero contenido en las partículas continúa polimerizando. La velocidad de polimerización disminuye como resultado de la disminución en la concentración de monómero dentro de las partículas de polímero. El número de partículas permanece constante. Al final de la polimerización puede ocurrir una autoaceleración en la velocidad de polimerización como resultado del efecto Trommsdorff o efecto gel, el cual es atribuido a la disminución en la velocidad de terminación entre radicales presentes en la partícula debido a un incremento interno de la viscosidad.

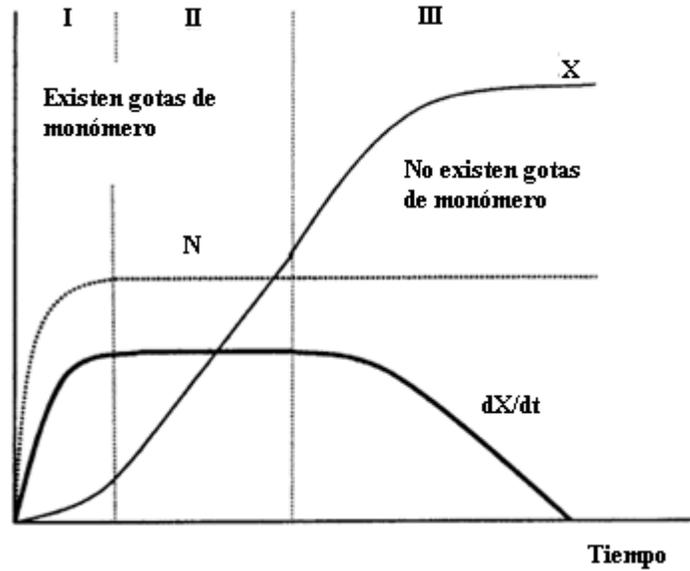


Figura 4. Descripción cualitativa clásica de los intervalos I, II y III. Evolución de la conversión (X), la velocidad de polimerización (dX/dt) y el número de partículas (N_p).¹²

2.3.3 Mecanismos de formación de partículas

La formación de partículas puede ocurrir por alguno de los siguientes mecanismos: nucleación micelar, nucleación homogénea, una combinación de estas, nucleación homogénea-coagulativa y nucleación coagulativa. En la figura 5 se muestra el esquema de estos mecanismos.

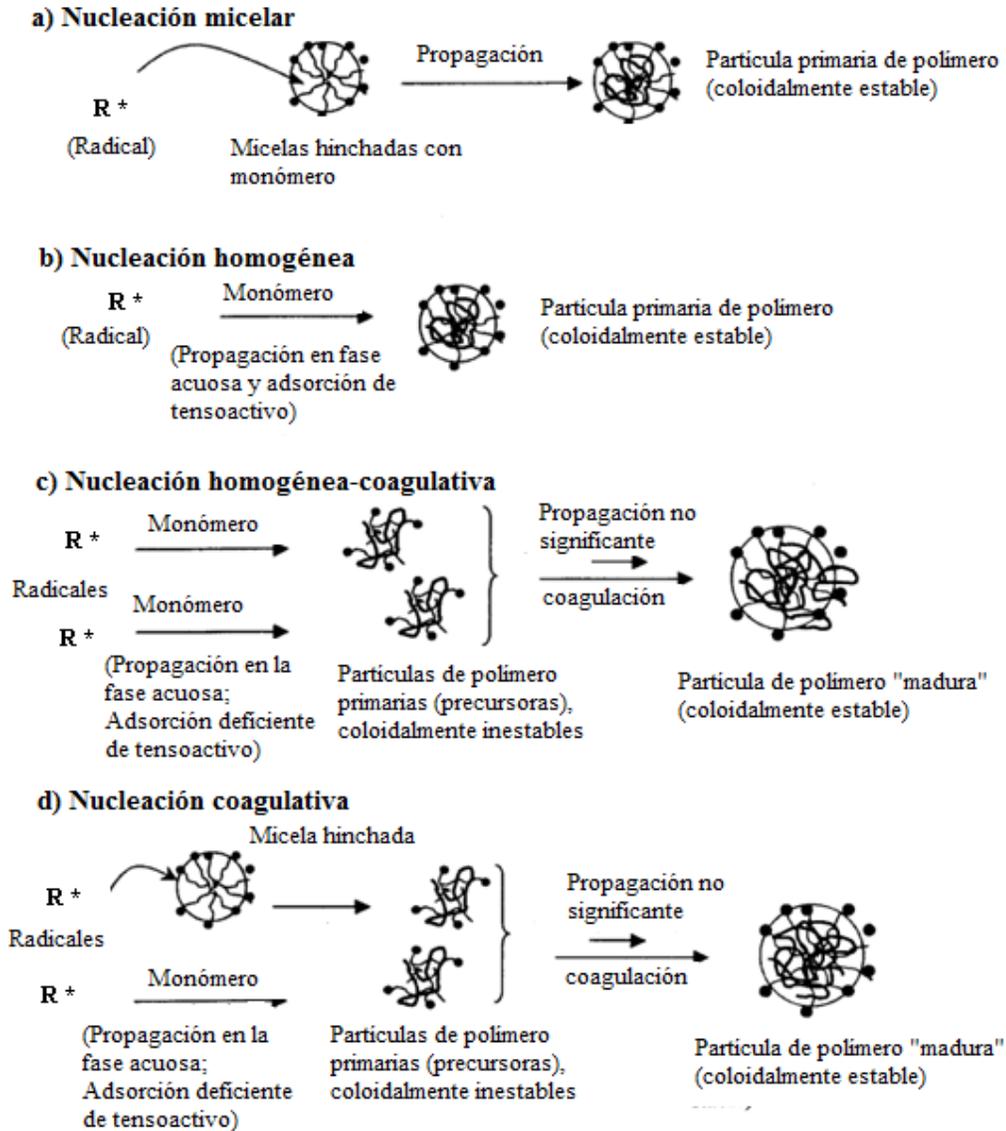


Figura 5. Mecanismos de nucleación: a) micelar, b) homogénea, c) homogénea coagulativa y d) coagulativa.¹²

La nucleación micelar consiste en la difusión de radicales generados en la fase acuosa hacia el interior de una micela hinchada con monómero, dando lugar a la formación de una partícula de polímero. La nucleación homogénea es generada por la precipitación de un radical propagante presente en la fase acuosa cuando este alcanza un grado de polimerización crítico, excediendo su límite de solubilidad. El radical toma tensoactivo del medio para formar una partícula. La nucleación homogénea-coagulativa se origina por la coagulación de partículas formadas por nucleación homogénea, mientras que la nucleación

coagulativa incluye la coagulación de partículas primarias formadas tanto por nucleación homogénea como por nucleación micelar.

El rol que desempeñan las micelas en los mecanismos de nucleación homogénea y homogénea-coagulativa es sólo el de proveer el tensoactivo requerido para estabilizar las partículas de polímero mientras que en los mecanismos de nucleación micelar y coagulativo, además de la anterior función, sirven como sitios de nucleación.¹²

2.3.4 Cinética de la polimerización en emulsión

La cinética de una polimerización se refiere a la rapidez a la cual ocurre dicha polimerización. La cinética de polimerización en emulsión es basada en la teoría de Smith y Ewart, la cual propone la entrada de radicales en las partículas de polímero. Los radicales pueden salir de la partícula, terminar con otro radical o iniciar la polimerización dentro de las partículas. El número promedio de radicales por partícula (\bar{n}) se puede derivar de acuerdo a tres diferentes situaciones (casos) en los cuales el tamaño de las partículas y la rapidez de salida del radical pueden variar. En el caso I, $\bar{n} \ll 0.5$, la salida de un radical que entra en una partícula es muy probable. Caso II, $\bar{n} = 0.5$, la rapidez de salida de los radicales es insignificante. La polimerización ocurrirá hasta que entre un segundo radical, la terminación es instantánea (cinética cero-uno). En el caso III, $\bar{n} \gg 0.5$, dos o más radicales pueden coexistir dentro de la partícula sin que haya terminación inmediata, el volumen de la partícula es más grande. En la figura 6 se representa un esquema de la cinética de Smith y Ewart.^{1-2, 5}

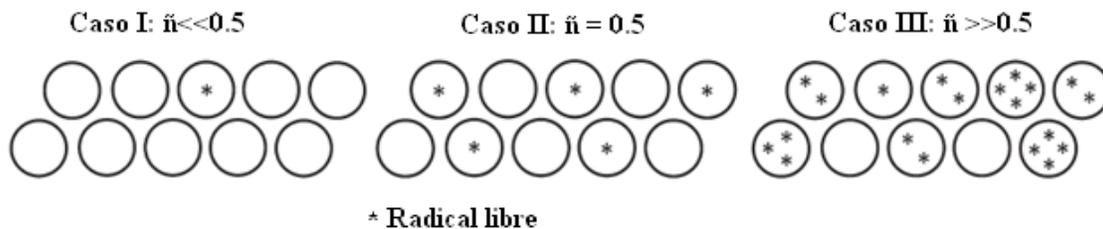


Figura 6. Representación esquemática de la cinética de Smith-Ewart, casos I-III.¹

2.3.5 Procesos de polimerización en emulsión

El tamaño, la estructura y la composición de las partículas de látex no solo dependen de los componentes en la formulación de la polimerización, también dependen de cómo estos se combinan. El proceso de polimerización en emulsión puede modificarse controlando el modo de la alimentación de dichos componentes para obtener partículas con características específicas. Los tres principales procesos utilizados son: a) *polimerización en lotes*, b) *en semicontinuo* y c) *continuo* (figura 7).²

En una polimerización *en lotes*, todos los componentes son adicionados al inicio en el reactor. La reacción inicia cuando se incorpora el iniciador y se alcanza la temperatura deseada, con formación y crecimiento de partículas de forma simultánea. Existe poco control sobre el curso de la polimerización y sobre la remoción del calor generado por la polimerización. Una manera de tener reproducibilidad sobre el número de partículas, es utilizar una semilla de látex al inicio de la polimerización. La polimerización en lotes ofrece poco control en la composición de copolímeros.

En un proceso de polimerización *en semicontinuo*, solo una parte de la formulación total es adicionada al inicio de la reacción, el resto se adiciona durante el curso de la polimerización. La adición controlada del monómero al medio de reacción facilita el control de: la velocidad de polimerización, la generación de calor, la composición del copolímero y la morfología de las partículas formadas.

En un proceso de polimerización *en continuo*, como su nombre lo dice, los componentes son adicionados de manera continua, mientras que el látex es removido simultáneamente a la misma velocidad. Ofrece las ventajas de una alta producción, remoción del calor estacionario y látex uniformes.

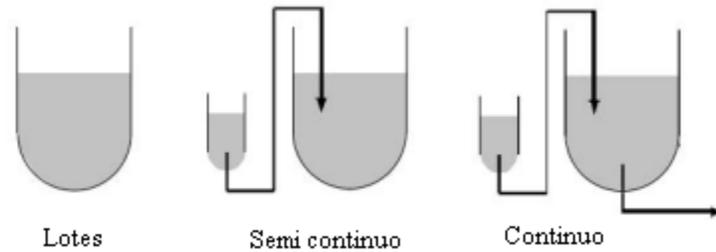


Figura 7. Formas de operación en polimerización en emulsión.⁵

2.4 Mecanismo de formación de película

En aplicaciones tales como recubrimientos base agua, los látex son aplicados sobre un sustrato formándose una película durante el tiempo de secado. En el proceso de formación de una película a partir de un látex polimérico, las cadenas de polímero deben ser capaces de difundirse a través de la interfase entre las partículas. Es deseable que las cadenas de polímero sean preferentemente lineales para facilitar el proceso de difusión. El entrecruzamiento de estas cadenas después de que se ha formado la película mejorará las propiedades mecánicas, así como su resistencia a productos químicos o a condiciones extremas de humedad. En cambio, si el entrecruzamiento ocurre dentro de las partículas, se dificultará la difusión de las cadenas entre partículas lo cual ocasionará la formación de una película de baja calidad.

En la forma más general, el proceso de formación de película involucra tres etapas (figura 8). En la primera etapa, el agua comienza a evaporarse y las partículas empiezan a entrar en contacto entre sí. Durante la segunda etapa, el agua continua evaporándose, lo cual trae consigo una compresión, lo que ocasiona una deformación de las partículas en celdas poliédricas. Cada celda consiste de una partícula con núcleo hidrófobo y una membrana hidrófila formada por el tensoactivo utilizado para estabilizar al látex. Esta etapa es gobernada por la relación entre una fuerza impulsora y la resistencia a la deformación de las partículas. La deformación de las partículas es afectada por dos factores: la T_g del polímero y la temperatura de secado. La resistencia a la deformación de la partícula es menor si la T_g del polímero disminuye y también disminuye si la

temperatura de secado es ligeramente mayor que la T_g del polímero. Un incremento en la temperatura trae consigo un aceleramiento en el proceso de formación de la película. La temperatura a la cual las fuerzas de deformación de la partícula prevalecen es llamada temperatura mínima de formación de película (MFFT, por sus siglas en inglés). Una película homogénea y con buenas propiedades mecánicas será formada cuando el látex es secado por encima de la MFFT. Finalmente, en la tercera etapa ocurre una interdifusión de cadenas de polímero a través de la interface de las partículas (coalescencia de las partículas). El grado de difusión depende del peso molecular del polímero, la estructura de la partícula, la temperatura y la presencia de compuestos que actúan como plastificantes. La interdifusión lleva al desarrollo de una película entrecruzada en presencia de compuestos que puedan sufrir entrecruzamiento.¹⁴

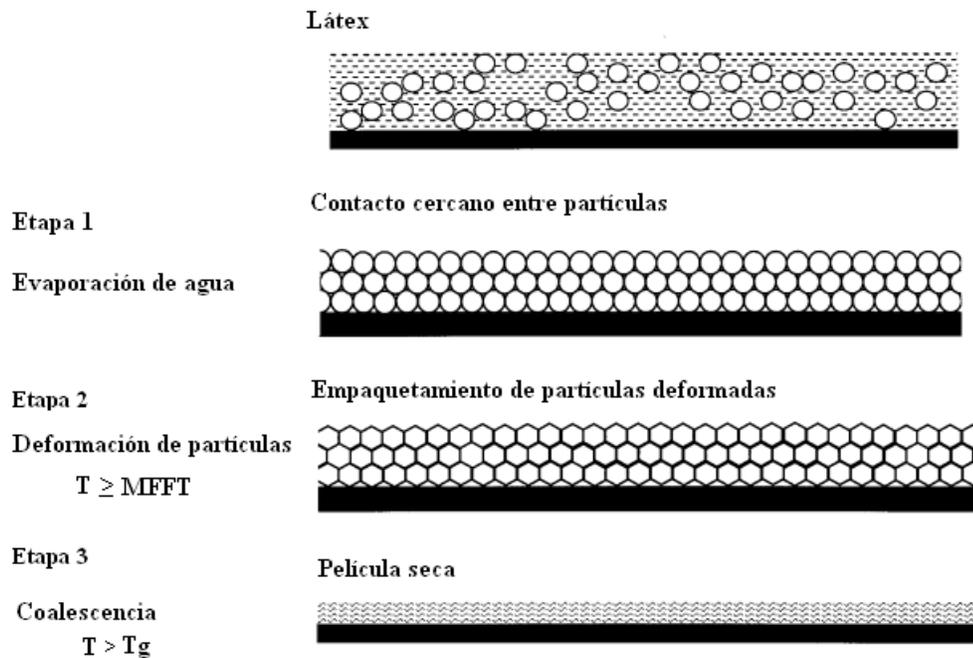


Figura 8. Proceso de formación de película.

2.5 Recubrimientos anticorrosivos

2.5.1 Introducción

El fenómeno de la corrosión en metales representa un problema importante tanto en la investigación básica como en la industria. Las estrategias para evitar y/o prevenir el

fenómeno de la corrosión juegan un rol de vital importancia en el desarrollo industrial y económico. Con el incremento de las regulaciones ambientales los recubrimientos base agua han remplazado a los recubrimientos base solvente.^{15, 16}

Dentro de los beneficios y ventajas que ofrece un recubrimiento base agua se encuentran: el bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC), olores menos desagradables, menor riesgo de salud a la exposición de disolventes tóxicos, entre otros.^{15, 16} El rendimiento y la durabilidad de un recubrimiento se ven afectados por factores internos, es decir propios del sustrato tales como tipo de material (acero, aluminio) y condiciones de la superficie (limpieza, rugosidad, pre-tratamiento); y por factores externos tales como la agresividad del medio ambiente (temperatura, humedad, productos químicos, radiación UV) y el tipo de exposición (atmosférica, inmersión). La combinación correcta de los componentes y la aplicación adecuada puede conducir a un recubrimiento que ofrece protección duradera al mismo tiempo que se conserva el aspecto estético.

2.5.2 Recubrimientos base agua

Entre los polímeros que se utilizan en aplicaciones de recubrimientos anticorrosivos se encuentran los acrílicos, epóxicos, uretanos y alquídicos. Puesto que este grupo de polímeros son poco solubles en agua, se constituye un cambio en la formulación del recubrimiento, diferente de aquellos base solvente.^{15, 17}

La formulación de un recubrimiento base agua no solo implica sustituir el solvente por agua, es necesario rediseñar el sistema por completo. Una vez que se ha obtenido la resina (látex), el siguiente paso es la formulación para la obtención del recubrimiento que se utilizará para proteger al metal. Los recubrimientos pueden formularse a partir de una gran variedad de componentes, sin embargo, la formulación involucra un grupo principal de cinco componentes que son: aglutinantes (resina polimérica), pigmentos, rellenos, aditivos y disolventes (generalmente solo agua).^{15, 18}

La resina funciona como aglutinante de los pigmentos y otros aditivos sólidos y será la que los mantendrá unidos al metal. Los pigmentos son partículas sólidas finamente divididas dispersadas en el recubrimiento por medio de la resina en la película final, se utilizan para proveer el color. Algunos aditivos como son los tensoactivos juegan un rol muy importante en la formulación de un recubrimiento ya que por un lado se utilizan como agentes emulsificantes, pero también se utilizan como aglutinantes de los pigmentos y se emplean como agentes humectantes. En general, otros aditivos pueden ser utilizados para actuar como estabilizadores UV, agentes de coalescencia, antiespumantes, plastificantes, etc.^{17, 19}

2.5.3 Resina polimérica (látex)

Puesto que la resina polimérica es el componente mayoritario en la formulación del recubrimiento, sus propiedades de estructura, composición, distribución de pesos moleculares, entrecruzamiento, entre otras, determinaran las propiedades finales. Algunas de las propiedades que debe presentar la resina son: buena adhesión al metal, buenas propiedades mecánicas y baja permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno.

Generalmente, la temperatura de transición vítrea (T_g) es la primer propiedad que se considera al momento de diseñar un copolímero y puede ser controlada combinando monómeros cuyos polímeros poseen diferentes valores de T_g (bajos, medios o altos). La T_g debe ser lo suficientemente baja para permitir la difusión de las cadenas durante la formación de la película y suficientemente alta para asegurar una adecuada dureza de la película. Por un lado, una T_g baja es la responsable de una buena elasticidad en la película y alto brillo mientras que una T_g alta proporciona una buena resistencia de bloqueo y dureza superficial.

Los polímeros estiren-acrílicos son utilizados ampliamente en la formulación de recubrimientos debido a sus buenas propiedades entre las que destacan una buena adhesión, fotoestabilidad, resistencia a la hidrólisis, a químicos y a la radiación ultravioleta.^{15, 18} Los monómeros acrílicos y estirenicos tienen como característica la facilidad con la que pueden

ser copolimerizados con una gran variedad de monómeros bifuncionales (monómeros que cuentan con un grupo funcional además del doble enlace vinílico). Aún cuando estos monómeros se agregan en cantidades menores que el 10% en peso del copolímero, una vez incorporados a la cadena polimérica sus grupos funcionales pueden impartir ciertas características al copolímero, tales como, generar sitios de entrecruzamiento, mejorar la adhesión, incrementar la compatibilidad con otros polímeros, etc. Algunos de estos monómeros son el 3-isopropenil- α,α dimetil bencilo (TMI), metacrilato de glicidilo (GMA), ácido metacrílico (MAA), metacrilato de hidroxietilo (HEMA), metacrilato de alilo (ALMA), etc.²

La copolimerización de monómeros convencionales con monómeros funcionales permite obtener sistemas capaces de formar entrecruzamientos. Una forma de llevar a cabo el entrecruzamiento de un látex es mediante curado térmico, sin embargo el entrecruzamiento inducido térmicamente requiere un dispositivo externo lo cual limita su aplicación. Por otro lado, látex auto-reticulables a temperatura ambiente proporcionan una gran versatilidad para aplicaciones en la industria debido a sus bajas temperaturas de curado. Estos látex deben ser estables, pero además, cuando se aplican en un sustrato, deben formar una película entrecruzada vía reacción de grupos durante y/o después de la evaporación del agua. Las resinas auto-reticulables a temperatura ambiente son preferidas ya que hay una reducción en energía y costos. Una forma de llevar a cabo la auto-reticulación de la resinas es utilizando grupos isocianato (NCO) como agentes de entrecruzamiento.²⁰

Monómeros que contienen grupos isocianato han sido usados para el entrecruzamiento de polímeros y son altamente reactivos, especialmente con compuestos que contienen hidrógenos activos tales como alcoholes y aminas. Los grupos NCO también reaccionan con agua y la reacción puede ocurrir a temperatura ambiente con o sin la presencia de un catalizador. A pesar de las ventajas que ofrece el uso de isocianatos (buena estabilidad, resistencia a la abrasión, alta tolerancia de humedad), no han recibido mucha atención en los sistemas base agua. Probablemente esto se deba a que los grupos isocianato pueden sufrir hidrólisis durante la preparación o el almacenamiento del

recubrimiento, es por ello, que en el diseño del látex se debe buscar reducirse la pérdida por reacción espontánea con agua.²⁰

2.6 Monómero isocianato de 3-isopropenil- α , α dimetilbencilo (TMI)

El TMI es un monómero bifuncional (figura 9) 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 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 a cabo posteriormente reacciones de entrecruzamiento.

