



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

Uso de Copolímeros y Surfactantes Polimerizables para
Estabilizar Partículas Núcleo – Coraza en Reacciones en
Heterofase

Presentada por:

HUGO MARTÍNEZ GUTIÉRREZ

Para obtener el grado de
Doctor en Tecnología de polímeros

Asesor:

Dr. Rene D. Peralta Rodríguez

Diciembre, 2009.

Este trabajo fue desarrollado en el **Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)** con apoyo de recursos de CIQA y de CONACYT a través del Proyecto CB-2006/61345, “Desarrollo de Polímeros Dispersos Nanoestructurados mediante Reacciones en Heterofase”, y la beca 189550.

DEDICATORIA

*A mis padres, **Teresa Gutiérrez Coronel y Guillermo Martínez Hernández**, por su confianza y cuidados.*

*A mi esposa, **Claudia Ramos Torres**, porque los momentos que hemos compartido fueron fundamentales durante el desarrollo de este trabajo. Te amo para siempre.*

*A mis hijos, **Hugo Azariel e Ivana Monserrat**, porque son mi fuente de energía para continuar adelante.*

*A mis hermanos, **Carlos, Mayola, Nallely y Gustavo**, pero en especial a **Elva** por la confianza incondicional que depositó en mí.*

*También reservo una dedicatoria para **Carlos Castelán, Poli Salazar, Rubisel y Karla Castelán** que también han ocupado una parte especial en mi vida.*

AGRADECIEMIENTOS

*Agradezco a **DIOS** por darme la oportunidad de vivir y de apenas asomarme en el vasto mundo de complejidades microscópicas que ha creado.*

*A mi asesor, **Dr. René D. Peralta Rodríguez**, cuyos consejos y enseñanzas fueron invaluable para el desarrollo de mi trabajo.*

A mis sinodales internos y externos por las observaciones realizadas durante el trabajo.

También agradezco el apoyo técnico que recibí por parte de la M.C. Gladys Yakeline Cortez Mazatán y de la M.C. Blanca M. Huerta.

Al CIQA y al personal de los departamentos Procesos de polimerización, Laboratorio Central, Laboratorio de ensayos físico mecánicos y al departamento de posgrado.

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: HUGO MARTÍNEZ GUTIÉRREZ FIRMA 

TITULO: Uso de Copolímeros y Surfactantes Polimerizables para Estabilizar Partículas Núcleo – Coraza en Reacciones en Heterofase.

ASESOR : Dr. René Darío Peralta 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 14 de Diciembre de 2009



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA

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

TESIS

**Uso de Copolímeros y Surfactantes Polimerizables para Estabilizar
Partículas Núcleo – Coraza en Reacciones en Heterofase**

Presentada por:

HUGO MARTÍNEZ GUTIÉRREZ

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorado por:

Dr. René Darío Peralta Rodríguez


SINODALES



Dr. Francisco J. Rodríguez González
Presidente




Dra. Graciela Arias García
Secretario



Dr. José Román Torres Lubián
1er. Vocal



Dr. Eduardo Mendizábal Mijares
2do. Vocal



Dr. Fernando J. Rodríguez Macías
3er. Vocal

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2009

Saltillo, Coahuila a 31 de Enero de 2017

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **HUGO MARTÍNEZ GUTIÉRREZ** titulado "*Uso de copolímeros y surfactantes polimerizables para estabilizar partículas núcleo-coraza en reacciones en heterofase*" el cual fue presentado el día **14 de Diciembre de 2009**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES INTERNOS