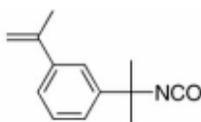


Figura 9. Estructura química del TMI

El grupo NCO en el TMI es considerado relativamente resistente a la hidrólisis debido a los dos grupos metilo vecinos, los cuales brindan un impedimento estérico contra los ataques de agua, lo cual hace factible el uso de TMI en polimerizaciones en emulsión. No obstante, aunque los grupos NCO sobrevivan durante la preparación del látex es muy probable que la funcionalidad NCO se pierda durante el almacenamiento del mismo, debido a la constante exposición de los grupos NCO al agua. Por lo tanto, es necesario conocer el tiempo de vida del grupo NCO en los látex que contengan TMI, el cual debe ser suficientemente largo para asegurar que no existe una pérdida significativa durante el tiempo de almacenamiento promedio antes de utilizarse.

Los grupos colgantes NCO incorporados en la copolimerización de monómeros acrílicos y/o estirenicos con TMI sufren reacciones de entrecruzamiento durante la formación de la película a temperatura ambiente en presencia de agua. La reacción entre el isocianato y el agua toma lugar en una reacción de dos etapas (Figura 10).

Tabla 1. Referencias sobre copolimerizaciones en emulsión de BuA/St.

Referencia	Bu/St	Iniciador	Tensoactivo	CTA	T °C	Proceso
Santos et al. ²²	0/100- 100/0	APS	SDS	N/A	60,65, 70,85	Lotes
Yang y Yang ²³	72/8,8/72	KPS	SDS	N/A	60,70	Lotes
Plessis et al. ²⁴	100/0- 90/10	KPS	SDS	N/A	75	Semicontinuo
Zoco et al. ²⁵	50/50	KPS	SDS	DDM	70	Lotes, semicontinuo
Helmiyati y Budianto ²⁶	variable	APS	SDS	N/A	75	Semicontinuo
Hua y Dubé ²⁷	75/25, 65/35	KPS	SDS	DDM	60	Semicontinuo
Núñez-Pérez et al. ²⁸	15/85,30/ 70,50/50	KPS	SDS, Tween- 20	N/A	70	Lotes, semicontinuo

KPS-persulfato de potasio; APS-persulfato de amonio; SDS-dodecil sulfato de sodio; DDM-dodecil mercaptano

2.8 Polimerizaciones en emulsión con TMI

Formulaciones basadas en TMI se introdujeron por primera vez por Dexter et al.,²⁹ a partir de entonces se han reportado diversos sistemas poliméricos funcionalizados con TMI. Mohamed et al.,³⁰ llevaron a cabo la copolimerización en masa de TMI-St, TMI-MMA y TMI-BuA y determinaron las relaciones de reactividad de cada par de monómeros, encontrando que la incorporación de TMI al copolímero se favorece en el siguiente orden: BuA>MMA>St. La copolimerización de TMI-St también fue estudiada por Wu et al.,³¹ y Barner et al.³² Por otro lado, la obtención de látex funcionalizados con TMI en sistemas de tres componentes (terpolímeros) ha sido objeto de estudio por varios grupos de investigadores, los cuales se mencionan en los siguientes párrafos.

Inaba et al,³³ 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 metacrílico MAA. Utilizaron un sistema redox como iniciador y una baja temperatura (40°C) para reducir la hidrólisis del TMI durante la polimerización. El tensoactivo utilizado fue SDS y en las miniemulsiones se utilizó hexadecano o alcohol cetílico en combinación con el SDS. Lo que obtuvieron fueron películas de látex entrecruzadas a temperatura ambiente y encontraron que las reacciones de entrecruzamiento se ven incrementadas con un mayor contenido de TMI y por la presencia de pequeñas proporciones de MAA.

Mohamed et al,^{34,35,36} llevaron a cabo la terpolimerización en emulsión de TMI con monómeros acrílicos, como el metacrilato de metilo y el acrilato de butilo. Obtuvieron varios látex vía lotes, en semicontinuo y utilizando semilla con la finalidad de controlar la composición del polímero, el tamaño de las partículas y la ubicación del TMI en las partículas de látex. Estudiaron la cinética de la reacción, encontrando que la velocidad de polimerización disminuye con el incremento de la concentración de TMI. Llevaron a cabo las reacciones a 40 °C y utilizaron un sistema de iniciación redox (persulfato de amonio (APS) y metabisulfito de potasio (KMBS)). Los tensoactivos que utilizaron fueron el SDS y el Aerosol MA-80. En algunos experimentos modificaron el pH previo a la formación de películas utilizando NaHCO₃ y NaOH, lo cual mostro tener un incremento en el entrecruzamiento. Emplearon trietil amina (TEA) como catalizador del entrecruzamiento y determinaron las propiedades mecánicas de las películas. Tanto el módulo como el esfuerzo a la cedencia incrementan con una mayor cantidad de TMI en el terpolímero, sin embargo la elongación a la ruptura y la dureza se vieron disminuidas. Con base en los resultados, mencionan que el uso de un 2% en peso de TMI con respecto a la mezcla total de monómeros, es suficiente para mejorar significativamente las propiedades de resistencia a la tensión de las películas poliméricas. También estudiaron la incorporación de monómeros con funcionalidades hidroxilo, amino y carboxilo. Los monómeros hidroxilo no afectaron las reacciones de entrecruzamiento y los amino provocaron un entrecruzamiento prematuro, mientras que los grupos carboxilo catalizaron las reacciones de entrecruzamiento encontrándose también una mejora en las propiedades mecánicas.

He et al,³⁷ estudiaron la hidrólisis de los grupos isocianato presentes en el TMI, durante la polimerización y durante el proceso de formación de película, en látex con partículas con diferente relación núcleo/coraza, mediante espectroscopia FTIR-ATR. Encontraron que con un menor espesor de la coraza, la hidrólisis fue mayor puesto que el TMI se encontraba más expuesto al contacto con el agua.

Lovell y Yoon,^{20, 38} reportaron la polimerización en emulsión de látex de poli(BuA/MMA/TMI) preparados mediante procesos de polimerización por lotes y en semicontinuo a 40°C, utilizando un sistema de iniciación tipo redox (APS y KMBS). El tensoactivo empleado fue Aerosol MA-80. En algunos experimentos se incorporó ácido metacrílico (MAA) en una relación similar al TMI (2 y 5%). El monitoreo de la estabilidad de los grupos NCO durante el almacenamiento del látex se llevo a cabo por FTIR. Los resultados mostraron que los látex pierden gradualmente la funcionalidad NCO entre 1 y 2 semanas dependiendo de la morfología de la partícula. La velocidad de pérdida de los grupos NCO incrementa con la incorporación de MAA y con el incremento en el pH cuando se adiciona NaOH. Las propiedades de las películas obtenidas dependen del nivel de TMI, del pH del látex, de la incorporación de MAA y de la morfología de la partícula. Observaron que el grado de entrecruzamiento y las propiedades mecánicas de las películas a partir de látex obtenidos en un proceso en lotes incrementan con el aumento en el nivel del TMI, con el incremento en el pH y con la incorporación de MAA. El desarrollo de una morfología núcleo coraza, mostro desventajas. Por un lado, el conjunto TMI/MAA fue más susceptible a la hidrólisis cuando este se localizaba en la coraza, mientras que al ubicarse solamente en el núcleo, la fuerza de unión entre partículas al momento de formación de películas se vio disminuida por la poca disponibilidad de los grupos funcionales para que eventualmente ocurriera el entrecruzamiento. Los látex obtenidos son relativamente estables coloidalmente durante su almacenamiento, sin embargo sufren hidrólisis de los grupos NCO y parcial entrecruzamiento intrapartícula, lo cual convierte las partículas en microgeles. Las propiedades mecánicas de las películas de los látex almacenados, son inferiores a los las de los látex recién obtenidos. En base a estos resultados los autores proponen que para obtener las propiedades óptimas de la película, los látex deben usarse en un tiempo corto posterior a su preparación. Lovell y Yoon²¹ también estudiaron a mayor

detalle el mecanismo de entrecruzamiento que puede ocurrir en la formación de película a partir de látex funcionalizados con TMI, utilizando reacciones modelo en una mezcla de TMI, agua y ácido acético.

Treviño et al,³⁹ llevaron a cabo la polimerización en emulsión del acetato de vinilo (VAc), acrilato de butilo (BuA) y TMI, en un proceso por lotes utilizando como tensoactivo dodecil sulfato de sodio SDS y/o dodecibenceno sulfonato de sodio SDBS. Las polimerizaciones se efectuaron a 40°C, utilizando un iniciador tipo redox (KPS y KMBS). Mencionan que independientemente del tensoactivo utilizado, no existió un efecto en el tamaño final de las partículas, además los látex fueron poco estables durante el almacenamiento a temperatura ambiente como resultado de la hidrólisis del TMI.

En un reporte más reciente, Ramírez et al,⁴⁰ hicieron un estudio sobre la hidrólisis del TMI y el efecto del pH sobre estabilidad coloidal de los látex durante su almacenamiento. Efectuaron una serie de polimerizaciones en lotes a 40°C empleando el sistema VAc/BuA/TMI, Aerosol A-103 como tensoactivo y un iniciador redox (KPS y KMBS). Determinaron que de los valores de pH (3,5 y 7) a los que se ajustó cada látex fue en los dos últimos donde no solo se mejoró la estabilidad coloidal, sino que además hubo una disminución en la hidrólisis del TMI. Puesto que los látex con pH=5 muestran un incremento en el Dp aún cuando no hubo hidrólisis de los grupos NCO, los autores sugieren que la hidrólisis parcial del grupo isocianato no afecta la estabilidad coloidal de los látex y atribuyen el rol del tensoactivo como el principal factor.

DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Dentro de los trabajos reportados en literatura podemos mencionar que persisten los siguientes problemas al intentar obtener resinas aglomerantes (funcionalizadas con TMI) que pueden emplearse en la obtención de recubrimientos base agua para ser aplicados en la protección de piezas metálicas.

- a) Baja estabilidad coloidal en el almacenamiento de los látex obtenidos vía procesos semicontinuo.
- b) Con los métodos de polimerización reportados se obtienen bajo contenido de sólidos.
- c) La hidrólisis del TMI en los látex es elevada.
- d) Los valores de permeabilidad al vapor de agua y oxígeno no han sido reportados en películas obtenidas a partir de látex con TMI.

La finalidad de este trabajo es obtener látex que puedan entrecruzar a temperatura ambiente, y dado que la mayoría de las aplicaciones requieren el almacenamiento de los látex hasta por más de 6 meses, se desea que estos sean estables durante la polimerización y durante el almacenamiento, en un extenso periodo de tiempo. Además, puesto que las aplicaciones destinadas de los látex demandan un alto contenido de sólidos (>40%), a diferencia de la mayoría de los reportes previos (20% sólidos), aquí se reporta la obtención de látex con un contenido de sólidos cercano al 50%. Por otro lado, dentro de los reportes encontrados en la literatura y aquí expuestos en polimerizaciones que incluyen al TMI como monómero, se han utilizado principalmente los tensoactivos Aerosol MA-80, SDS y SDBS, sin embargo, no existen reportes del uso del tensoactivo Aerosol EF-800, un tensoactivo aniónico del tipo sulfosuccinato. No obstante, Botelho y Bittencourt⁴¹ reportaron el uso de este tensoactivo, como una alternativa para la sustitución de tensoactivos del tipo alquil fenol etoxilado en la obtención de un látex para aplicación en pinturas, sin obtener pérdidas en las propiedades de la misma.

HIPÓTESIS

Los látex obtenidos de la terpolimerización de BuA/St/TMI por medio de la polimerización en emulsión en semicontinuo serán coloidalmente estables durante la polimerización y durante el almacenamiento, a partir de los cuales se formaran películas que entrecrucen a temperatura ambiente, lo cual favorecerá la reducción de la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno. El tamaño de las partículas del látex tendrá un efecto en la hidrólisis del TMI, debido a que partículas de mayor tamaño tienen menor área de contacto y por lo tanto tendrán mayor resistencia a la hidrólisis, incrementando la estabilidad de los productos obtenidos.

OBJETIVO

Obtener látex que sean coloidalmente estables durante la polimerización y durante el almacenamiento para el sistema poli(BuA/St/TMI), para su uso en la formulación de un recubrimiento base agua.

Objetivos particulares:

1. Estudiar el efecto del tipo y concentración de tensoactivo, y el efecto del tiempo de adición de monómeros durante la polimerización.
2. Estudiar el efecto de la diferente composición de monómeros en la alimentación, sobre las propiedades de látex formulados con una concentración constante de TMI.
3. Estudiar el efecto de la diferente composición de monómeros en la alimentación, sobre las propiedades de películas obtenidas a partir de látex formulados con una concentración constante de TMI.
4. Estudiar el efecto del contenido de TMI sobre las propiedades de los látex y de películas obtenidas a partir de éstos.
5. Formulación de un recubrimiento base agua a partir de látex obtenidos con diferente contenido de TMI.

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se presenta la parte experimental, la cual incluye el proceso de obtención de los látex, la medición de las propiedades de las películas obtenidas a partir de estos, la formulación del recubrimiento, y las técnicas de caracterización utilizadas.

3.1 Reactivos y materiales

A continuación se muestra el origen, pureza y tipo de purificación (cuando procedía) de los compuestos empleados.

Los monómeros acrilato de butilo (Aldrich 99%) y estireno (Aldrich 99%) fueron lavados con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 5% en peso con la finalidad de remover el inhibidor, secados con cloruro de calcio y posteriormente destilados a vacío y almacenados a 7 °C antes de usarse.

Los siguientes reactivos, fueron utilizados como se recibieron:

- Isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (Aldrich 96%)
- Persulfato de potasio (Aldrich 99%)
- Metabisulfito de potasio (Aldrich 98%)
- Hidroquinona (Aldrich 99%)
- Dibutil amina (Aldrich 99%)
- Tolueno anhidro (Aldrich 99.8%)
- Alcohol isopropilico (Aldrich 99.7%)
- Bicarbonato de sodio (Aldrich 99%)
- Ácido clorhídrico (Aldrich 37.6%)
- Tetrahidrofurano (Aldrich 99.9%, grado HPLC)
- Acetona (Aldrich 99.5%)
- Aerosol MA-80 (CYTEC, 80% de sólidos)
- Aerosol EF-800 (CYTEC, 50% de sólidos)

3.2. Obtención y caracterización de los látex

3.2.1 Polimerizaciones

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor enchaquetado de 500 ml, el cual estaba provisto de 5 bocas, utilizando la boca central para la agitación mecánica efectuada por una flecha y 3 propelas de acero inoxidable, una boca para inyectar iniciadores y flujo de nitrógeno, una más para los monómeros, otra para colocar un condensador con un sistema de enfriamiento y finalmente una para toma de muestra. En la figura 11 se muestra una fotografía del reactor. La temperatura de reacción fue de 40°C, la cual fue controlada por un baño recirculador polyscience conectado a la chaqueta del reactor. Se empleó un par redox como iniciadores, persulfato de potasio (oxidante) y metabisulfito de potasio (reductor). Se utilizó Aerosol EF-800 o Aerosol MA-80 como tensoactivo. En todos los experimentos se utilizó agua destilada, la cual fue desionizada a través de 4 columnas de intercambio iónico Cole Parmer y a su vez fue filtrada a través de una membrana de celulosa con un tamaño de poro de 0.2 micras. Las polimerizaciones se efectuaron bajo flujo de nitrógeno al 99% de pureza. El procedimiento de las polimerizaciones se describe a continuación:

Se adicionó el tensoactivo en el reactor con la mayor parte de agua formándose la solución micelar y se agitó la mezcla a una velocidad de 300 rpm. El resto de agua se utilizó para preparar las soluciones de los iniciadores. La solución micelar se burbujeó con nitrógeno por un periodo de 30 minutos y a la par se inició el calentamiento del reactor haciendo circular agua a 40°C por la chaqueta del reactor. Pasado este tiempo se adicionó el 5% de la mezcla total de monómeros, seguido por la adición del 33% de los iniciadores y se dejó que transcurriera la reacción por un periodo de 30 minutos en un proceso en lotes. Pasado este tiempo se inició la adición en semicontinuo del resto de la mezcla de monómeros y de los iniciadores, la cual se realizó utilizando bombas de infusión KD Scientific. Para adicionar los iniciadores se utilizó una bomba de infusión doble y se utilizaron dos jeringas de plástico de 25 ml; en el caso de los monómeros se utilizó una bomba sencilla y se utilizaron jeringas de 60 ml, las cuales se intercambiaban al terminarse el contenido de cada una, hasta completar la adición total de monómeros. La adición del

monómero se hizo en un tiempo de t horas mientras que el iniciador en un tiempo de $t+1$ horas para obtener la mayor conversión posible.



Figura 11. Reactor de 5 bocas con chaqueta de vidrio, de 500 ml.

3.2.2 Determinación de la conversión por gravimetría

Durante la reacción se tomaron muestras a diferentes tiempos; una antes de iniciar el proceso en semicontinuo y eventualmente al término de la adición de cada jeringa de monómero, finalmente al término de la adición de los iniciadores. Se tomaron muestras de 2 ml aproximadamente con ayuda de una jeringa de plástico de 5 ml. Las muestras se colocaron en viales que contenían 0.5 g de una solución de hidroquinona al 4% en peso con la finalidad de detener la polimerización y se taparon con un trozo de lana. Las muestras se congelaron durante una hora y posteriormente se liofilizaron a un vacío de 387×10^{-3} milibares con ayuda de un liofilizador freezezone 6 de Labconco, con lo cual se eliminó el agua y el monómero residual durante un periodo mínimo de 15 horas. Por gravimetría se obtuvo el porcentaje de conversión.

3.2.3 Determinación del tamaño de partícula

Para determinar la evolución del tamaño de las partículas a lo largo de la polimerización, al tiempo que se hizo la toma de muestra para calcular el porcentaje de conversión, se separó 1 ml de la muestra en otro vial que contenía 3 ml de agua

desionizada/filtrada. Posteriormente, de la muestra contenida en este vial se tomó una gota y se colocó en una celda desechable, se diluyó con aproximadamente 2 ml de agua desionizada/filtrada. Las mediciones (3 p/muestra) se efectuaron mediante dispersión cuasielástica de luz (QLS) a 25°C con ayuda de un dispersor de luz Zetasizer Nano S-90 equipado con un láser de argón. Se determinó el diámetro promedio intensidad, Dz.

3.2.4 Determinación del número de partículas

El número de partículas se determinó a partir de la siguiente ecuación:⁴²

$$N_p = (6M_0x/\pi\rho_p D_v^3) \quad (3.1)$$

Donde:

M_0 = concentración del monómero, x = conversión, ρ_p = densidad del polímero y D_v = diámetro promedio en volumen.

La densidad del terpolímero (BuA/St/TMI) se obtiene de promediar las densidades de los homopolímeros relacionadas con la fracción en peso de cada polímero. Los valores de las densidades para este sistema fueron PBuA⁴³ = 1.08 g/cm³ y PSt² = 1.05 g/cm³, en tanto la contribución del TMI se desprecia, debido a su bajo porcentaje en relación a los otros dos monómeros.

3.2.5 Determinación del contenido de TMI en los látex

La determinación del contenido de TMI presente en los látex se hizo titulando los grupos isocianato siguiendo el procedimiento reportado por Xu et al⁴⁴, el cual está basado en la norma ASTM D2572-87. Se liofilizó una muestra del látex para eliminar el agua y el monómero residual. Se tomaron 3 muestras de aproximadamente 0.5g del látex liofilizado y se colocaron en 3 matraces erlenmeyer de 250 ml a los cuales se adicionaron 50 ml de tolueno anhidro para disolver el polímero en un periodo de 4-6 horas. Los matraces se taparon con aluminio. Posteriormente a cada matraz se le adicionaron 25 ml de una

solución 0.02 N de dibutilamina en tolueno anhidro y se agito por 10 minutos más. Subsecuentemente se adicionaron en cada matraz 50 ml de isopropanol y 4 gotas de indicador azul de bromofenol al 0.1%. Finalmente, las muestras se titularon con una solución de HCl~0.02 N valorada bajo la norma ASTM E200-08. El final de la titulación se determinó con ayuda del indicador, observándose un cambio de color en el analito con la incorporación del titulante, de azul marino (básico) a amarillo (ácido).

3.2.6 Medición de la viscosidad de los látex.

Para la medición de la viscosidad de los látex, se utilizó un viscosímetro Brookfield modelo DV-11. Se utilizó el husillo número 2 a una velocidad de 30 rpm. Antes de efectuar las mediciones las muestras se acondicionaron a 25°C durante 1 hora.

3.2.7 Determinación del peso molecular

Los pesos moleculares (M_n y M_w) y la distribución de pesos moleculares de la fracción soluble de polímero se determinaron mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC). Se utilizó un equipo marca Waters con un detector de índice de refracción (IR), empleándose una curva de calibración de estándares de poliestireno. Con el objeto de eliminar el monómero residual y tensoactivo disuelto se llevo a cabo una diálisis de las muestras a analizar, por un periodo de 5 días. Pasado este tiempo, las muestras se congelaron y se liofilizaron durante 24 horas. Posteriormente las muestras fueron preparadas en THF a una concentración de 1 mg/ml y se dejaron en reposo por 24 horas. Finalmente la fracción soluble se hizo pasar a través de un filtro de 0.2 micras. El análisis se efectuó a un flujo de 1 ml/min utilizando THF grado HPLC como fase móvil.

3.2.8 Pruebas de adhesión de los látex

Para efectuar estas pruebas se utilizaron probetas de acero con dimensiones de 5cm de largo y 5 cm de ancho. Dichas probetas se limpiaron con tolueno para eliminar cualquier residuo de polvo e impureza presentes. Una vez limpias las probetas se sumergieron en el látex por 2 segundos y posteriormente se dejaron secar en posición vertical, a temperatura ambiente. Se hicieron ensayos de adherencia cualitativos a distintos tiempos de secado. Las mediciones se hicieron en base a la norma mexicana NMX-U-065-SCFI-2011 la cual se aplica para evaluar recubrimientos, pinturas, barnices y productos afines. Se hicieron dos repeticiones de cada medición y se obtuvo un promedio.

3.3 Propiedades de las películas obtenidas a partir de los látex

3.3.1 Formación de películas a partir de látex de poli(BuA/St/TMI)

Las películas se hicieron al día siguiente de la obtención de los látex. Para formar las películas se vierte el látex sobre una placa de madera cubierta por una película de teflón y delimitada rectangularmente (22 x 32 cm) por porta objetos de vidrio de 1 mm de espesor. Con ayuda de una varilla de vidrio se esparce homogéneamente el látex a lo largo de la superficie de la placa. Las películas se secaron por 3 días a temperatura ambiente colocadas en una estufa de vacío (apagada) para evitar corrientes de aire. Pasado este tiempo las películas se desprendieron de la placa y continuo el proceso de secado bajo condiciones de temperatura (23 ± 2 °C) y humedad ($50 \pm 5\%$) controladas, por un periodo mínimo de 7 días más, antes de efectuar algún tipo de evaluación.

3.3.2 Espesor de las películas

El espesor de las películas se determinó utilizando un micrómetro digital Mitutoyo modelo DI-C1121BT. Se hicieron mediciones en distintos puntos y se obtuvo un valor promedio.

3.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A partir de la película se cortó una pequeña muestra de peso conocido y se analizó con un calorímetro diferencial de barrido TA instruments modelo 9105 equipado con un sistema de enfriamiento. El equipo se calibró con un estándar de indio. El análisis se efectuó en un intervalo de -80 a 80 °C, a una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Se eliminó la historia térmica de la muestra y el valor de la Tg se determinó a partir del termograma obtenido en un segundo calentamiento.

3.3.4 Contenido de gel e índice de hinchamiento

La determinación del contenido de gel e índice de hinchamiento se hizo gravimétricamente, para ello, se cortó un trozo de película de aproximadamente 1 x 2 cm, se registró el peso (P_1) de la película y se colocó en un vial de 20 ml. Se adicionaron 10 ml de acetona y el vial se tapó; este permaneció en reposo por 24 horas. Pasado ese tiempo, se retiró la acetona, se pesó el vial con la muestra de película hinchada (P_2) y enseguida se adicionó nuevamente acetona para asegurar la eliminación de todo el polímero soluble, se dejó en reposo otras 24 horas. Finalmente se retiró la acetona y el vial se colocó en un horno a 40 °C durante 1 hora, se registró el peso (P_3) del polímero insoluble seco. Los cálculos se hicieron usando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Contenido de gel (\%)} = \frac{P_3}{P_1} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Índice de hinchamiento} = \frac{P_2}{P_1} \times 100 \quad (3.3)$$

P_1 = peso inicial de la película

P_2 = peso de la película hinchada

P_3 = peso de la película seca

El contenido de gel y el índice de hinchamiento de cada muestra se determinaron por triplicado y se obtuvo un valor promedio.

3.3.5 Pruebas mecánicas

Las propiedades de tensión de las películas obtenidas a partir de los látex se hicieron en base a la norma ASTM D882-12. Para lograr dicho fin, con ayuda de un dado metálico y una prensa de suaje, se obtuvieron probetas rectas para cada película en estudio. Para la evaluación se utilizó una maquina Universal United; se empleó una celda de carga de 24 libras, una separación de mordazas (de tipo neumáticas) de 50 mm, un extensómetro para seguir la deformación de la probeta y se utilizó una velocidad de 500 mm/min. Se determinó la tensión máxima, tensión a la cedencia, la deformación a la ruptura y el módulo. Se probaron como mínimo 5 probetas para cada estudio y se determinó el promedio.

3.3.6 Permeabilidad al vapor de agua

Las pruebas de permeabilidad al vapor de agua se realizaron en base a la norma ASTM E96-00. Para ello, se utilizaron tubos de ensaye (5 para cada película) los cuales se llenaron con cloruro de calcio (excepto el testigo) previamente secado a 250°C durante 12 horas. Enseguida, cada tubo se tapó con la película en estudio y se selló perfectamente. Los tubos se colocaron dentro de un vaso de precipitado y este a su vez se introduce dentro de la cámara de prueba, bajo ciertas condiciones de temperatura (~26°C) y humedad relativa (99%). La ganancia o pérdida de peso de los tubos se monitoreo en función del tiempo. Los datos fueron tratados y sustituidos en una secuencia de ecuaciones para obtener el valor de permeabilidad de las películas. (Anexo I)

3.3.7 Permeabilidad al oxígeno

Se determinó la permeabilidad al oxígeno en las películas, utilizando el método sugerido por la norma ASTM D3985-02. El análisis se realizó en un modulo marca MOCON OX-TRAN modelo 2/21. El área de la muestra en estudio fue de 100 cm². Se trabajó a una temperatura de 23°C, una presión barométrica de 640 mm de Hg y a una

humedad relativa de 0%. Se realizó la prueba por duplicado para cada película y se obtuvo un promedio.

3.4 Formulación de los recubrimientos

3.4.1.1 Materiales

Para la formulación de los recubrimientos base agua se utilizaron los látex de poli(BuA/St/TMI) previamente sintetizados, los cuales funcionan como aglutinante (resina).

Puesto que se requiere la correcta selección de todos los ingredientes de la fórmula, se hizo una selección de los posibles materiales a usar, los cuales se muestran en las tablas 2 y 3.

Tabla 2. Posibles componentes utilizados para la formulación del recubrimiento.

Componente	Nombre químico	Proveedor
Aglutinante (resina)	Látex de poli(BuA/St/TMI)	Sintetizado
Antiespumante	Aceite de silicón	Aldrich
Carga	Carbonato de calcio	Omya
Carga	Dióxido de titanio tipo Rutilo	DuPont
Tensoactivo	Variable*	Oxiteno
Pigmento	Azul Irgazil	CIBA

* Ver tabla 3.

Tabla 3. Posibles tensoactivos que se pueden usar en la formulación del recubrimiento.

Tensoactivo	HLB	Nombre químico	Proveedor
Canarcel TW-80	15	Monooleato de sorbitán POE (20)	Oxiteno
Canasol NF-400	8.9	Nonil Fenol POE (4)	Oxiteno
Canasol BJ 309	12.8	Alcohol Laurico POE (9)	Oxiteno
Canasol BJ 303	7.3	Alcohol Laurico POE (3)	Oxiteno
Canarcel 80	4.3	Monoelato de sobitan	Oxiteno
Canasol R400H	14.1	Aceite de ricino hidrogenado POE(40)	Oxiteno

3.4.1.2 Compatibilidad tensoactivo-látex

Se preparó una solución al 20% (p/p) en agua de los diversos tensoactivos (tabla 3). Posteriormente, se agregó 1 ml de esta solución a 5 gramos de látex, observando si existía una buena dispersión y se formaba una mezcla homogénea.

3.4.1.3 Compatibilidad tensoactivo-carga

Para evaluar la compatibilidad del elemento inorgánico con los diversos tensoactivos, se adicionó 1 ml de una solución de tensoactivo al 20% (w/w) en agua a 2 g de carga (TiO_2 o CaCO_3). Se realizó una agitación y se observó si el tensoactivo era compatible con las partículas de la carga inorgánica, si el agua se incorporaba y/o si se formaba una pasta.

3.4.1.4 Compatibilidad tensoactivo-pigmento

Para evaluar la compatibilidad del pigmento con los tensoactivos seleccionados, se adicionó 1 ml de una solución de tensoactivo al 20% (w/w) en agua destilada a 1 g de pigmento (Azul Irgazin 2234). Se observó si había una adecuada dispersión de las partículas de pigmento.

3.4.2 Preparación del recubrimiento

Los recubrimientos se prepararon en dos etapas. La primera etapa consistió en la dispersión en agua del pigmento, carga y antiespumante (molienda base).

Etapa 1:

Preparación de la molienda base: de acuerdo al contenido de sólidos de cada látex, se calculó la cantidad de agua contenida y se determinó la cantidad de agua adicional a usar, la cual se mezcló con el tensoactivo y el antiespumante. A esta mezcla se incorporó poco a poco el pigmento, procurando agitar manualmente. Posteriormente se incorporó

poco a poco la carga para obtener una adecuada incorporación de la misma entre las partículas de pigmento y agua. La mezcla se dispersó durante 5 minutos en un homogeneizador de laboratorio que opera con unas aspas cortadoras aproximadamente a 1000 rpm.

Etapa 2:

La segunda etapa involucra la mezcla de la resina (látex) con la molienda base obtenida en la primera etapa.

3.5 Caracterización de los recubrimientos

3.5.1 Determinación de la viscosidad

Para medir la viscosidad de los recubrimientos se utilizó un viscosímetro Brookfield modelo DV-11. Se utilizó el husillo número 2 a una velocidad de 30 rpm. Antes de efectuar las mediciones las muestras se acondicionaron a 25°C durante 1 hora.

3.5.2 Pruebas de adhesión

Para efectuar las pruebas de adhesión se utilizaron probetas de acero. Dichas probetas se limpiaron con acetona y tolueno para eliminar cualquier residuo de polvo e impureza presentes. Una vez limpias las probetas se aplicó el recubrimiento sobre ellas utilizando una brocha de cerdas delgadas. Se hicieron ensayos de adherencia cualitativos a las 24 horas de secado. Las mediciones se hicieron en base a la norma Mexicana NMX-U-065-SCFI-2011, la cual se aplica para evaluar recubrimientos, pinturas, barnices y productos afines. Se hicieron dos repeticiones de cada medición y se obtuvo un promedio.

3.5.3 Análisis de brillo

El brillo que presentó el recubrimiento aplicado sobre las probetas de acero se midió con ayuda de un brillómetro micro-gloss 60°. Las mediciones se hicieron a las 24 h de secado, se hicieron 5 mediciones y se obtuvo un promedio.

3.5.4 Pruebas de dureza

Con el propósito de determinar la resistencia del recubrimiento a los efectos del rayado sobre la superficie, se efectuó un ensayo de dureza al rayado. Para ello, se utilizó el método basado en la norma ASTM D3363-92, el cual permite el uso de lápices de dureza conocida los cuales se desplazan por encima del recubrimiento, en ángulo y presión fija para realizar el ensayo. Se utiliza un rango de lápices, siendo cada uno de ellos de mayor dureza que el anterior: 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H. El resultado viene dado por la dureza del último lápiz que no raye la superficie del recubrimiento.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo está dividido en 4 partes. En la primera parte se muestran los resultados del efecto del tipo y concentración del tensoactivo utilizado, así como el efecto del tiempo de adición de los monómeros sobre: la conversión, diámetro de partículas, número de partículas y la estabilidad coloidal de los látex durante el almacenamiento. En la segunda parte se estudió el efecto de la diferente composición de monómeros en la alimentación sobre la conversión, diámetro de partículas, número de partículas y estabilidad coloidal, así como la hidrólisis del TMI. Se evaluaron también las propiedades mecánicas de películas obtenidas a partir de estos látex y su permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno. La tercera parte involucra el efecto del contenido de TMI, los estudios realizados son los mismos que los mencionados para la segunda parte. Finalmente se presenta la formulación de un recubrimiento base agua utilizando látex con diferente contenido de TMI como componente principal.

4.1 Efecto del tipo y concentración de tensoactivo, y tiempo de adición del monómero

Para estudiar estos efectos, las polimerizaciones se llevaron a cabo utilizando 2 tensoactivos aniónicos los cuales son del tipo sulfosuccinato de sodio, el Aerosol MA-80 con un valor de CMC=1.6% en peso y el Aerosol EF-800 con valor de CMC=0.03% en peso (Anexo II). Se manejaron 2 tiempos de adición de monómeros en semicontinuo, 6h (0.6597 g/min) y 8h (0.4947 g/min). En la tabla 4 se presentan las variables de reacción.

Se llevaron a cabo una serie de experimentos donde se efectuaron un total de 8 reacciones. En este estudio se mantuvo fija la relación en peso de los monómeros 49/49/2 (BuA/St/TMI) y se estudió el efecto que tiene el tipo y la concentración de tensoactivo utilizado sobre la conversión (X), tamaño de partícula (D_p) y número de partículas (N_p).

Tabla 4. Variables estudiadas en las diferentes reacciones.

#	Tensoactivo	Tensoactivo (% peso)	Tiempo de alimentación de monómeros (h)	Velocidad de adición monómeros (g/min)	X (%)	Dp final (nm)
R1	MA-80	2	6	0.6597	95.4	96.4
R2	MA-80	3	6	0.6597	93.9	80.5
R3	MA-80	2	8	0.4947	91.9	94.4
R4	MA-80	3	8	0.4947	92.9	74.3
R5	EF-800	2	6	0.6597	85.7	117
R6	EF-800	3	6	0.6597	88.1	106.1
R7	EF-800	2	8	0.4947	91.1	120.6
R8	EF-800	3	8	0.4947	93.4	91.9

En la figura 12 se muestran las curvas de conversión instantánea vs tiempo relativo para cada una de las polimerizaciones en emulsión para el sistema BuA/St/TMI (49/49/2). El tiempo relativo es definido como la relación de tiempo de muestreo al tiempo total de adición de monómeros. La conversión instantánea a un tiempo dado se define como la fracción de monómero convertida a polímero con respecto al monómero agregado al sistema hasta ese tiempo dado. La conversión global hace referencia a la cantidad total de monómero adicionado en el proceso y que ha reaccionado a polímero a un tiempo (t). Las dos conversiones convergen cuando se completa la adición de todo el monómero. Con la finalidad de generar una semilla *in situ*, previo a la adición en semicontinuo se llevó a cabo un proceso en lotes durante 30 minutos con el 5% de la mezcla de monómeros y el 33% de los iniciadores; las conversiones alcanzadas corresponden al tiempo cero (t=0) en la figura 12. Una vez que se inició el proceso en semicontinuo, se observó un periodo en el cual la conversión instantánea baja para después empezar a subir hasta alcanzar un comportamiento estable. Este comportamiento probablemente se deba a que el monómero agregado se empieza a acumular; esta oscilación en la conversión instantánea antes de que alcanzara un estado estable en la polimerización en emulsión en semicontinuo

aparentemente es un comportamiento común.⁴⁵ Al final de la polimerización, la mayoría de las reacciones alcanzan una conversión global superior al 90%.

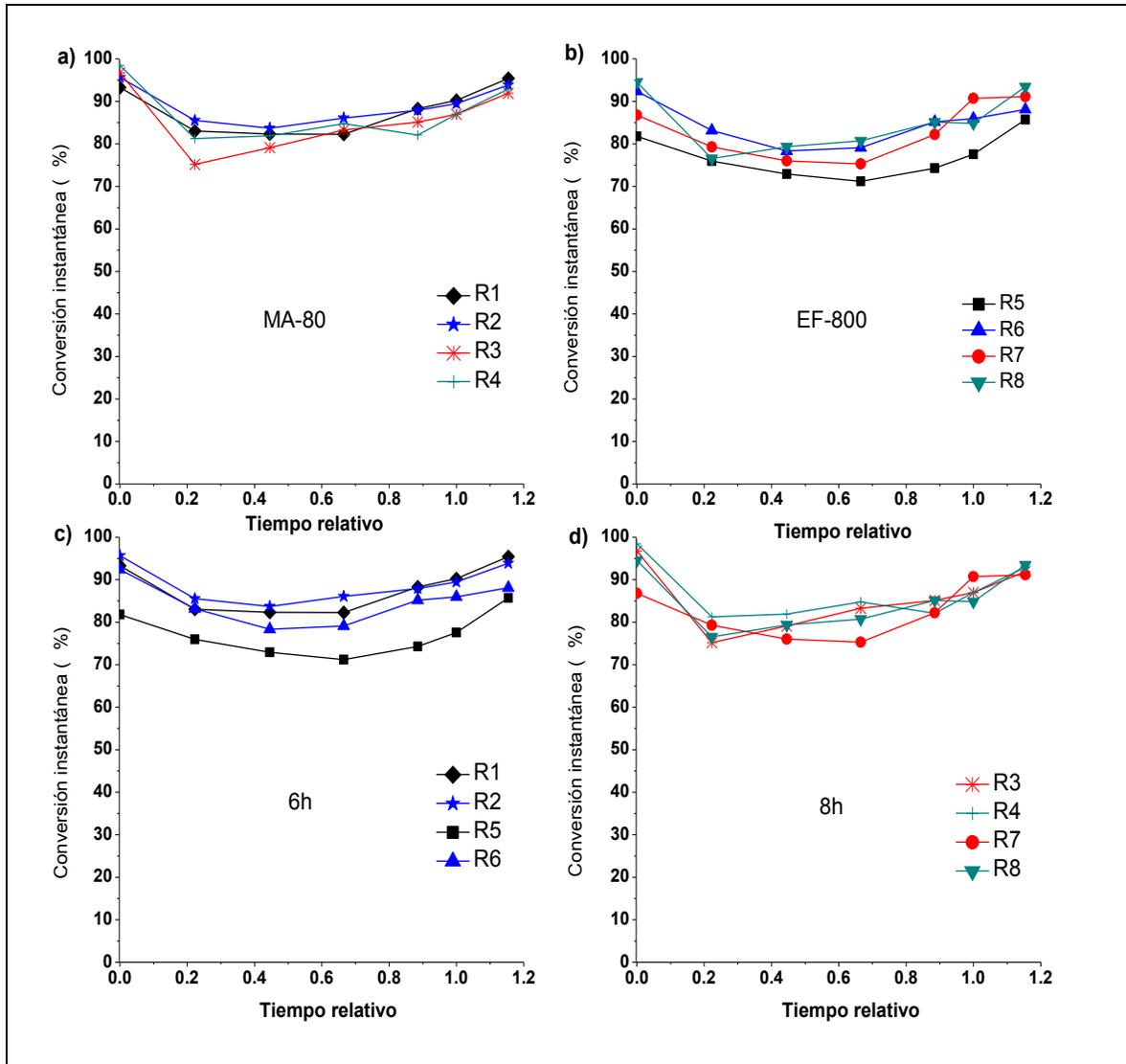


Figura 12. Evolución de la conversión instantánea con el tiempo relativo para la polimerización en semicontinuo de BuA/St/TMI, variando el tipo y concentración de tensoactivo, y el tiempo de adición de monómeros.

Cuando se emplea el tensoactivo MA-80 (figura12a) se observa que un incremento en la concentración de tensoactivo no tiene un impacto importante en la conversión instantánea, debido a que la diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo de esta respuesta en valores superiores a 0.5 en tiempos relativos la diferencia es menor al 6%. De

acuerdo al mecanismo del proceso de polimerización, el proceso se realiza en una partícula formada a partir de una micela en donde se encuentra cierta cantidad de monómero e iniciador, la partícula crece al consumir el monómero y alimentarse del monómero circundantes en el medio, por lo que el rendimiento instantáneo será una función de la cantidad de monómero disponible (velocidad de adición de monómero), del número de partículas disponibles y de la velocidad de polimerización. En este caso específico, al emplear concentraciones mayores a la concentración micelar crítica (2% y 3%) del tensoactivo MA-80 y con las velocidades de adición empleadas no se observaron diferencias significativas en la conversión instantánea de la terpolimerización de BuA/St/TMI.

Por otro lado, se observó un incremento de la conversión instantánea con el incremento de la concentración del tensoactivo EF-800 (R5 vs R6 y R7 vs R8 en la figura 12b), este comportamiento se puede entender a que coincide con reportes encontrados en la literatura.^{25,42} Al incrementar la concentración de tensoactivo se forma un mayor número micelas, lo cual puede conducir a la formación de más partículas; el tener mayor número de partículas significa tener más sitios donde puede efectuarse la polimerización y como resultado las conversiones instantáneas se favorecen. Si bien este comportamiento es más marcado con el EF-800, ocurre un efecto similar cuando se usa el MA-80, apreciándose mejor en un tiempo de adición de monómero de 6h (figura 12c) que en 8h (figura 12d).

También en la figura 12b, se puede apreciar que al disminuir la velocidad de adición, se observa un incremento sobre la conversión instantánea (R5 vs R7 y R6 vs R8). Este efecto de la velocidad de adición de monómeros, también se ha reportado que afecta directamente la conversión,^{25,26,34} a menores velocidades de adición la conversión instantánea aumenta. Este efecto puede ser tan importante que a ciertas velocidades de adición se pudieran alcanzar condiciones de avidez de monómero, que son definidas como las condiciones en las que la velocidad de polimerización es controlada por la velocidad de adición de los monómeros, con lo cual las partículas no se encuentran saturadas con monómero. Bajo estas condiciones es posible alcanzar conversiones instantáneas cercanas al 100%, tal como lo presenta Mohamed et al.³⁴ En nuestro caso, a pesar que se alcanzaron

altas conversiones instantáneas, no se logró obtener condiciones de avidez de monómero, debido a que las velocidades de adición empleadas no fueron suficientemente bajas como para evitar la acumulación de monómero en el medio (formación de gotas de monómero). Por lo tanto, bajo este esquema, la velocidad de polimerización es menor que la velocidad de adición (alimentación), como resultado las conversiones instantáneas son menores al 100%.

También se evaluó la evolución del tamaño de partícula (D_p) en función de la conversión global (figura 13). El D_p aumenta con el incremento en la conversión obteniéndose valores entre 74 y 120 nm al final de la polimerización para todos los látex (tabla 4). La diferencia en el tamaño de partícula radica en el tipo de tensoactivo y en la concentración utilizada. Se observó para ambos tensoactivos (figura 13a y 13b) que un incremento en la concentración provoca una disminución en el diámetro de partícula, este comportamiento ocurre en los distintos tiempos de adición de monómero(s) (figura 13c y 13d). Con el MA-80 los tamaños de partículas obtenidos al final de la polimerización oscilan entre 74 y 96 nm, mientras que con el EF-800 los valores de D_p son mayores y se encuentra entre 91 y 120 nm. Debido a que se utilizaron iguales concentraciones de tensoactivo (2 y 3%) las diferencias en D_p entre tensoactivos pueden estar relacionadas con sus distintos valores de concentración micelar crítica ($CMC_{MA-80} = 1.6\%$ peso y $CMC_{EF-800} = 0.03\%$ peso), dado que la concentración de EF-800 se encuentra muy por arriba de la CMC, es posible la formación un gran número de partículas, esto genera un incremento del área superficial y una mayor demanda de tensoactivo con el crecimiento de las partículas, el cual no es suficiente para estabilizar todo el sistema, eventualmente existirá coagulación limitada que propiciará un menor número de partículas de mayor tamaño. La coagulación limitada relaciona el crecimiento de partículas a partir de partículas primarias inestables, y ocurre hasta el momento en el cual las partículas son estables y su crecimiento es principalmente propagativo, por esta razón el proceso es conocido como “coagulación limitada.”¹²

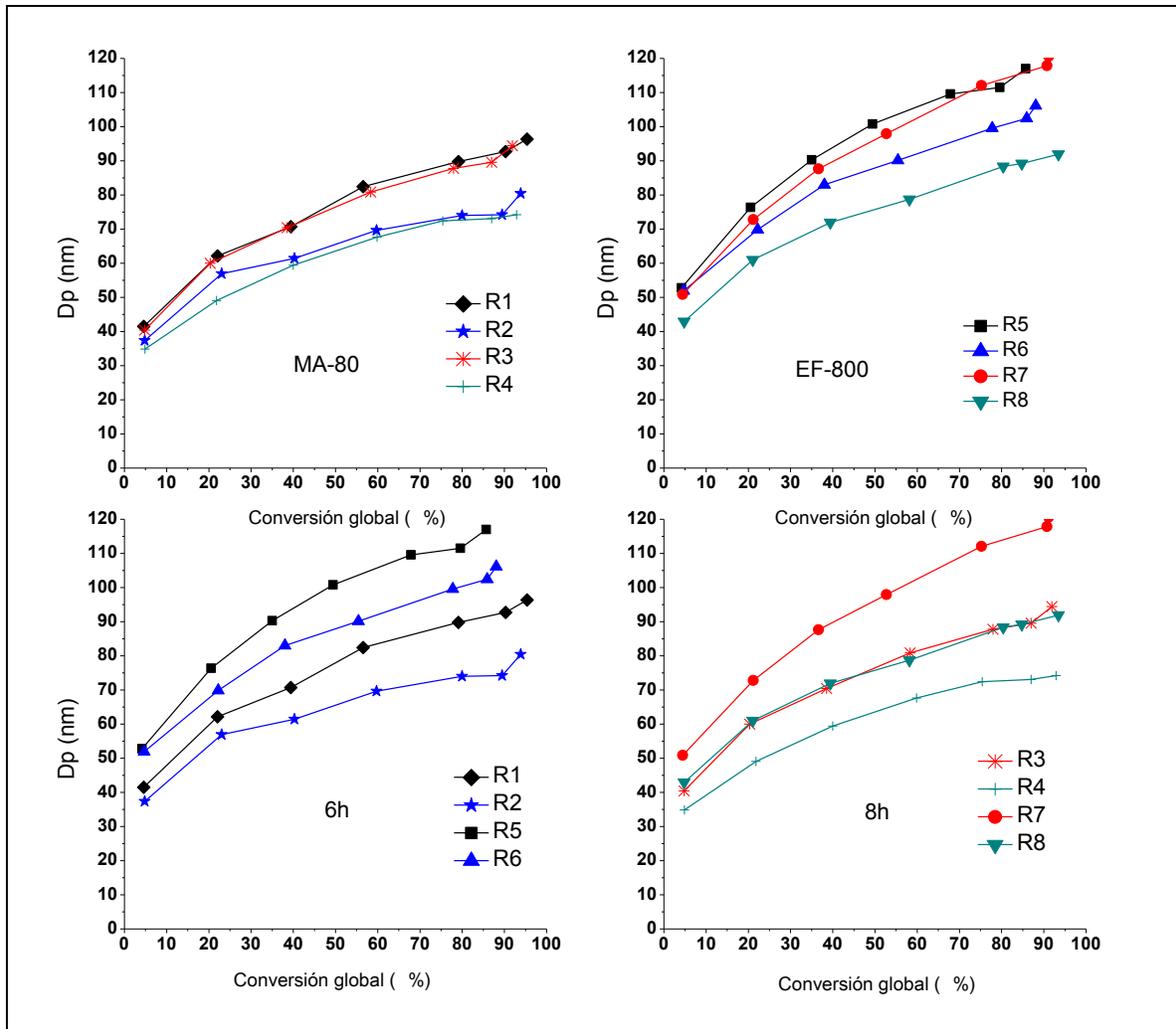


Figura 13. Evolución del tamaño de partícula en función de la conversión global, para la polimerización de BuA/St/TMI variando el tipo y concentración de tensoactivo, y el tiempo de adición de monómeros.

Se ha reportado que cuando se disminuye la velocidad de adición de monómero se conduce a una disminución en el tamaño de partícula debido a una menor concentración de monómero en las partículas y/o a que existe un predominio de la nucleación de nuevas partículas sobre el crecimiento de las ya existentes, lo cual es típico en la polimerización en emulsión en semicontinuo en condiciones de avidez de monómero.^{26,46} Sin embargo en nuestro caso no se observó este comportamiento ya que la velocidad de adición de monómeros tuvo poca influencia en el tamaño de partículas (R1 vs R3 y R2 vs R4 en figura 12a y R5 vs R7 en figura 13b), debido posiblemente a que las partículas se encuentran

continuamente saturadas con monómero, independientemente de la velocidad de adición utilizada (0.6597 o 0.4947 g/min). No se tiene una explicación para las discrepancias observadas al comparar R6 vs R8 (figura 13b) sin embargo se ve claramente que al comparar los D_p obtenidos al termino del proceso en lotes (primer valor de D_p en el gráfico), el valor de R8 difiere notablemente al de los otros ensayos (R5-R7), y puede ser consecuencia de una falta de control de esta etapa.

En la figura 14 se muestra el número de partículas en función de la conversión global. Se calculó el número de partículas a partir de D_p y la conversión, utilizando la ecuación 3.1. Es de esperarse un comportamiento similar pero al mismo tiempo inverso al observado en D_p . Como se ha comentado previamente, se generó una semilla *in situ*, con lo cual se formó un número de partículas inicial antes del proceso en semicontinuo (primer valor de N_p en los gráficos). A pesar de la existencia de una semilla, se observó la formación de nuevas partículas (nucleación secundaria) posiblemente como resultado de nucleación homogénea. El comportamiento es similar para ambos tensoactivos (figura 14a y 14b), observándose un incremento en el número de partículas hasta alcanzar aproximadamente entre 20 y 40% de la conversión, a partir de entonces permanece constante y existe crecimiento sin la generación de nuevas partículas. En algunos casos, al final de la polimerización se observó una disminución en N_p , este efecto podría sugerir un proceso de coalescencia debido a coagulación limitada de partículas que no tienen suficiente cantidad de tensoactivo disponible para ser estabilizadas, resultando en un menor número de partículas con un mayor diámetro.

Por otro lado, se observó que un incremento en la concentración de tensoactivo provoca un mayor número de partículas (figura 14a y 14b), lo cual ocurre en ambos tiempos de adición de monómero, observándose más claramente en las figuras 14c y 14d. El tiempo de adición de monómeros tuvo poca influencia en el número de partículas (R1 vs R3 y R2 vs R4 en figura 14a y R5 vs R7 en figura 14b); como se mencionó para el D_p , una falta de control del proceso en lotes puede atribuirse al comportamiento observado al comparar R6 vs R8.

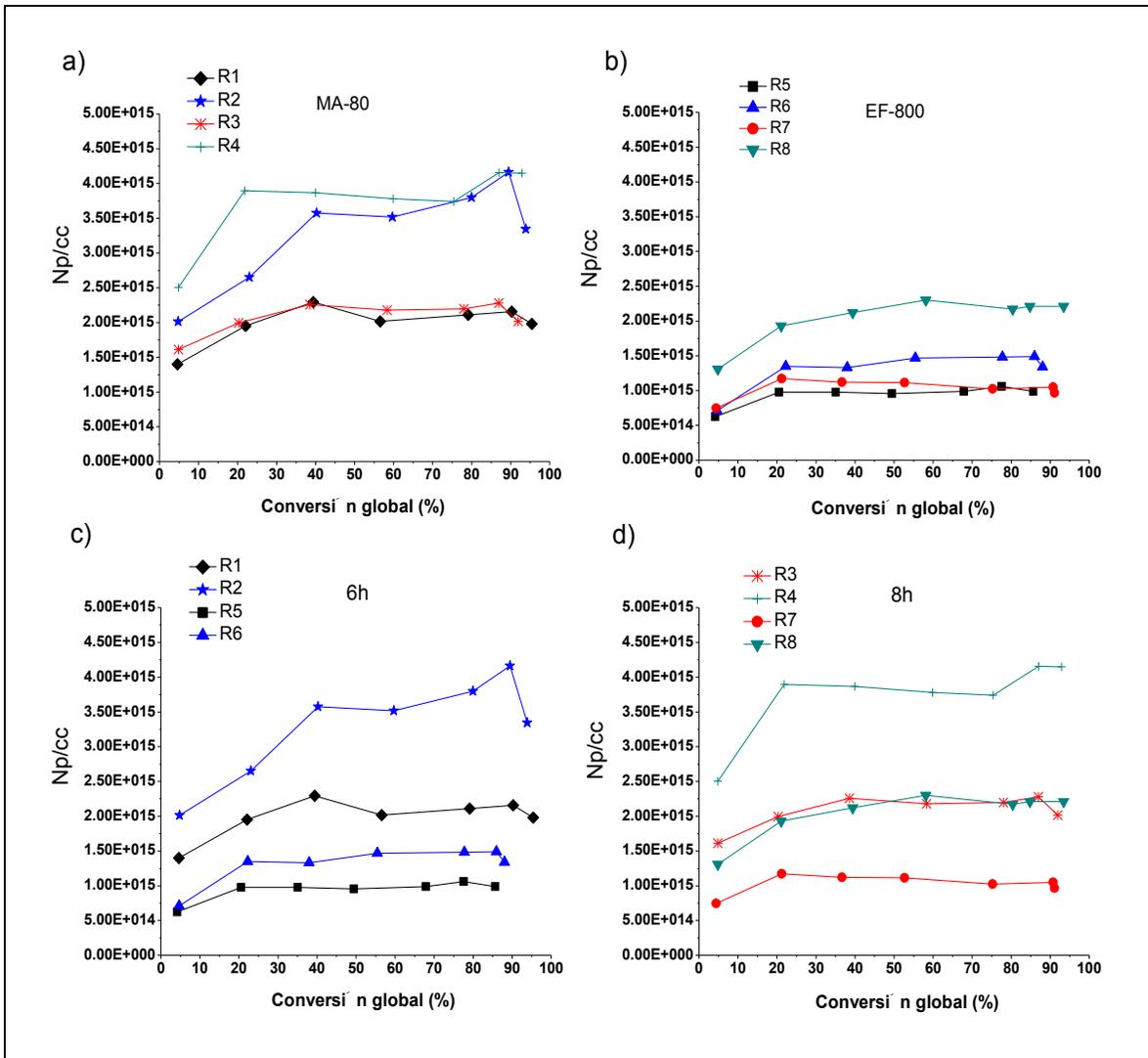


Figura 14. Número de partículas en función de la conversión global, para la polimerización de BuA/St/TMI variando el tipo y concentración de tensoactivo, y el tiempo de adición de monómeros.

Para diversas aplicaciones de los látex, se requiere que estos presenten una estabilidad coloidal durante la polimerización y durante el almacenamiento. Para determinar la estabilidad coloidal durante su almacenamiento en frascos cerrados, se hizo un seguimiento del D_p durante un periodo de tiempo de 5 y 6 meses para ambos tensoactivos; sin embargo para aquellos formulados con EF-800 se les dió seguimiento hasta 9 meses. La figura 15 muestra la evolución de la relación D_p/D_{p_0} (donde D_{p_0} es el tamaño de partícula al final de la polimerización) durante el almacenamiento a temperatura

(23 ± 2 °C) y humedad ($50 \pm 5\%$) controladas. Se observó que aquellos látex formulados con el tensoactivo MA-80 presentan problemas de estabilidad coloidal en los periodos de tiempo evaluados; los valores de D_p incrementan progresivamente alcanzando hasta seis veces su valor original. Por el contrario, al utilizar el tensoactivo EF-800 se obtienen látex coloidalmente estables ya que se observó que el tamaño de partícula presenta muy poca variación durante un extenso periodo de tiempo (9 meses).

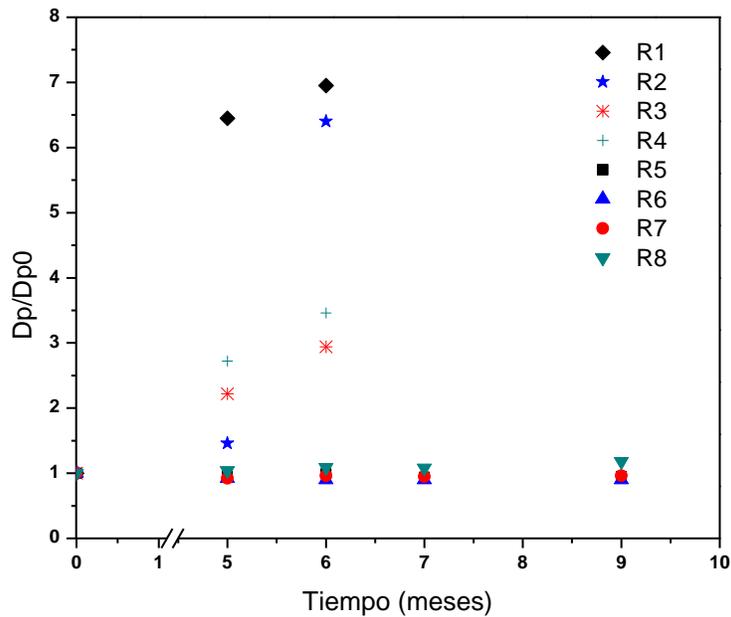


Figura 15. Estabilidad coloidal durante el almacenamiento de los látex obtenidos de la polimerización de BuA/St/TMI variando el tiempo de adición de monómeros, el tipo y concentración de tensoactivo.

Estas diferencias en la estabilidad coloidal puede deberse a distintos factores. Por un lado es probable que estén directamente relacionadas con los distintos tamaños de partícula obtenidas con el uso de cada tensoactivo; ya que, al tenerse mayores tamaños de partícula con el tensoactivo EF-800, el área superficial es menor con lo cual se tendrá mayor cantidad de tensoactivo por partícula, es decir una mayor cobertura y con ello mayor resistencia hacia la coalescencia. Otro aspecto relacionado al tamaño de las partículas es que puede existir una mayor hidrólisis en las partículas más pequeñas y con ello una menor estabilidad, una relación entre la hidrólisis y la estabilidad coloidal ha sido objeto de

estudio en distintos reportes encontrados en la literatura.^{20, 34, 36, 39} Un tercer factor, puede estar relacionado con el mayor carácter hidrófilo en el tensoactivo EF-800 el cual contiene 2 entidades hidrófilas y un grupo etoxilado (también hidrófilo) en una misma molécula, lo cual conduce a una mejor estabilidad electrostática, a diferencia del MA-80 el cual solo tiene un sitio hidrófilo (figura 16).

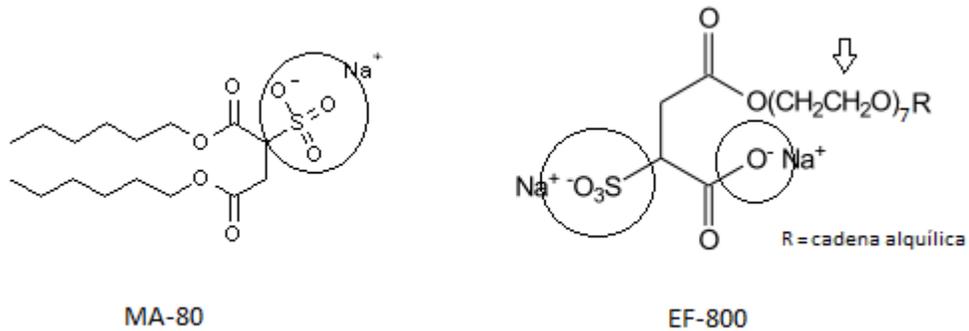


Figura 16. Estructura química de los tensoactivos MA-80 y EF-800.

4.2 Efecto de la composición de monómeros en la alimentación

Dado que se quiere utilizar los terpolímeros BuA/St/TMI para la formulación de un recubrimiento base agua, es importante considerar la combinación adecuada de los monómeros en base a la temperatura de transición vítrea. La Tg debe ser lo suficientemente baja para permitir la coalescencia de las partículas durante la formación de la película y suficientemente alta para asegurar una adecuada dureza. Dado que un recubrimiento es aplicado generalmente a la temperatura ambiente se requiere una Tg inferior a esta temperatura ($\approx 25^\circ\text{C}$), por ello la relación BuA/St se ajustó de modo que se obtuvieran polímeros con valores de Tg que estuvieran entre los 5 y los 20 $^\circ\text{C}$. Se trabajó utilizando tres diferentes composiciones (relación peso/peso) de monómeros BuA/St (45/50, 50/50 y 55/45), las cuales se presentan en la tabla 5.

Con base a la buena estabilidad coloidal presentada durante el almacenamiento de los látex evaluados en la sección 4.1 se utilizó el tensoactivo EF-800 en una concentración de 2%, concentración elegida por el mayor tamaño de partículas obtenido; se utilizó un tiempo de adición de monómeros de 8 horas y el tiempo de adición de los iniciadores fue de

9 horas. Como una forma de buscar incrementar la conversión final y con ello disminuir la cantidad de monómero residual en los látex, las polimerizaciones se dejaron reaccionar una hora post-adición, deteniéndose a las 10 horas.

Tabla 5. Formulaciones utilizadas en las polimerizaciones con diferentes composiciones BuA/St, manteniendo constante el contenido de TMI (2%)

Componente	45/55	50/50	55/45
	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)
Acrilato de butilo	110.25	122.5	134.75
Estireno	134.75	122.5	110.25
TMI	5	5	5
Aerosol EF-800*	5	5	5
Persulfato de potasio	1.25	1.25	1.25
Metabisulfito de potasio	1.25	1.25	1.25
Agua	250	250	250

* Tensioactivo, contenido de sólidos 50%

4.2.1 Conversión

El comportamiento de las reacciones de terpolimerización BuA/St/TMI de acuerdo a la metodología de polimerización en semicontinuo con respecto a la conversión se muestra en la figura 17. Aquí se muestra que no se presenta un cambio apreciable en la conversión vs tiempo relativo con el cambio en la composición de BuA/St; se observó un comportamiento muy similar para las tres relaciones de comonómeros, alcanzando conversiones finales alrededor de 94%.

Se ha reportado que en la copolimerización de BuA/St la velocidad de polimerización es mayor con el incremento de BuA y menor en el caso opuesto, es decir, con el incremento de St; sin embargo en relaciones de concentración intermedia (40:60 y 60:40) no observaron cambios significativos en las velocidades de polimerización.²² El comportamiento observado en el estudio aquí presentado (composiciones 45/55, 50/50 y

55/45) no debiera afectar la conversión ya que se espera que en este intervalo de concentraciones al tener similar velocidad de polimerización, concentración de tensoactivo y velocidad de adición de monómero, se espera que la reactividad no se vea afectada por la relación de monómeros en la alimentación.

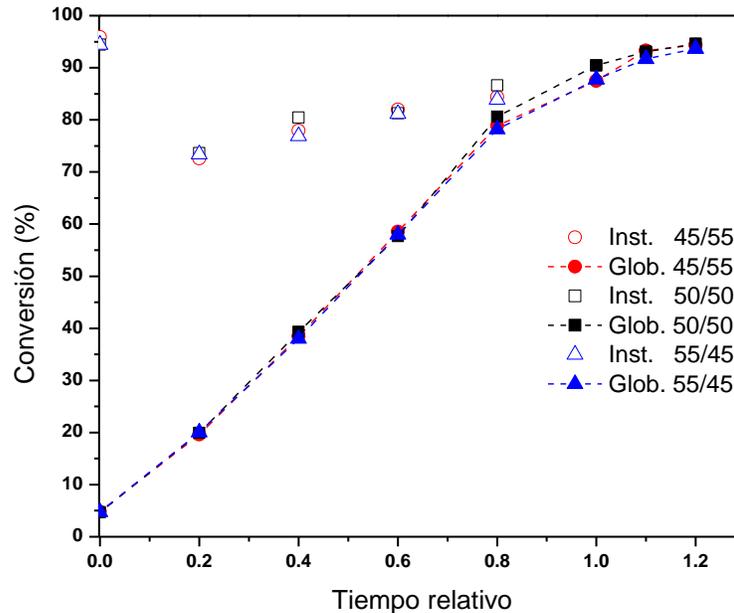


Figura 17. Curvas de variación de la conversión instantánea y de la conversión global vs tiempo relativo para distintas relaciones BuA/St, manteniendo constante un 2% de TMI en todos los casos.

4.2.2 Diámetros y número de partícula al final de la polimerización

Aparentemente, el tamaño y número de partículas parece tener una relación directa con el carácter hidrófobo de los monómeros ya que el tamaño de partícula disminuye y el número de partículas aumenta con el incremento del contenido de acrilato de butilo en la composición de alimentación, manteniendo una concentración constante de TMI (2%). Este comportamiento puede ser observado en la figura 18 en donde se presenta la evolución del diámetro de partícula a lo largo de las polimerizaciones en las cuales se varió la relación de BuA/St. Los diámetros de partícula obtenidos al final de cada polimerización para las relaciones 45/55, 50/50 y 55/45 fueron de 103.6, 90.3, y 86.8 nm, respectivamente.

La anterior afirmación corresponde a que una parte de los monómeros es soluble en el medio continuo (agua), por lo que las moléculas de monómero inicialmente polimerizan con los radicales libres provenientes del iniciador; con el crecimiento de la cadena, el carácter hidrófobo de los radicales incrementa hasta alcanzar una longitud de cadena crítica, en la cual los radicales oligoméricos son suficientemente hidrófobos y muestran una tendencia para entrar (nuclear) en las micelas hinchadas con monómero y continuar con la subsecuente propagación de la cadena. Por lo tanto, entre más hidrófobo sean los monómeros del sistema, se favorece una mayor nucleación de partículas. En este sentido, y dado que el estireno es menos soluble ($0.032\text{g St}/100\text{g H}_2\text{O}$)² que el acrilato de butilo ($0.2\text{g BuA}/100\text{g H}_2\text{O}$)², se esperaba un mayor número de partículas de un menor tamaño en el siguiente orden $45/55 > 50/50 > 55/45$. Sin embargo se observó un menor número de partículas con el incremento de St (composición 45/55, figura 19). Debido a la similitud del comportamiento observado en la cinética de la conversión, en la cual, prácticamente no existen diferencias entre las distintas composiciones BuA/St, las 3 composiciones aquí utilizadas no son suficientes para explicar este comportamiento ya que las diferencias entre ellas son del 5 y 10%.

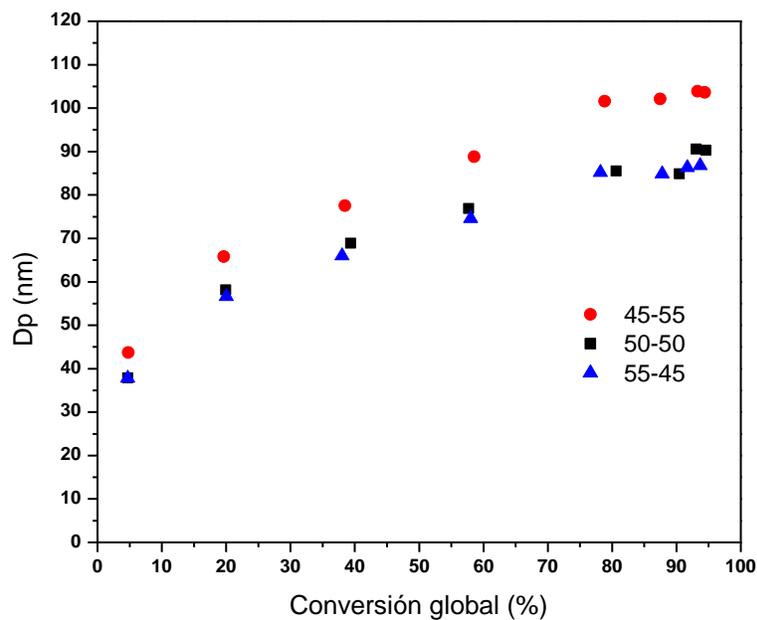


Figura 18. Evolución del tamaño de partícula en función de la conversión global para distintas relaciones BuA/St, manteniendo constante un 2% de TMI.

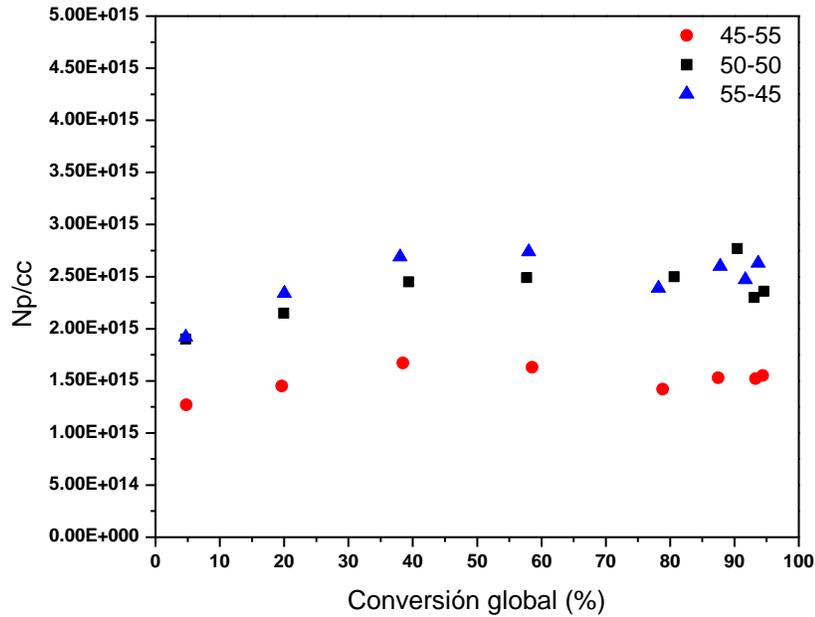


Figura 19. Número de partículas en función de la conversión global para distintas relaciones BuA/St, manteniendo constante un 2% de TMI.

4.2.3 Estabilidad coloidal en el almacenamiento

Como se describió en la sección previa (4.1) los látex formulados con el tensoactivo EF-800 presentaron una estabilidad importante en un extenso periodo de tiempo. A manera de ratificar dicha estabilidad y/o observar si existe una estabilidad al modificar la composición de los comonómeros, se hizo un seguimiento al diámetro de partícula para dichos látex almacenados a temperatura ambiente (figura 20). Se observó que no se presentan variaciones significativas en la relación D_p/D_{p_0} en el periodo de tiempo evaluado (40 días), por lo que podemos mencionar que los látex poliméricos obtenidos son estables en éste periodo de tiempo.

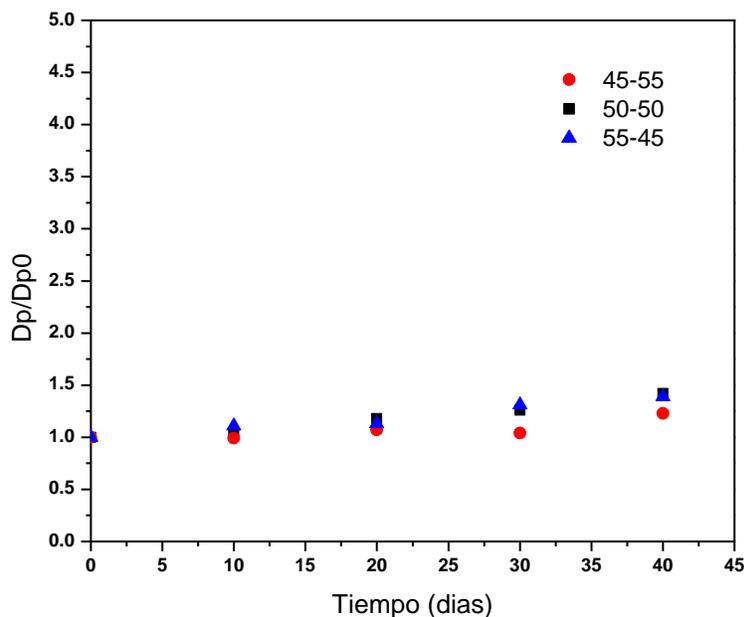


Figura 20. Estabilidad coloidal durante el almacenamiento de los látex con distintas relaciones BuA/St, manteniendo constante un 2% de TMI.

4.2.4 Hidrólisis del TMI durante la polimerización y durante el almacenamiento de los látex.

La hidrólisis de los grupos NCO durante la polimerización o durante el almacenamiento puede ocasionar un entrecruzamiento intrapartícula afectando en forma negativa las propiedades mecánicas de las películas.³⁷ Si bien el grupo isocianato presente en el TMI es relativamente estable, aún es susceptible en cierta medida de sufrir hidrólisis. El contenido de grupos isocianato presente al final de la polimerización puede variar de la cantidad presente al inicio de la misma. El porcentaje de TMI fue determinado por titulación (ASTM D2572-87), donde una cantidad de dibutil amina se hace reaccionar con los grupos NCO presentes, el exceso de dibutil amina se titula con una solución valorada de HCl, los resultados se presentan en la tabla 6. Al hacer una comparación entre el % TMI adicionado al inicio de la polimerización y el TMI remanente al final de la misma, se observó que existe una pérdida aproximada de de 10.55%, 19.15% y 16.63% para las relaciones BuA/St de 45/55, 50/50, y 55/45 respectivamente durante el transcurso de la

polimerización. Esta disminución sugiere que los grupos NCO se consumieron como resultado de un proceso de hidrólisis. Lo anterior parece indicar que aquellos látex formulados con un mayor contenido de estireno (relación BuA/St = 45/55) resultaron ser más resistentes a la hidrólisis a lo largo de la polimerización mientras que aquellos con mayor contenido de acrilato de butilo (relaciones BuA/St = 50/50 y 55/45) fueron más susceptibles a la hidrólisis. Esto puede ser consecuencia del tamaño de partícula de los látex, puesto que cuando se tiene un menor tamaño de partícula el área superficial de las partículas incrementa y con ello una mayor incidencia de los grupos NCO del TMI con el agua, provocando una mayor hidrólisis, tal como reportan Xu et al.⁴⁴

Tabla 6. Determinación del % de TMI presente en los látex.

Muestra	% TMI en monómeros	g de polímero en titulación	% TMI en el polímero *	% TMI al final de la polimerización**
45/55	2	0.5252	1.79	89.45
50/50	2	0.5052	1.62	80.85
55/45	2	0.5696	1.67	83.37

* % de TMI en el polímero = $((B-V) * N * 0.2013) / g \text{ polímero} * 100$, donde B es el volumen (ml) de HCl consumido por el blanco; V es volumen de HCl consumido por la muestra; N es la normalidad del HCl (Eq/L); 0.2013 son los miliequivalentes en peso del TMI; g polímero es el peso de la muestra de polímero usada en la titulación.

** $(\% \text{ TMI en polímero} / \% \text{ TMI en monómeros}) * 100$

Daniels et al,³⁷ mencionan que el porcentaje de grupos isocianato consumidos durante la polimerización en emulsión en un proceso en semicontinuo se encuentra entre 10 y 20% dependiendo del tamaño de partícula. Lo anterior debido a que cuando se trabaja en modo semicontinuo se puede obtener una distribución más uniforme de las unidades de TMI en las partículas de látex, lo que genera una mayor exposición de los grupos en la interface partícula/agua.

Para conocer la estabilidad de los grupos NCO durante el almacenamiento de los látex se hizo un seguimiento durante un periodo de tiempo. En la figura 21 se presenta la

evolución del contenido de TMI durante el almacenamiento de los látex a temperatura ambiente. Se encontró que con el paso de los días existe una hidrólisis gradual, observándose una pérdida de TMI comprendida entre 16-19% (respecto al contenido al final de la polimerización) durante el periodo evaluado (30 días), además de existir un comportamiento similar en las tres relaciones de monómeros utilizadas. El porcentaje de pérdida del TMI observado en un periodo de 30 días, resultó ser menor que el encontrado por Ramírez et al,⁴⁰ ellos observaron que el contenido de TMI disminuía de 85 a 50 % durante un periodo 30 días de almacenamiento de látex de poli(VaC-BuA-TMI) obtenidos mediante una polimerización en lotes a 40°C utilizando 2% de TMI. Los autores mencionan que la hidrólisis fue catalizada debido a la formación de CH₃COOH, producto de la reacción de hidrólisis de los grupos acetato existentes en la cadena polimérica.

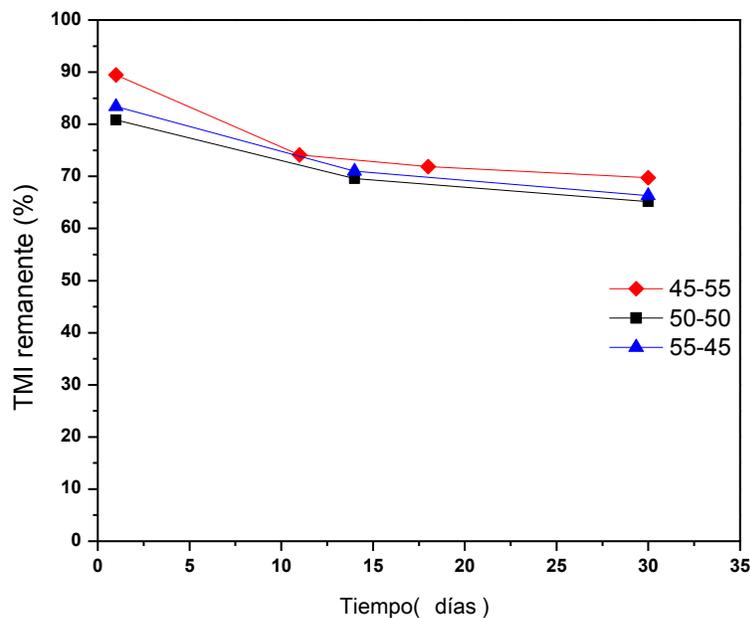


Figura 21. TMI (%) remanente contenido en látex almacenados a temperatura ambiente, en los cuales se vario la composición BuA/St y se mantuvo constante el contenido de TMI (2%).

4.3 Efecto de la composición de monómeros en la alimentación, sobre las propiedades de las películas

Se obtuvieron películas a partir de los látex con las tres composiciones de BuA/St estudiadas (45/55, 50/50 y 55/45) en las cuales se mantuvo constante el contenido de TMI en 2%. Las películas formadas a partir de los látex con relación (45/55) fueron quebradizas a 23°C, motivo por el cual no pudieron evaluarse las pruebas de tensión y tampoco la permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua en dicha película. Las películas con relación 50/50 y 55/45 fueron flexibles. Se evaluó también el contenido de gel y se determinó la temperatura de transición vítrea para las tres películas elaboradas.

4.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La temperatura de transición vítrea del copolímero se calculó haciendo uso de la ecuación de Fox (4.1):⁴⁷

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots W_n/T_{gn} \quad (4.1)$$

Donde T_{g1} , T_{g2} , T_{g3} , T_{gn} son las temperaturas de transición vítrea para los homopolímeros poli(BuA)⁴³= 223.15K, poli(St)⁴⁸=373.15K y W_1 , W_2 , W_3 y W_n corresponde a la fracción en peso de cada uno de los monómeros. Una consideración es despreciar la contribución a la Tg del terpolímero por TMI debido a que la fracción en peso es pequeña y a que no es posible la obtención de un homopolímero mediante técnicas de radicales libres.²⁹

La figura 22 muestra las curvas de DSC donde se varió la composición de los monómeros. En todas las muestras se observó un cambio en la pendiente atribuyéndose la temperatura de transición vítrea al punto de inflexión de cada curva. La Tg del polímero aumenta con el incremento del monómero más rígido, esto es, se presenta una mayor Tg a medida que el contenido de estireno es mayor en la composición de la alimentación de monómeros. Las mediciones por DSC solo exhiben una región en la transición vítrea para cada muestra, lo cual hace suponer que se obtienen terpolímeros al azar con una

composición homogénea y que no existe la formación de algún homopolímero de poli(BuA) durante la reacción, y de acuerdo a las relaciones de reactividad del St ($r_{St}=0.75$)²⁴ y del BuA ($r_{BuA}=0.25$)²⁴ se favorece la propagación cruzada, por lo tanto es de esperarse también la ausencia de homopolímero de poli(St).

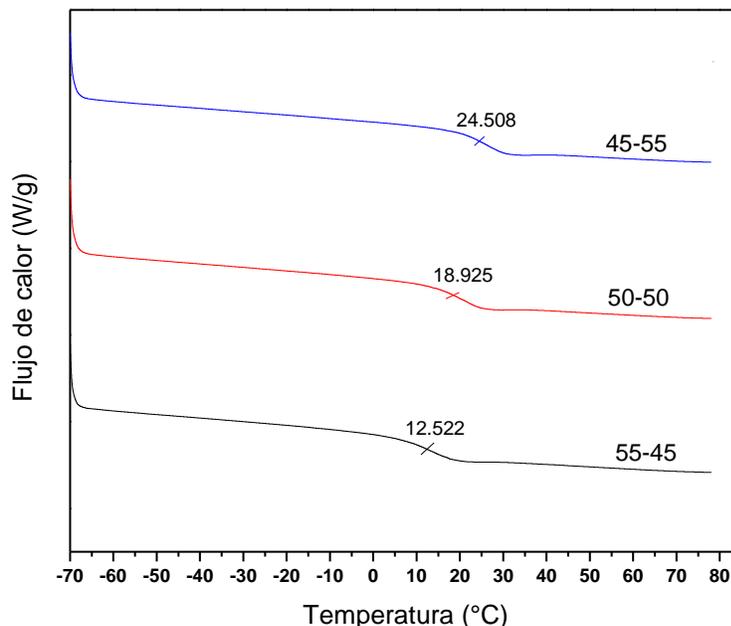


Figura 22. Termogramas de DSC para el sistema poli(BuA/St/TMI) utilizando distintas relaciones de BuA/St y manteniendo constante un 2% de TMI.

En la tabla 7 se incluyen los valores de Tg teóricos y Tg experimentales. Los valores experimentales son mayores que los esperados teóricamente. Estas diferencias se pueden atribuir a que en el cálculo teórico no se está considerando el TMI, a tener una conversión parcial de monómero(s) a polímero y/o al entrecruzamiento generado como resultado de la hidrólisis de los grupos NCO. Diferencias entre la Tg teórica y la Tg experimental también fueron observadas por Bakhshi et al⁴⁹, en su estudio sobre la polimerización en emulsión de BuA/MMA/GMA, ellos atribuyen ese comportamiento a que los grupos epoxi del GMA pueden hidrolizarse parcialmente formando un diol y posteriormente formándose un entrecruzamiento entre las partículas de látex. Por lo tanto, los látex parcialmente entrecruzados durante la formación de la película, limitan la

movilidad de las cadenas debido a una disminución en el volumen libre, lo cual ocasiona un incremento en la Tg.

Tabla 7. Valores de Tg en látex con distinta relación de BuA/St y con un contenido constante de 2% de TMI

Muestra	Tg (°C) calculada (ecuación de Fox)	Tg (°C) Experimental
45/55	19.15	24.50
50/50	11.85	18.92
55/45	4.85	12.52

Xiang Li et al,⁴⁷ sintetizaron látex estiren-acrílico (BuA/MMA/St). Ellos mencionan que existe una relación directa entre la conversión y la temperatura de transición vítrea por lo que, un látex con una mayor conversión final tendrá un valor de Tg más cercano al valor teórico esperado. La razón para ello mencionan, es que cuando se obtiene una baja conversión, la adición de estireno en el polímero se favorece sobre los otros dos monómeros, el cual tiene una Tg de 100°C, por lo tanto la Tg del copolímero será más alta.

4.3.2 Contenido de Gel

El contenido de gel indica la cantidad de polímero entrecruzado. En la tabla 8 se presenta el contenido de gel para las tres películas evaluadas. Las películas elaboradas a partir de látex con mayor contenido de estireno (45/55), se disolvieron en su mayoría con la presencia del disolvente (acetona), siendo necesario centrifugar las muestras para separar la fracción no soluble; mientras que las películas con mayor contenido de acrilato de butilo (50/50, 55/45) fueron menos solubles, lo cual resulta en un mayor contenido de gel.

Tabla 8. Contenido de gel de películas con diferente relación BuA/St, manteniendo constante el contenido de TMI (2%), evaluado en un periodo de 20 días.

Muestra	Contenido de gel (%)
45/55	6.45
50/50	33.82
55/45	56.12

El mayor contenido de gel presente con el incremento de acrilato de butilo en la composición de monómeros, podría ser ocasionado por dos factores. Por un lado, como se mencionó anteriormente (sección 4.2.2) con la relación (55/45) los valores de D_p son menores, por lo que los grupos isocianato se encuentran más disponibles para sufrir reacciones de entrecruzamiento, además la T_g del terpolímero obtenido es menor con lo cual la resistencia a la deformación de las partículas disminuye durante el proceso de formación de la película y se favorece la interdifusión de las cadenas de polímero y con ello el entrecruzamiento.

4.3.3 Pruebas mecánicas

Las pruebas mecánicas se realizaron con las películas formadas. Se cortaron probetas rectas de acuerdo a la norma ASTM D882-12 y las condiciones de operación de la máquina universal se fijaron de acuerdo a esta misma norma. Las curvas de esfuerzo vs deformación para las relaciones 50/50 y 55/45 se muestran en la figura 23. Las curvas exhiben al inicio una deformación elástica hasta la cedencia, esta es ocasionada por la fase más rígida. El módulo de Young y la tensión a la cedencia (tabla 9) son mayores en la película con relación 50/50 mientras que la elongación a la ruptura se favorece con una relación 55/45. Por lo tanto, a medida que la cantidad de acrilato de butilo es mayor, se obtiene una película con un carácter más elastomérico, alcanzando cerca de un 900% de elongación antes de la ruptura. Estos resultados concuerdan con los valores de T_g encontrados, la cual disminuye a medida que se incrementa el contenido de BuA.

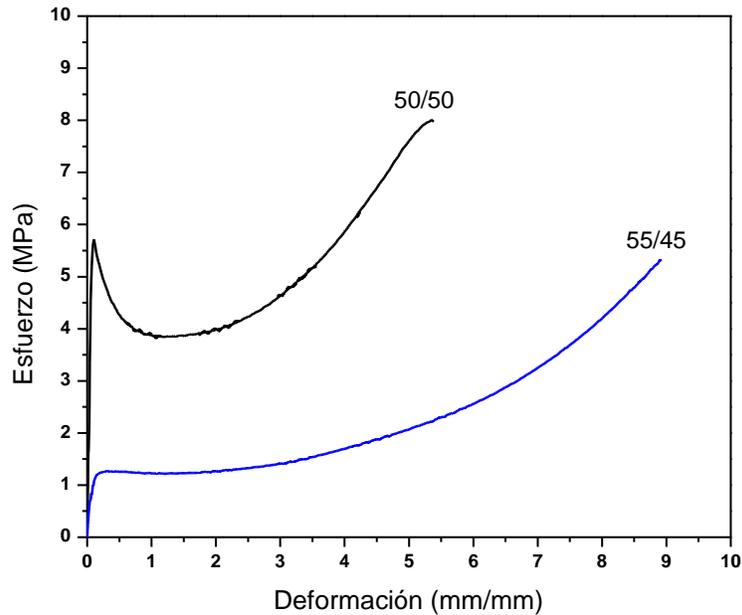


Figura 23. Curvas de esfuerzo-deformación de películas de poli(BuA/St/TMI) utilizando distintas relaciones de BuA/St y manteniendo constante un 2% de TMI. Evaluadas a los 20 días de formada la película.

Tabla 9. Propiedades mecánicas de películas preparadas a partir de látex de poli (BuA/St/TMI), variando la composición BuA/St y contenido constante de TMI.

Película	Módulo de Young (MPa)	Tensión a la cedencia (MPa)	Tensión máxima (MPa)	% elongación a la ruptura
45/55	---	---	---	---
50/50	102	7.1	8.2	510.9
55/45	15	1.2	5.5	888.1

4.3.4 Permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno

Una característica importante que debe cumplir un recubrimiento anticorrosivo, es que la película formada a partir del látex debe presentar una baja permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno, puesto que una baja propiedad de barrera puede afectar su

funcionamiento como protector a la corrosión de piezas metálicas, dando como resultado la degradación de la película o el daño directo del sustrato. La permeabilidad al vapor de agua se refiere a la velocidad de transmisión de vapor de agua por unidad de área de un material de cierto espesor inducida por una diferencia de presión de vapor entre dos superficies bajo condiciones de temperatura y humedad. Las películas evaluadas mostraron una permeabilidad al vapor de agua de $0.0348 \text{ g cm/m}^2\text{día mm Hg}$ (relación BuA/St=50/50) y $0.046 \text{ g cm/m}^2\text{día mm Hg}$ (relación BuA/St=55/45). Las cuales resultaron tener una propiedad de barrera similar a películas obtenidas por Devona y Essigmann⁵⁰ a partir de látex de copolímeros de cloruro de vinilideno-estireno/plastificante ($0.035 \text{ g cm/m}^2\text{día mmHg}$), los cuales mencionan que esta propiedad es mejor (disminuye) respecto a látex comerciales ($0.1610 \text{ g cm/m}^2\text{día mm Hg}$) que contienen solo monómeros acrílicos. Los resultados aquí obtenidos también concuerdan con los obtenidos por Kim et al,⁵¹ quienes determinaron la permeabilidad al vapor de agua de distintos látex, obteniendo valores de $0.025 \text{ g cm/día m}^2 \text{ mm Hg}$ en copolímeros de BuA/St/MAA (relación 73.7/23.5/2.8 p/p) y $0.028 \text{ g cm/día m}^2 \text{ mm Hg}$ en copolímeros de BuA/MMA/MAA (relación 73.7/23.5/2.8 p/p). En vista de los resultados obtenidos, el incremento del contenido de acrilato de butilo favorece la permeabilidad del vapor de agua en la película; por lo que polímeros polares exhiben una mayor permeabilidad mientras que aquellos con más carácter hidrófobo tienden a ser menos permeables.⁵²

Por otro lado, la tasa de transmisión promedio al oxígeno (OTR) de la película con relación 50/50 fue de $347.59 \text{ cm}^3/\text{m}^2\text{-día}$, mientras que para la película con relación 55/45 fue de $327.61 \text{ cm}^3/\text{m}^2\text{-día}$, estos valores son similares a los reportados por Mirzataheri⁵³ el cual señala tasas de transmisión de oxígeno que van de 200 a $500 \text{ cm}^3/\text{m}^2\text{día}$, en películas formadas por compositos de copolímeros St/BuA y Cloisita 30B (arcilla). Los valores de permeabilidad encontrados fueron $2.61 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^2 \text{ s Pa}$ (relación BuA/St=50/50) y $2.39 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^2 \text{ s Pa}$ (relación BuA/St=55/45), los cuales concuerdan con los valores reportados en la literatura, Pauly⁵⁴ reporta coeficientes de permeabilidad para la mayoría de los polímeros, los cuales caen dentro del rango de 10^{-11} a $10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^2 \text{ s Pa}$.

4.4 Efecto del contenido de TMI

Para evaluar el efecto del contenido de TMI en las propiedades tanto de los látex como de las películas obtenidas a partir de estos, se trabajó utilizando una composición constante de BuA/St y tres diferentes concentraciones de TMI (Tabla 10). De acuerdo a los reportes hechos en la literatura al emplear bajas concentraciones de TMI, se pueden obtener propiedades similares que al trabajar en concentraciones más elevadas (10 y 20%), por ello se trabajo a 2, 4 y 6% del contenido de TMI, ajustando las cantidades con respecto a ambos monómeros.

Tabla 10. Formulaciones utilizadas en las polimerizaciones manteniendo constante la relación de BuA/St= 55/45 y variando el contenido de TMI.

Componente	0%	2%	4%	6%
	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)
Acrilato de butilo	137.5	134.75	132	129.25
Estireno	112.5	110.25	108	105.75
TMI	0	5	10	15
Tensoactivo EF-800*	5	5	5	5
Persulfato de potasio	1.25	1.25	1.25	1.25
Metabisulfito de potasio	1.25	1.25	1.25	1.25
Agua	250	250	250	250

* Tensoactivo al 50% en peso en agua.

4.4.1 Conversión

El efecto de la concentración de TMI en el comportamiento de la conversión instantánea y la conversión global respecto al tiempo relativo se muestra en la figura 24. No se observaron grandes diferencias en el comportamiento de las curvas, a pesar que se esperaría una disminución en la velocidad de polimerización con el incremento en el contenido de TMI; esto último se puede apreciar en el experimento con una mayor concentración de TMI (6%), ya que a tiempos relativos superiores a 0.9 es el que tiene menores conversiones, posiblemente debido a una menor velocidad de polimerización, lo

cual es consistente con lo reportado en la literatura.^{20, 34, 36} Este comportamiento ha sido atribuido a factores relacionados con la estructura del TMI, la cual es similar al α -metil estireno, del cual se conoce tiene una baja velocidad de polimerización como resultado del impedimento estérico inducido por el grupo α -metilo localizado en el átomo de carbono del doble enlace ocasionando una disminución en la constante de velocidad de propagación [k_p (60°C, estireno)=340 L mol⁻¹ s⁻¹ y k_p (60°C, α -metil estireno)=2.61 L mol⁻¹ s⁻¹].³²

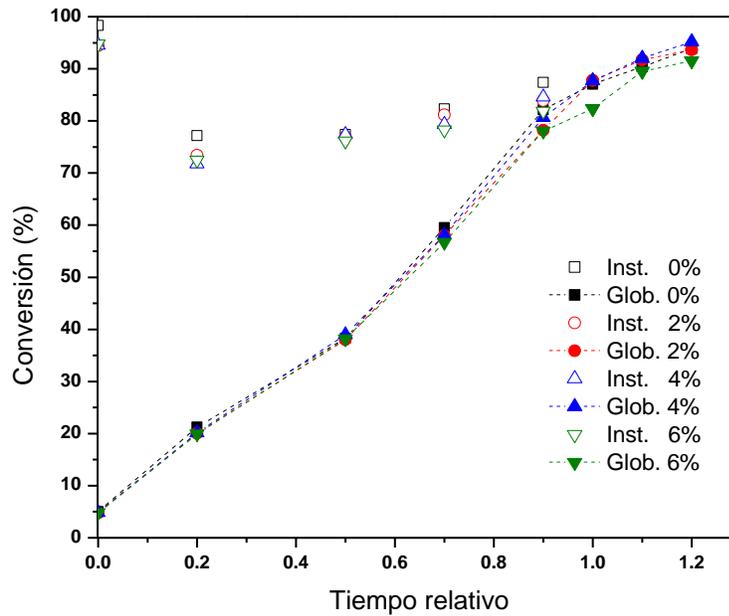


Figura 24. Curvas de variación de la conversión instantánea y de la conversión global vs tiempo relativo para látex con distinto contenido de TMI y una composición constante BuA/St=55/45.

4.4.2 Diámetro de partícula (D_p) y número de partículas (N_p)

La evolución del tamaño de partícula durante el tiempo de polimerización se muestra en la figura 25. Se ha reportado que con un incremento en la concentración de TMI el tamaño de partícula disminuye,³⁴ sin embargo se observó que a medida que se incrementa el contenido de TMI las diferencias en el tamaño de partícula (4% y 6%) resultaron ser mínimas. Del mismo modo, el número de partículas a lo largo de las polimerizaciones muestra un comportamiento similar en todas las reacciones

incrementando aproximadamente hasta alcanzar un 20% de la conversión, después del cual permanece constante hasta el final de la misma (figura 26). Al trabajar con iguales condiciones de reacción (mismo tiempo de adición de monómeros, igual concentración de iniciador y tensoactivo) y en vista de la similitud en la cinética observada en el comportamiento de las conversiones era de esperarse que tanto N_p como D_p mostraran un comportamiento similar. Por otro lado, si bien no se observan diferencias en el comportamiento, si ocurre en los valores del tamaño y número de partícula cuando se usa una concentración de 2% de TMI; este comportamiento difiere de los otros ensayos, no teniendo una explicación para ello, se pueden atribuir las diferencias como una consecuencia directa de los distintos diámetros obtenidos al final de la etapa por lotes.

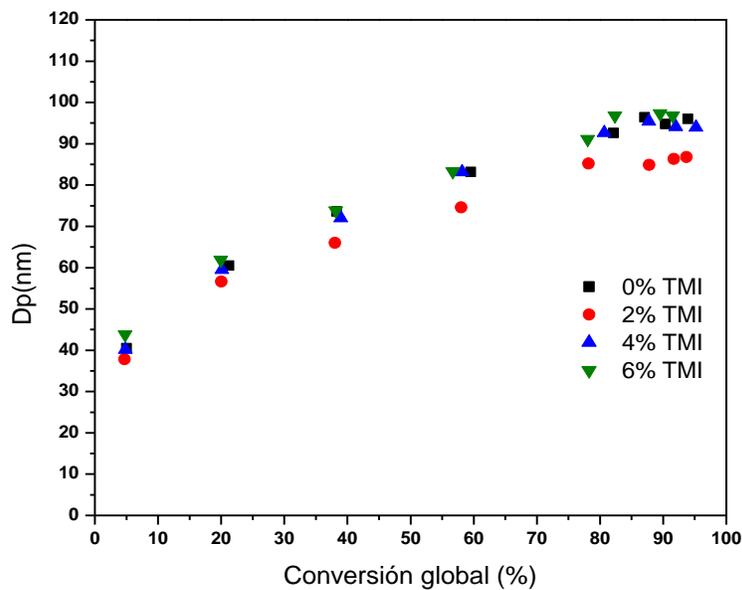


Figura 25. Evolución del tamaño de partículas en función de la conversión global manteniendo constante la relación de BuA/St= 55/45 y variando el contenido de TMI.

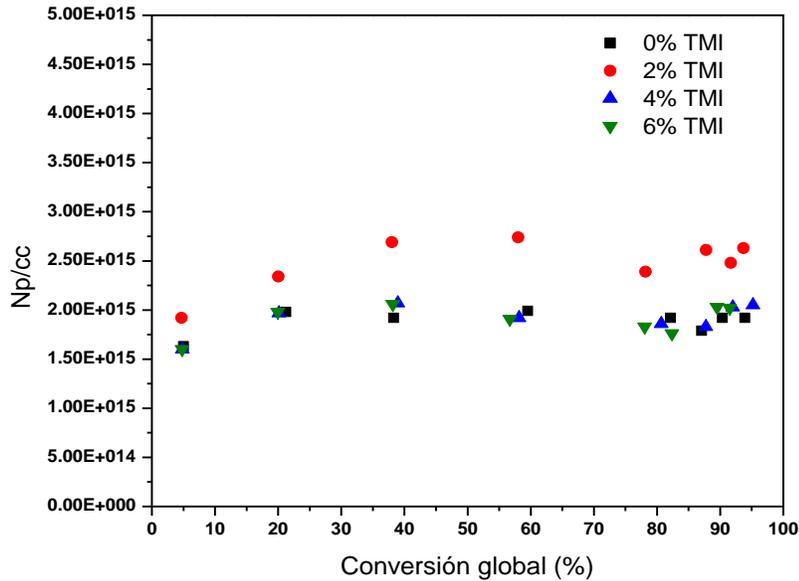


Figura 26. Evolución del número de partículas en función de la conversión global, manteniendo constante la relación de BuA/St= 55/45 y variando el contenido de TMI.

4.4.3 Estabilidad coloidal en el almacenamiento

Como se ha expuesto anteriormente, la estabilidad coloidal de un látex es muy importante puesto que sus aplicaciones así lo requieren. En vista del uso de los látex en la formulación de un recubrimiento, se hizo un seguimiento del diámetro de partícula durante su almacenamiento a temperatura ambiente. En la figura 27 se muestra la evolución del tamaño de partícula (D_p/D_{p_0}). Se observó que independientemente del contenido de TMI, los látex no presentaron problemas de estabilidad en 60 días de almacenamiento.

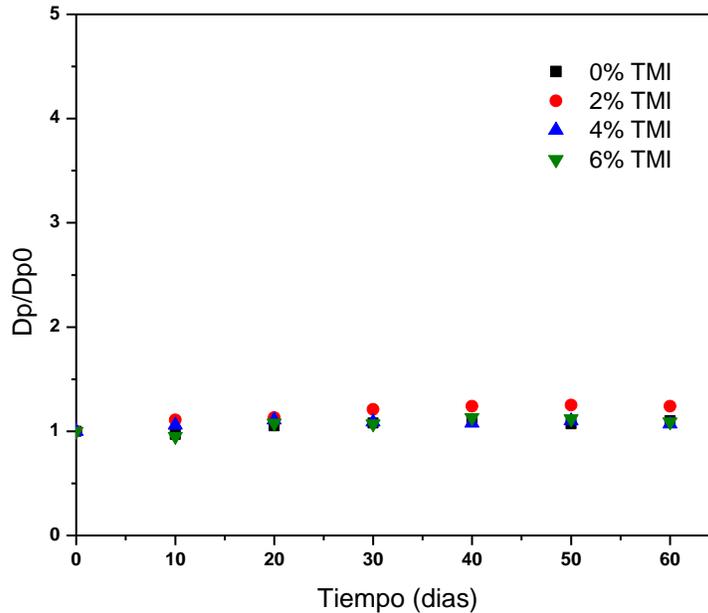


Figura 27. Efecto de la concentración de TMI en la estabilidad coloidal de los látex almacenados a temperatura ambiente durante 60 días.

4.4.4 Hidrólisis del TMI durante la polimerización y durante el almacenamiento de los látex.

Se estudió el grado de hidrólisis de los grupos isocianato al final de la polimerización y durante el almacenamiento de los látex a temperatura ambiente para las tres concentraciones de TMI 2, 4 y 6% , manteniendo constante la composición de BuA/St= 55/45. En la tabla 11 se presenta el % de TMI al final de las polimerizaciones. Se puede apreciar que la hidrólisis del TMI fue muy similar para los tres látex, independientemente de la concentración de TMI utilizada. Lovell y Yoon²⁰ observaron que la velocidad de pérdida de los grupos NCO no se ve afectada por la concentración de TMI utilizada (2 y 5%) en un proceso en lotes.

Tabla 11. Determinación del % de TMI presente en los látex al final de la polimerización, variando el contenido de TMI y manteniendo constante la composición BuA/St=55/45

% TMI en monómeros	g de polímero en titulación	% TMI en el polímero	% TMI al final de la polimerización
2	0.5696	1.67	83.37
4	0.5323	3.44	85.98
6	0.5353	4.97	82.85

De igual forma, sin importar la concentración de TMI empleada en las polimerizaciones, los látex aquí evaluados presentan hidrólisis del TMI durante su almacenamiento respecto al contenido de TMI al final de la polimerización, observándose una disminución comprendida entre 17-19% en el tiempo evaluado (figura 28). Lovell y Yoon, explican que en las primeras etapas, la hidrólisis se efectúa en los grupos NCO más expuestos a la superficie de la partícula, posteriormente la hidrólisis dependerá del agua presente dentro de las partículas, la cual se presume sea mínima debido al carácter hidrófobo de los monómeros utilizados, disminuyendo considerablemente la subsecuente hidrólisis de los grupos NCO. Otra observación importante es que a pesar de que la hidrólisis este presente, la estabilidad coloidal de los látex no se ve afectada. Esto parece indicar, que el factor determinante en la estabilidad coloidal durante el almacenamiento es el tensoactivo. Esto coincide con lo reportado por Ramírez et al,⁴⁰ quien modificando el pH previo al almacenamiento del látex lograron reducir considerablemente la hidrólisis, sin embargo observaron diferencias en el tamaño de partícula, y mencionan que es el tensoactivo y no la hidrólisis como el principal responsable de esta inestabilidad coloidal.

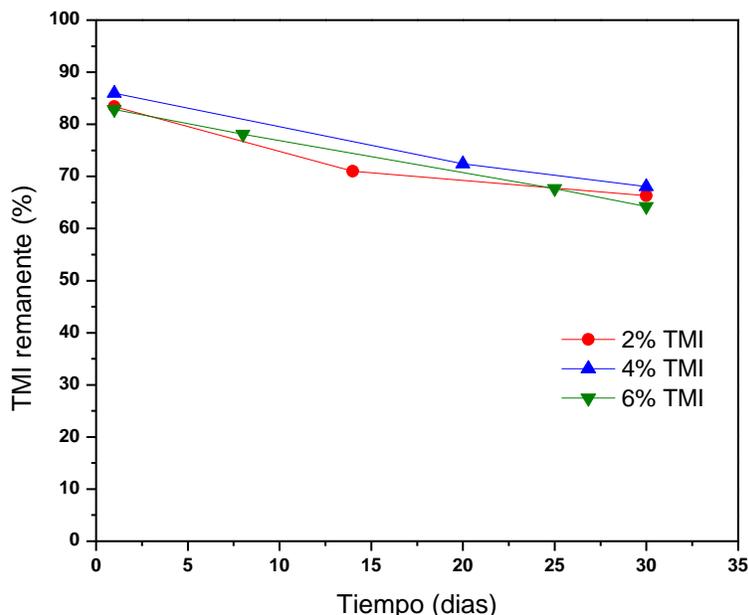


Figura 28. TMI remanente (%) contenido en látex almacenados a temperatura ambiente, en los cuales se vario el contenido de TMI y se mantuvo constante la relación de BuA/St= 55/45

4.4.5. Pesos moleculares y distribución de pesos moleculares

En la tabla 12 se muestra el peso molecular promedio en número (Mn) y en peso (Mw), para los látex con diferente contenido de TMI. Tomando en cuenta que para la determinación del peso molecular, los látex fueron previamente sometidos a un proceso de diálisis y posteriormente liofilizados, durante este procedimiento hubo entrecruzamiento generado por los grupos NCO del TMI. Por lo tanto, los valores aquí presentados corresponden a la fracción soluble, y se puede apreciar que a medida que se incrementa el % de TMI, el peso molecular tiende a disminuir posiblemente debido a que a mayor entrecruzamiento en el polímero las cadenas de menor tamaño son las que pueden difundir con facilidad y solubilizarse observándose una acumulación de cadenas de bajo peso molecular; esto se puede observar en la figura 29, en la cual se presentan las distribuciones de peso molecular (MWD). Todas las distribuciones son monomodales y se observó un

desplazamiento hacia menores pesos moleculares con la presencia de TMI respecto al blanco (0% de TMI).

Tabla 12. Valores de Mn, Mw y dispersidad (\bar{M}_w/\bar{M}_n) de la fracción soluble de polímeros con composición constante BuA/St= 55/45 y variación del contenido de TMI.

Muestra (% de TMI)	Mn	Mw	\bar{M}_w/\bar{M}_n
0	116497	457772	3.93
2	115364	485900	4.21
4	79650	389312	4.89
6	40718	138067	3.39

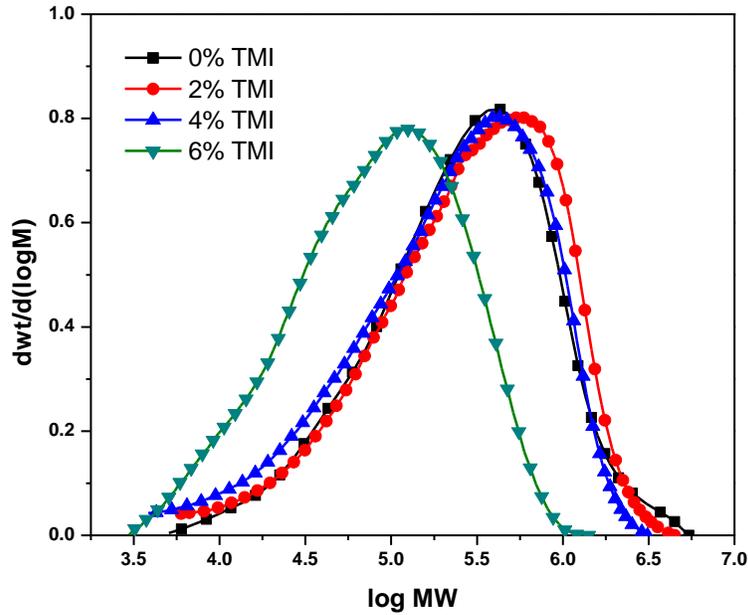


Figura 29. Distribuciones de pesos moleculares del sistema poli(BuA/St/TMI) con diferente contenido de TMI y una composición constante BuA/St=55/45.

4.4.6 Pruebas de adhesión

Con la finalidad de usar los látex para la formulación de un recubrimiento base agua, se llevaron a cabo pruebas de adhesión de los látex del sistema (BuA/St/TMI) con diferente contenido de TMI y una composición constante BuA/St=55/45. Las mediciones se hicieron en base a la norma mexicana NMX-U-065-SCFI-2011 y fueron efectuadas sobre probetas de acero; los resultados obtenidos se muestran en la figura 30. El eje de las ordenadas indica el nivel de adhesión de cada látex a diferentes tiempos de secado. El 0 indica que la película formada fue desprendida en su totalidad mientras que un valor de 5 indica que la película se mantuvo totalmente adherida. (Anexo III)

El TMI incrementa la rigidez del polímero con lo cual se esperaría que se dificulte la adhesión a la probeta. Sin embargo, como puede observarse, se presentó una buena adhesión aún con la incorporación del TMI, incluso se puede observar que a medida que se incrementa el contenido de TMI, se mejora la adhesión. Estos resultados se consideran un indicador de la capacidad de adhesión de los látex. Bajo estos resultados es factible el uso de estos látex en la formulación de un recubrimiento base agua.

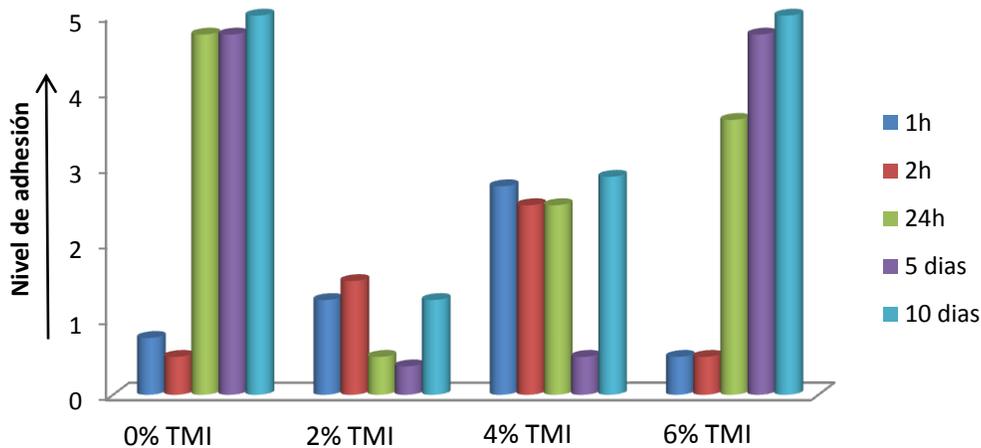


Figura 30. Efecto del contenido de TMI sobre la adhesión de látex a probetas de acero, manteniendo constante la composición BuA/St= 55/45.

4.5 Efecto del contenido de TMI en las propiedades de las películas

Se elaboraron películas a partir de los látex con diferente contenido de TMI y una composición constante BuA/St=55/45, las cuales fueron flexibles. Se determinó la T_g, el contenido de gel y se determinaron las propiedades mecánicas. También se evaluó la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno.

4.5.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las películas con diferente contenido de TMI fueron analizadas por DSC para determinar su T_g. En la figura 31 se presentan los termogramas de DSC para el terpolímero poli(BuA/St/TMI) variando el contenido de TMI. El valor de la T_g aumenta a medida que el contenido de TMI es mayor, es decir, el polímero se vuelve más rígido. Esto es debido a que el entrecruzamiento limita la movilidad de las cadenas del polímero, lo cual provoca una disminución en el volumen libre y un incremento en la T_g.

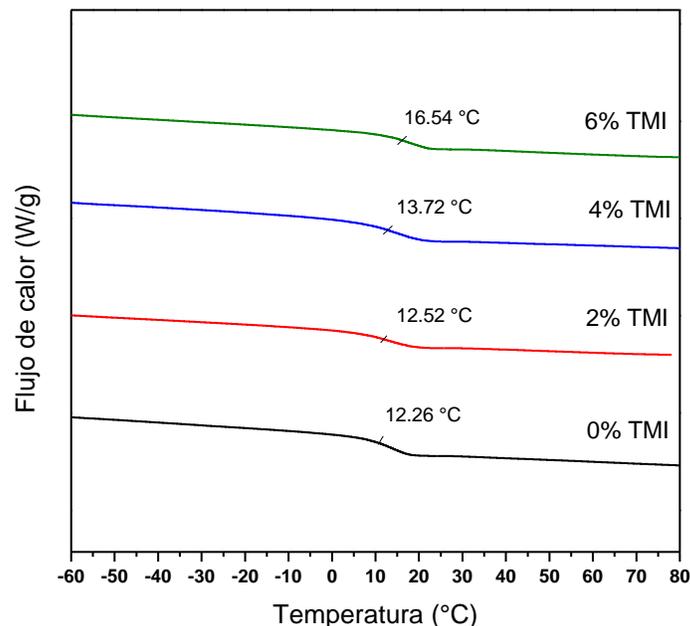


Figura 31. Termogramas de DSC para el sistema poli(BuA/St/TMI) variando el contenido de TMI y manteniendo una composición constante de BuA/St=55/45.

4.5.2 Contenido de gel

Se determinó el contenido de gel y el índice de hinchamiento de las películas con diferente contenido de TMI. El contenido de gel indica que cantidad de polímero esta entrecruzado y el índice de hinchamiento hace referencia a que tan entrecruzado se encuentra ese polímero, es decir, un polímero con un alto grado de hinchamiento se encontrará menos entrecruzado que uno con un hinchamiento menor.

En la figura 32 se muestra el contenido de gel para las tres películas evaluadas. Se observó que el contenido de gel aumenta con el tiempo alcanzando valores arriba del 90% después de 90 días de almacenamiento en las tres películas. De manera análoga el índice de hinchamiento disminuyó al incrementarse el contenido de gel, ya que un polímero al encontrarse más entrecruzado ofrece una mayor resistencia al hinchamiento con un disolvente.

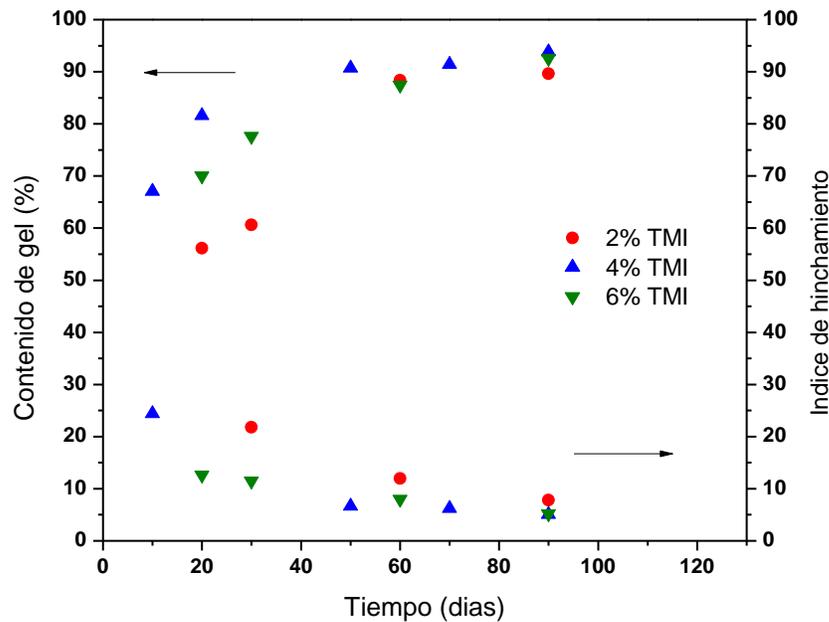


Figura 32. Contenido de gel (%) e índice de hinchamiento durante el almacenamiento de películas obtenidas a partir de látex con diferente contenido de TMI.

4.5.3 Pruebas mecánicas

La presencia de un mayor contenido de TMI genera un incremento en la rigidez y la fuerza de tensión de las películas como resultado del entrecruzamiento. Un incremento en el entrecruzamiento convierten el polímero en un material más rígido (mayor módulo de Young), resultando una película menos flexible. La cantidad de TMI utilizada (2, 4 y 6%) no alcanza a ser perjudicial, tal como mencionan Mohamed et al,³⁵ que a concentraciones muy altas de TMI (10 y 20%) un exceso de entrecruzamiento resulta en películas muy rígidas que pueden fracturar a bajas extensiones. Las curvas de esfuerzo vs deformación se muestran en la figura 33. Se observa que a medida que incrementa el contenido de TMI las películas exhiben mejores propiedades mecánicas. La tensión máxima incrementa, sin embargo, la elongación a la ruptura se ve disminuida. Este comportamiento coincide con lo reportado en la literatura.^{35, 38} Los valores de módulo de Young, tensión máxima, esfuerzo a la cedencia y el porcentaje (%) de elongación se presentan en la tabla 13.

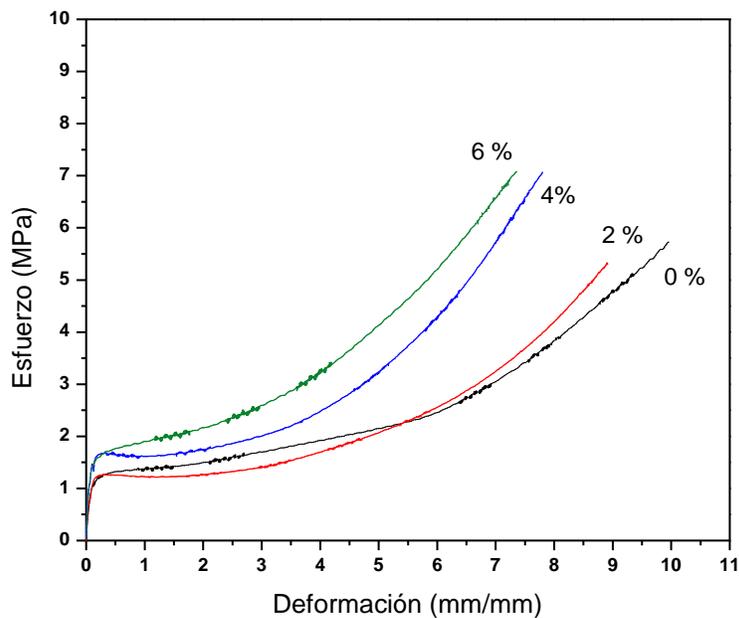


Figura 33. Curvas esfuerzo-deformación para látex con distinto contenido de TMI y una composición constante BuA/St=55/45. Evaluadas a los 20 días de formadas las películas.

Tabla 13. Propiedades mecánicas de películas preparadas a partir de látex con distinto contenido de TMI y una composición constante BuA/St=55/45.

Película	Módulo de Young (MPa)	Tensión a la cedencia (Mpa)	Tensión máxima (MPa)	% elongación a la ruptura
0% TMI	10.2	1.1	5.2	990.4
2% TMI	15	1.2	5.5	888.1
4% TMI	14	1.3	5.7	771.9
6% TMI	15.2	1.8	7.1	731.2

4.5.4 Permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno

La figura 34 muestra los resultados de permeabilidad al vapor de agua (WVP) de películas obtenidas a partir de látex con diferente contenido de TMI. La permeabilidad al vapor de agua resultó ser mayor en la película obtenida a partir de látex formulado sin TMI, se observó que al incrementar la concentración de TMI de 2 a 4% la permeabilidad se ve disminuida, mientras que de 4 a 6% no se observan cambios significativos. Esto se puede explicar de tal forma que para las últimas dos concentraciones, el polímero ha alcanzado un entrecruzamiento similar en ambos casos y con ello una capacidad de barrera similar.

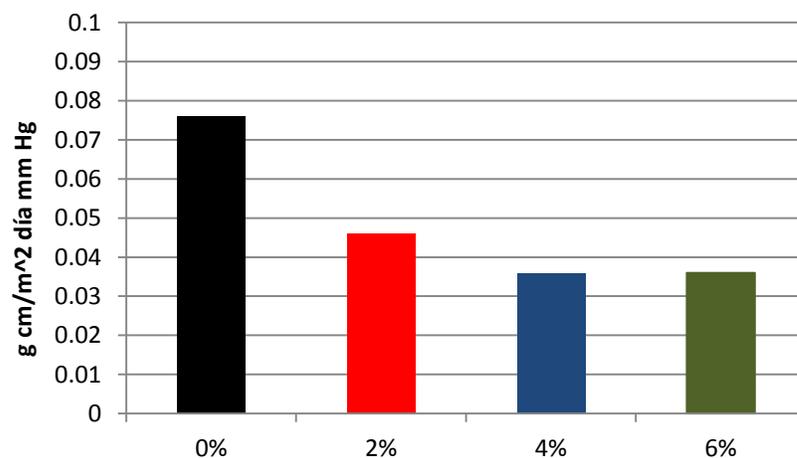


Figura 34. Permeabilidad al vapor de agua en películas de látex de poli(BuA/St/TMI) variando el contenido de TMI.

Por otro lado, en la tabla 14 se presenta la tasa de transmisión promedio al oxígeno (OTR) y la permeabilidad al oxígeno de películas con 0, 2 y 4% de TMI. Los valores de permeabilidad concuerdan con el rango de permeabilidad para polímeros reportados por Pauly⁵⁴. Como resultado del entrecruzamiento, la propiedad de barrera al oxígeno mejora en películas formuladas con TMI, respecto al copolímero Bu/St solo.

Tabla 14. Velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) y permeabilidad al oxígeno en películas obtenidas a partir de látex de poli(BuA/St/TMI) variando el contenido de TMI, con una composición constante de BuA/St=55/45

(% TMI)	Velocidad de transmisión al oxígeno (cm ³ /m ² día)	Permeabilidad al oxígeno (x10 ⁻¹³ cm ³ cm/cm ² s Pa)
0	540.09	4.65
2	327.61	2.39
4	316.06	2.46

4.6 Formulación de recubrimientos base agua

Para la formulación del recubrimiento base agua se utilizó como resina polimérica, los látex de poli(BuA/St/TMI) obtenidos previamente, formulados con una composición constante BuA/St=55/45 y con diferente contenido de TMI (2, 4 y 6%). Algunas de sus propiedades se presentan en la tabla 15.

Tabla 15. Propiedades de la resinas poliméricas

Propiedad	Látex (resina)		
	55/45/2	55/45/4	55/45/6
% sólidos	48.3	48.4	47.2
Viscosidad Brookfield (cPs)	76.5	80.2	71.1
** Adhesión (24h)	0.5	2.5	3.6

** El 0 = mala adhesión, 5 = excelente adhesión (ver sección 4.4.6)

Para la formulación de los recubrimientos fue necesaria primeramente la selección adecuada de los componentes, así como la dispersión correcta de los mismos. Para ello, se

evaluó la compatibilidad entre los tensoactivos comerciales y los distintos componentes primarios (resina, carga, pigmento), lo cual permitió discernir entre el uso de uno u otro tensoactivo (Tabla 16). Los resultados reportados como positivo (+) para la compatibilidad tensoactivo-látex se refiere a que existió una dispersión homogénea con ausencia de gel y/o coágulos. El resultado marcado como (+/-) hace referencia a una dispersión parcialmente homogénea, hubo formación de gel y/o formación de espuma. El resultado marcado como (-) indica la inestabilidad del látex y con ello la formación de coágulos. La compatibilidad tensoactivo-carga se clasificó en base a la dispersión de las partículas como: excelente (+), regular (+/-) y mala dispersión (-).

Tabla 16. Compatibilidad de tensoactivos comerciales con las resinas poliméricas, cargas y pigmento.

#	Tensoactivo	Látex			Carga		Pigmento
		2%	4%	6%	TiO ₂	CaCO ₃	
1	Canarcel TW-80	+	+	+	+	+/-	+
2	Canasol NF-400	-	-	-	-	-	
3	Canasol BJ 309	+	+	+	+/-	+/-	+/-
4	Canasol BJ 303	+/-	+/-	+/-	+/-	-	
5	Canarcel 80	+/-	+/-	+/-	+/-	-	
6	Canasol R400H	+	+	+	+	+/-	+

En vista de los resultados obtenidos se probó la compatibilidad del pigmento con los tensoactivos Canarcel TW-80, Canasol BJ 309 y Canasol R-400H, verificando si el tensoactivo era compatible con las partículas del pigmento; se obtuvieron mejores resultados con el primer y último de los tres mencionados.

Una vez hechas las pruebas de compatibilidad se eligió como tensoactivo el Canarcel TW-80 y como carga el dióxido de titanio (TiO₂). Se complementó además con otros componentes tales como el pigmento azul Irgazil 2234, y aceite de silicón como antiespumante.

En la tabla 17 se indica la formulación del recubrimiento base agua. La concentración de los distintos componentes se hizo tomando como base reportes de la literatura.^{16, 55} Después de una serie de ensayos, se determinó el procedimiento (sección 3.4.2 del desarrollo experimental) para obtener recubrimientos en los cuales existió un buen mezclado de los componentes y se obtuvo una composición homogénea tal como se aprecia en la figura 35.

Tabla 17. Formulación para la obtención de un recubrimiento base agua a partir de látex auto reticulables a temperatura ambiente.

Componente	% en peso
Resina (Látex poli (BuA/St/TMI))	30
Dióxido de titanio (TiO ₂)	20
Pigmento (Irgazin azul 2234)	3
Tensoactivo (Canarcel TW-80)	3
Antiespumante (Aceite silicón)	0.3
Agua	CBP 100

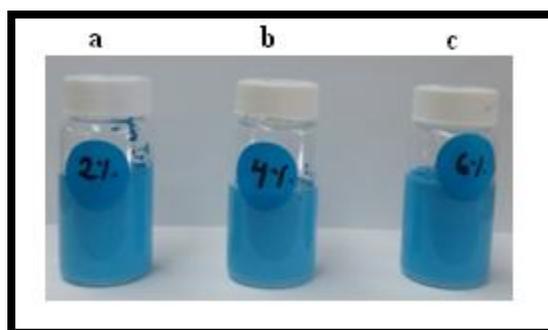


Figura 35. Recubrimientos base agua formulados con una resina compuesta por poli(BuA/St/TMI) con: a) 2%, b) 4% y c) 6%, de TMI.

Antes de evaluar los recubrimientos en probetas de acero, se utilizaron portaobjetos (figura 36) como sustrato sobre los cuales se aplicó el recubrimiento, se observó una buena dispersión de partículas sobre la superficie. Después de una hora de secado, los portaobjetos recubiertos se expusieron a agua y no se presentó corrimiento del recubrimiento.

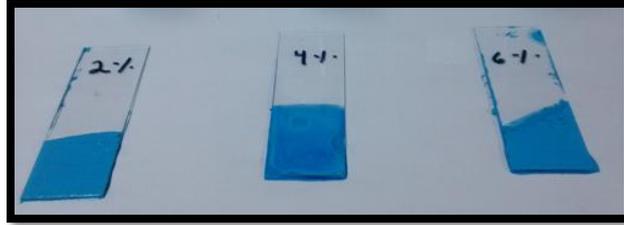


Figura 36. Aplicación del recubrimiento sobre portaobjetos, 2, 4 y 6 % de TMI.

Posteriormente se evaluaron los recubrimientos en probetas de acero (figura 37), se hicieron pruebas de adhesión, dureza al rayado y medición del brillo.

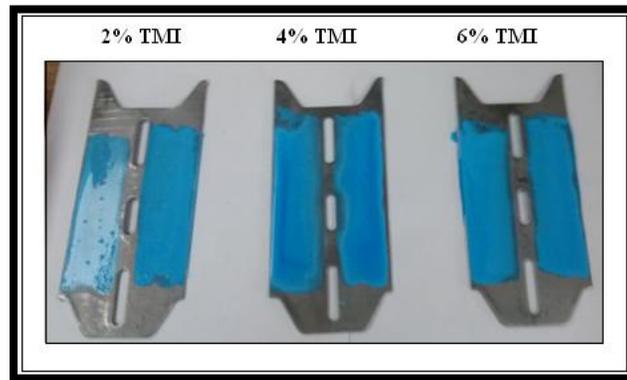


Figura 37. Probetas de acero recubiertas con un recubrimiento base agua formulado a partir de resina compuesta por poli(BuA/St/TMI) con diferente contenido de TMI y una composición constante BuA/St=55/45.

En la tabla 18 se muestran las propiedades de los recubrimientos, se puede observar una muy buena adhesión en un tiempo de secado de 24 h. El brillo que presentaron los recubrimientos sobre las probetas estuvo entre 140-165, este resultado es muy superior a los

valores reportados por Khan et al,⁵⁶ en recubrimientos utilizando como resina poli(St/BuA), Gloss 60°= 8.8 y 9.9.

Por otro lado, se obtuvo una dureza H al rayado en los tres recubrimientos, lo cual coincide con los reportes de dureza (H y 2H) hechos por Badran et al,⁵⁷ en recubrimientos base estiren/acrílico. Finalmente, la viscosidad de los recubrimientos es mayor respecto a la viscosidad de los látex originales, esto como resultado del mayor contenido de sólidos.

Tabla 18. Propiedades de recubrimientos base agua formulados con látex de poli(BuA/St/TMI)

Propiedad	Recubrimiento		
	Resina 55/45/2	Resina 55/45/4	Resina 55/45/6
Viscosidad Brookfield (cPs)	155	132	130
Adhesión (24h)	4.5	5	5
Gloss 60° (Brillo)	143.1	143.5	165.5
***Dureza (24h)	H	H	H

** La adhesión del recubrimiento disminuye en el siguiente orden 5>4>3>2>1>0

*** Dureza al rayado,de suave a duro: 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H.

V. CONCLUSIONES

1. Mediante la polimerización en emulsión en semicontinuo, se obtuvieron látex estables para el sistema poli(BuA/St/TMI) con una relación (49/49/2) utilizándose los tensoactivos MA-80 y EF-800. Con el EF-800 se obtiene un menor número de partículas y mayores tamaños de partícula alcanzando valores que oscilan entre 90 y los 120 nm mientras que para el MA-80 los tamaños oscilan entre los 74 y 96 nm. Los mayores tamaños en D_p se atribuyen a la posible existencia de coagulación limitada.
2. En los experimentos con relación de monómeros BuA/St/TMI 49/49/2 los tiempos de adición de monómeros tuvieron un efecto en la conversión, a mayores tiempos de adición se incrementó la conversión instantánea siendo más marcado el efecto con el uso del tensoactivo EF-800.
3. Al comparar la estabilidad durante el almacenamiento de los látex obtenidos con los tensoactivos MA-80 vs EF-800, éstos últimos resultaron ser coloidalmente más estables debido a que su diámetro de partícula no cambia en periodos superiores a los nueve meses. Las diferencias se relacionan con los distintos valores de D_p y con la estructura de los tensoactivos.
4. A medida que se incrementó la concentración de estireno (45/55) en la alimentación el diámetro de partícula fue mayor, provocando también un menor número de partículas, por lo que D_p y N_p parecen depender del carácter hidrófobo de los monómeros. Este mismo efecto se observa con la hidrólisis de TMI ya que también fue menor en los látex con esta composición (45/55), posiblemente como consecuencia del tamaño de partícula, puesto que existe una mayor área de contacto entre las partículas de polímero que portan los grupos del TMI y el agua, en aquellos látex con tamaños de partícula más pequeños (composiciones 50/50 y 55/45).

5. Fue posible obtener películas a partir de los látex obtenidos con las relaciones (45/50, 50/50 y 55/45), encontrando que las películas con la relación 45/55 fueron quebradizas, como resultado del mayor contenido de estireno que conduce a que los copolímeros presenten temperaturas de transición vítrea (T_g) más elevadas (24°C). Por otro lado, el módulo de Young y la tensión a la cedencia fueron mayores en la película con relación 50/50 en tanto que el carácter elastomérico fue mayor en las películas con relación 55/45. Ambas películas mostraron tener buenas propiedades de barrera al vapor de agua y al oxígeno cuando son comparadas con látex comerciales reportados en literatura.
6. Al momento de variar la concentración de TMI (2, 4 y 6%) respecto a la mezcla total de monómeros, se obtuvieron látex estables, con un contenido de sólidos cercano al 50% en peso. El uso de un diferente contenido de TMI en la alimentación no mostro tener diferencias significativas en cuanto conversiones, diámetros de partícula y número de partículas de los látex, los cuales además fueron estables coloidalmente durante el almacenamiento evaluado (60 días). Las desviaciones observadas con 2% de TMI en D_p y N_p se sugiere sea consecuencia de la falta de control de la semilla.
7. Al variar la concentración de TMI en la alimentación, la hidrólisis de los grupos isocianato del TMI durante la polimerización y en el almacenamiento de los látex, resultó no ser el factor determinante en la estabilidad coloidal de los látex.
8. El incremento en la concentración del TMI, tuvo un efecto directo sobre el peso molecular de la fracción soluble de los látex. A mayor % de TMI el peso molecular de la fracción soluble disminuye, lo cual se atribuye al incremento en el entrecruzamiento.
9. El contenido de gel en películas elaboradas a partir de estos látex, se incrementó con el tiempo, alcanzando valores arriba del 90% después de 90 días de almacenamiento para 2, 4 y 6% de contenido de TMI en las películas formadas. Las películas

mostraron un incremento en las propiedades mecánicas con el incremento en el % de TMI, en tanto las propiedades de barrera al vapor de agua y al oxígeno mejoraron respecto al blanco (0% de TMI). Por otro lado, la adhesión de estos látex al ser evaluadas en probetas de acero resulto ser buena en las tres concentraciones evaluadas, por lo que es factible el uso de cualquiera de los tres látex para la formulación del recubrimiento.

10. Para obtener un buen mezclado y una composición homogénea, la fórmula adecuada para la formulación del recubrimiento fue la siguiente:

Componente	% en peso
Resina (Látex BuA/St/TMI)	30
Dióxido de titanio (TiO ₂)	20
Pigmento (Irgazin azul 2234)	3
Tensoactivo (Canarsel TW-80)	3
Antiespumante (Aceite silicón)	0.3
Agua	CBP 100

11. Los tres recubrimientos base agua obtenidos con la fórmula descrita, capaces de entrecruzar a temperatura ambiente (auto-reticulable) presentaron muy buenas propiedades de adhesión a probetas de acero, una buena dureza al rayado y un excelente brillo.

VI. REFERENCIAS

1. Chern, C.-S., Principles and applications of emulsion polymerization. Wiley, Ed. New Jersey, **2008**.
2. Peter A. Lovell, M. S. E.-A., Emulsion polymerization and emulsion polymers. SONS, J. W. A., Ed. New York, **1997**.
3. Odian, G., Principles of polymerization. Wiley, Ed. **2004**.
4. Hagiopol, C., Copolymerization. Academic, K., Ed. **1999**.
5. Anderson; Daniels., Emulsion polymerization and applications of latex. Reports, R. R., Ed. United Kingdom, Ed. **2003**.
6. Takamura, D. U. a. K., Polymer dispesions ans their industrial applications. Wiley-VCH, Ed. Charlotte, USA, **2002**.
7. Stanislaw Slomkowski, J. V. A., Robert G. Gilbert, Michael Hess, Kazuyuki Horie, Richard G. Jones, Przemyslaw Kubisa, Ingrid Meisel, Werner Mormann, Stanislaw Penczek and Robert F. T. Stepto., Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry* **2011**, 83 (12), 2229-2259.
8. Herk, A. v., *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*. Blackwell Publishing: Chennai, India, **2005**.
9. Gilbert, R. G., Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach. In *Academic Press*, London, **1995**.
10. Yamak, H. B., *Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers*, INTECH, **2013**.
11. Neřmcova', K. N. r. k. a. I., Determination of Critical Micelle Concentration by Electrochemical Means. *Analytical Letters* **2006**, 39, 1023-1040.
12. Herrera Ordonez, J.; Olayo, R., The Kinetics of Emulsion Polymerization: Some Controversial Aspects. *Journal of Macromolecular Science, Part C* **2004**, 44 (3), 207-229.
13. Thickett, S. C.; Gilbert, R. G., Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer* **2007**, 48 (24), 6965-6991.
14. Jovanović, R.; Dubé, M. A., Emulsion-Based Pressure-Sensitive Adhesives: A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C* **2004**, 44 (1), 1-51.
15. Sørensen, P. A.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K.; Weinell, C. E., Anticorrosive coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research* **2009**, 6 (2), 135-176.
16. Mohamed, H. A., Eco-friendly zero VOC anticorrosive paints for steel protection. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 125 (3), 1790-1795.
17. Manion, M. A., Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 3rd ed. (Book). *Choice: Current Reviews for Academic Libraries* **2003**, 41 (2), 316.

18. Koleske, J. V., Paint and Coating Testing Manual - Fifteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook: (MNL 17-2nd). ASTM International, **2012**.
19. Schweitzer, P. A., Paint and Coatings. Applications and Corrosion Resistance. Taylor & Francis, C. P. B., Ed. **2006**.
20. Lovell, P. A.; Yoon, J., Studies of Dimethyl Meta-Isopropenylbenzyl Isocyanate (TMI) for Preparation of Ambient Cross-linkable Latexes—Stability of NCO Groups in Latex Form. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2005**, *44* (6), 1041-1063.
21. Yoon, J.; Lovell, P. A., Model Reaction Studies and Crosslinking of Dimethyl-meta-isopropenylbenzyl Isocyanate Containing Ambient Crosslinkable Latex. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209* (3), 279-289.
22. Santos, A.; Coutinho, F. B., Study on emulsion copolymerization of styrene and n-butyl acrylate. *Polymer Bulletin* **1992**, *29* (3-4), 309-315.
23. Yang, H.-J.; Yang, C.-H., Statistical experimental strategies approach to emulsion copolymerization of styrene and n-butyl acrylate. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *69* (3), 551-563.
24. Plessis, C.; Arzamendi, G.; Leiza, J. R.; Schoonbrood, H. A. S.; Charmot, D.; Asua, J. M., Kinetics and Polymer Microstructure of the Seeded Semibatch Emulsion Copolymerization of n-Butyl Acrylate and Styrene. *Macromolecules* **2001**, *34* (15), 5147-5157.
25. Zoco, N.; de Arbina, L. L.; Leiza, J. R.; Asua, J. M.; Arzamendi, G., Molecular weight development in emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and styrene. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *87* (12), 1918-1926.
26. Helmiyati., Emulsion Polymers of Core-Shell Styrene-Butyl Acrylate: The Effect of Feeding and Aging Time on Particle Size Distribution. *Journal of Physical Science* **2008**, *19* (2), 117 - 125.
27. Hua, H.; Dubé, M. A., Semi-Continuous Emulsion Copolymerization of Styrene-Butyl Acrylate with Methacrylic Acid: Screening Design of Experiments. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2011**, *50* (4), 349-361.
28. Núñez-Pérez, F. A.; González-Ortiz, L. J.; López-Dellamary Toral, F. A.; Jasso-Gastinel, C. F., Enhancement of Mechanical Properties of Emulsion Copolymers by Gradual Variation in Feed Composition. I: Effect of Particle Size in the Butyl Acrylate-Styrene System. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2012**, *17* (6), 417-427.
29. Dexter R. W.; Fiori D. E., m-TMI, A Novel Unsaturated Aliphatic Isocyanate. *J. Coating Technology* **1986**, *58* (735), 43.
30. 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**, *67* (3), 559-568.

31. Wu, H.-S.; Chuang, M.-H.; Hwang, J.-W., Kinetics and thermal analysis of copolymerization of m-isopropenyl- α,α' -dimethylbenzyl isocyanate with styrene. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *73* (13), 2763-2770.
32. Barner, L.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P., Free-radical copolymerization of styrene and m-isopropenyl- α,α' -dimethylbenzyl isocyanate studied by ¹H NMR kinetic experiments. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40* (8), 1064-1074.
33. Inaba, Y.; Daniels, E. S.; El-Aasser, M. S., Film formation from conventional and miniemulsion latex systems containing dimethyl meta-isopropenyl benzyl isocyanate (TMI[®]) - a functional monomer/crosslinking agent. *Journal of Coatings Technology* **1994**, *66* (833), 63-74.
34. Mohammed, S.; Daniels, E. S.; Klein, A.; El-Aasser, M. S., Emulsion terpolymerization of dimethyl meta-isopropenyl benzyl isocyanate (TMI[®]) with acrylic monomers: Process development and kinetics. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *61* (6), 911-921.
35. Mohammed, S.; Daniels, E. S.; Sperling, L. H.; Klein, A.; El-Aasser, M. S., Isocyanate-functionalized latexes: Film formation and tensile properties. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *66* (10), 1869-1884.
36. Mohammed, S.; Daniels, E. S.; Klein, A.; El-Aasser, M. S., Seeded emulsion terpolymerization of dimethyl meta-isopropenyl benzyl isocyanate (TMI[®]) with acrylic monomers. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *67* (4), 685-694.
37. He, Y.; Daniels, E. S.; Klein, A.; El-Aasser, M. S., Study of the consumption of TMI[®] in latex using attenuated total reflectance FTIR (ATR-FTIR). *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *65* (10), 1967-1973.
38. Lovell, P. A.; Yoon, J., Studies of Dimethyl Meta-Isopropenylbenzyl Isocyanate (TMI) for Preparation of Ambient Cross-linkable Latexes—Film Formation and Cross-Linking. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2005**, *44* (6), 1065-1086.
39. Treviño, M. E.; Ramírez, J. C.; Saade, H.; López, R. G.; Ríos, L., Shelf Stability of Isocyanate-Functionalized Vinyl Acrylic Latexes. *Macromolecular Symposia* **2009**, *283–284* (1), 300-306.
40. Ramirez, J. C.; Treviño, M. E.; Herrera-Ordóñez, J.; Macossay, J., Hydrolysis of Dimethyl Meta-Isopropenylbenzyl Isocyanate (TMI) and Colloidal Stability of Latexes During Storage: Effect of pH. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2011**, *51* (4), 767-776.
41. C. B. R. S Botelho.; B. Edson., Emulsión con sustitución de los APes. *Revista iberoamericana de polímeros* **2008**, *9* (6), 512-525.
42. Sajjadi, S.; Brooks, B. W., Butyl acrylate batch emulsion polymerization in the presence of sodium lauryl sulphate and potassium persulphate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37* (21), 3957-3972.
43. Mark, H. F., In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **2004**; Vol. 1.

44. Xu, J.; Dimonie, V. L.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S., Crosslinking of isocyanate functional acrylic latex with telechelic polybutadiene. I. Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *69* (5), 965-975.
45. Sajjadi, S., Particle formation and coagulation in the seeded semibatch emulsion polymerization of butyl acrylate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (19), 3612-3630.
46. Ledezma, R.; Esther Treviño, M.; Elizalde, L. E.; Pérez-Carrillo, L. A.; Mendizábal, E.; Puig, J. E.; López, R. G., Semicontinuous heterophase polymerization under monomer starved conditions to prepare nanoparticles with narrow size distribution. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45* (8), 1463-1473.
47. Shao-Xiang, L.; Ying-Dong, G.; Lu-Mei, L., Effect of latex conversion on glass transition temperature. *Natural Science* **2010**, *2* (5), 515-518.
48. Mark, J., *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press: **1999**.
49. Bakhshi, H.; Zohuriaan-Mehr, M.; Bouhendi, H.; Kabiri, K., Effect of functional monomer GMA on the physical–mechanical properties of coatings from poly(BA–MMA) latexes. *Journal of Materials Science* **2011**, *46* (8), 2771-2777.
50. James E Devona, M. L. E. Vinylidene chloride and styrene-containing copolymer latices. **1985**.
51. Jun-Woo Kim, S.-M. L.; Jong-Kyu Hong, Water Vapor and CO2 Permeabilities of Acrylic latex Coating. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2001**, *7* (6), 380-388.
52. Richard, J.; Mignaud, C.; Wong, K., Water vapour permeability, diffusion and solubility in latex films. *Polymer International* **1993**, *30* (4), 431-439.
53. Mirzataheri, M., High Solid Contents Copoly (Styrene/Butyl Acrylate)-Cloisite 30B Nanocomposites *Journal of Nanostructures* **2013**, *3*, 93-101.
54. Pauly, S., Permeability and Diffusion Data. *Polymer Handbook* **1989**.
55. A.K. Khan, B. C. R., J. Maiti, S.K. Dolui., Preparation of core-shell latex from copolymer of styrene-butyl acrylate-methyl methacrylate and their paint properties. *Pigment & Resin Technology* **2009**, *38* (3), 159 - 164.
56. A. K Khan., B. C. R. Dolui, S. K., Effect of thermal and redox initiator on emulsion copolymerization of styrene - butyl acrylate and *Journal of scientific & industrial research*. **2006**, *65* (9), 744-746.
57. Badran, B. M.; Mohammed, H. A.; Aglan, H. A., Effect of different polymers on the efficiency of water-borne methyl amine adduct as corrosion inhibitor for surface coatings. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *85* (4), 879-885.

ANEXO I. Cálculos de permeabilidad al vapor de agua.

Para obtener los valores de permeabilidad, se utilizó la siguiente secuencia de ecuaciones:

$$\Delta P = P_f - P_i$$

Donde:

ΔP = ganancia de peso en el tubo en un tiempo determinado

P_f = peso del tubo tomado en un tiempo conocido (g)

P_i = peso inicial del tubo (g)

$$\Delta P_c = \Delta P - \Delta P_0$$

Donde:

ΔP_c = ganancia de peso corregido

ΔP = ganancia de peso en un tubo dado un tiempo determinado

ΔP_0 = ganancia de peso del tubo testigo

$$WVT = (dm / dt) / A$$

Donde:

WVT = índice de transferencia al vapor de agua

dm / dt = diferencia de masa a través del tiempo (g/h)

A = área de la película expuesta (m^2)

$$\text{Permeanza} = WVT / (P_{A2} - P_{A1}) = WVT / S(R_1 - R_2)$$

Donde:

P_{A2} = presión sobre la película, mm Hg

P_{A1} = presión a la cual está sujeta la película al interior del tubo, mm Hg

S = presión de vapor de saturación del agua a la temperatura experimental, mm Hg

R_1 = humedad relativa de la cámara, en fracción

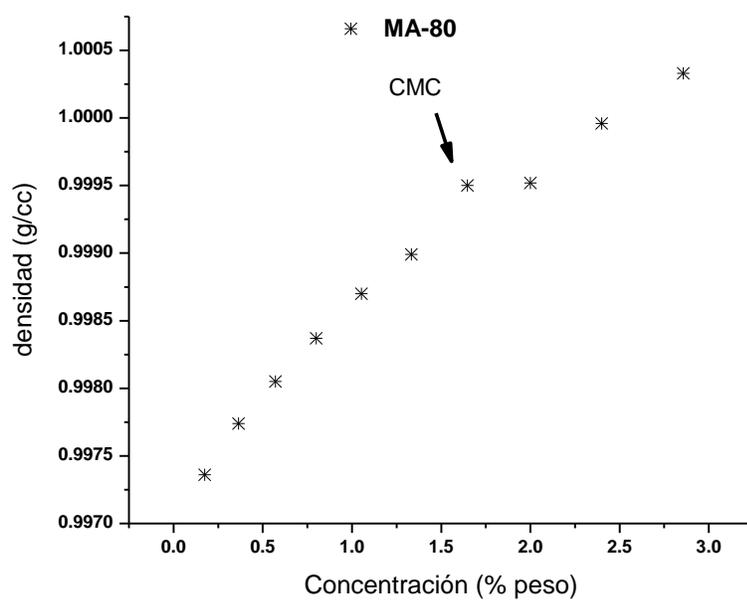
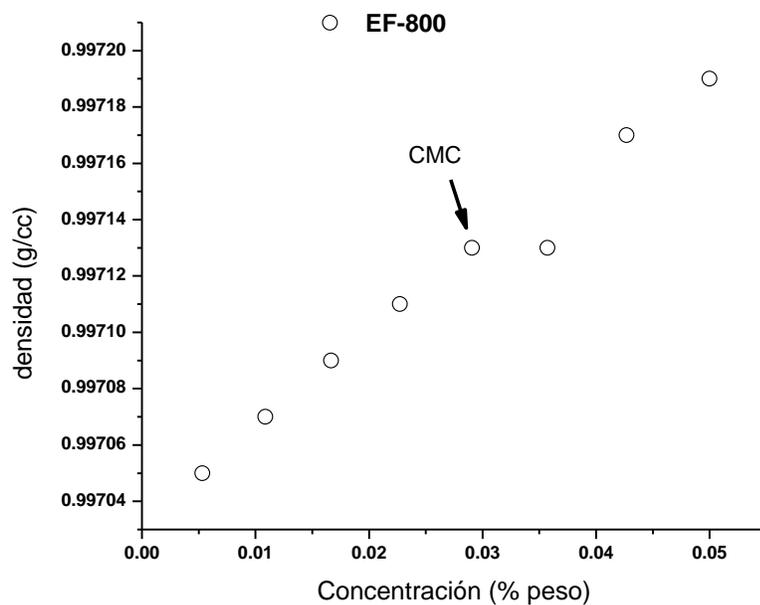
R_2 = humedad relativa interna del tubo de prueba, en fracción

$$WVP = \text{Permeanza} \times \text{grosor}$$

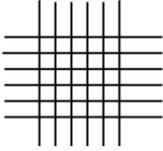
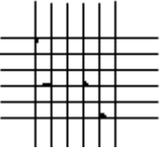
Donde: WVP = permeabilidad al vapor de agua, g mm / h m^2 mm Hg.

ANEXO II. Determinación de la concentración micelar crítica (CMC)

A modo de verificar los valores de CMC reportados por el proveedor se llevó a cabo la determinación de la CMC de los tensoactivos mediante mediciones de densidad de disoluciones acuosas a diferentes concentraciones.



ANEXO III. Clasificación de los resultados de los ensayos de adhesión

Clasificación	Porcentaje de área removida	Área de la superficie de corte cruzado en la cual ha ocurrido descascaramiento para seis cortes e intervalo de adhesión en porcentaje
5	0% Nada	
4	Menos del 5%	
3	5%-15%	
2	15%-35%	
1	35%-65%	
0	Más de 65%	