Dr. Francisco J. Rodríguez González



Dra. Graciela Arias García



Dr. José Román Torres Lubián

ASESOR

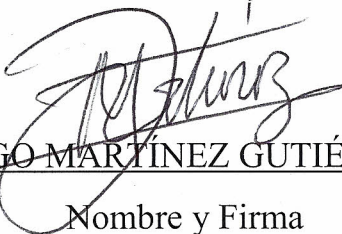


Dr. René Darío Peralta Rodríguez

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 14 de Diciembre de 2009


HUGO MARTÍNEZ GUTIÉRREZ
Nombre y Firma

Índice general.	Pág.
Índice de Figuras.	i
Índice de Tablas.	iii
Resumen.	v
	vi

Índice general

Capítulo I. Introducción.	Pág
1.1. Polimerización por radicales libres.	1
1.1.1. Iniciación.	1
1.1.2. Propagación.	2
1.1.3. Terminación.	2
1.2. Polimerización en heterofase.	3
1.2.1. Surfactantes y su concentración micelar crítica en medio acuoso.	3
1.2.2. Polimerización en emulsión.	5
1.2.3. Polimerización en microemulsión.	7
1.2.4. Polimerización en heterofase con alimentación semicontinua de monómero.	8
1.3. Polimerización en dos o más etapas.	8
1.4. Polimerización en emulsión con alimentación de monómero en condiciones ávidas de monómero.	9
1.5. Área superficial específica de los surfactantes y área de partículas cubierta por el surfactante.	10
Capítulo II. Antecedentes, hipótesis y objetivos.	
2.1. Polímeros sintetizados mediante polimerización en dos etapas.	11
2.2. Coagulación de partículas y nucleación secundaria durante las polimerizaciones en heterofase en dos etapas.	14
2.3. Copolímeros como agentes compatibilizantes.	15
2.4. Reacciones de entrecruzamiento causadas por luz ultravioleta.	16
2.5. Surfactantes polimerizables.	16
2.6. Propiedades fisico-mecánicas.	18
2.7. Morfología de las partículas en las polimerizaciones en dos etapas.	19
2.7a. Aspectos cualitativos acerca de la morfología de las partículas.	19
2.7b. Aspectos cuantitativos acerca de la morfología de las partículas.	20
2.8. Oportunidades de investigación en el área de las polimerizaciones heterogéneas por etapas.	25
2.9. Hipótesis.	26
2.10. Justificación.	27
2.11. Objetivo general.	28
2.11.1. Objetivos específicos.	29
2.12. Metas.	29

Capítulo III. Metodología y técnicas experimentales.

3.1. Metodología general.	31
3.2. Determinación de la CMC del SDS.	34
3.3. Diagrama parcial de fases VAc/agua/SDS.	34
3.4. Determinación de la conversión.	34
3.5. Determinación de la velocidad de polimerización.	36
3.6. Determinación de tamaño de partícula.	36
3.7. Determinación del número de partículas.	36
3.8. Formación de placas de polímero para fabricar probetas para determinaciones esfuerzo-deformación y propiedades mecánico-dinámicas.	37
3.9. Radiación de las partículas de polímero con energía UV.	37
3.10. Caracterizaciones microscópicas.	37
3.11. Determinaciones esfuerzo-deformación y propiedades mecánico-dinámicas.	38
3.12. Fracción de área de polímero cubierta por el surfactante en la tercera etapa de polimerización.	38

Capítulo IV. Discusión de resultados.

4.1. Determinación de la CMC.	40
4.2. Diagrama parcial de fases VAc/agua/SDS.	40
4.3. Comportamiento de la polimerización de VAc con adición continua.	42
4.4. Pruebas de estabilidad coloidal usando diversos surfactantes no iónicos.	45
4.5. Polimerización en tres etapas: Efecto de la adición de surfactante en la coagulación de partículas en la etapa III.	46
4.6. Resultados cinéticos de las polimerizaciones del diseño experimental.	49
4.7. Área de polímero cubierta por el surfactante.	55
4.8. Resultados morfológicos.	62
4.9. Propiedades mecánicas.	69
4.9.1. Esfuerzo deformación de los polímeros.	69
4.9.2. Análisis dinámico mecánico de las reacciones del diseño.	77

Capítulo V. Conclusiones y trabajo futuro.

5.1. Conclusiones.	84
5.2. Trabajo futuro.	86
Referencias.	88

Anexo 1. Detalles experimentales de la síntesis de las reacciones.

Anexo 2. Cálculos para establecer magnitudes de variables.

Anexo 3. Formación de placas de polímero para pruebas mecánicas.

Anexo 4. Desarrollo de la ecuación $f(s)$.

Anexo 5. Reacciones adicionales de acetato de vinilo.

Anexo 6. Titulaciones para determinar α_s .

Anexo 7. Procedimiento para determinar la estabilidad coloidal en PBA.

Anexo 8. Regresión estadística.

Índice de Figuras.

Figura	Descripción.	Pág.
1.1.	Estructuras químicas representativas de surfactantes iónicos y no iónicos.	4
2.1.	Estructuras químicas representativas de surfactantes polimerizables.	18
2.2.	Morfologías comúnmente encontradas en la literatura de partículas de polímero sintetizadas en emulsión en dos etapas.	20
2.3.	Representación gráfica del desplazamiento del polímero de una semilla ligeramente entrecruzada y radio r_s , durante la formación de una partícula núcleo-coraza invertida con una oclusión de radio r_o .	23
4.1.	Cambio de la conductividad (miliSiemens, mS) a 60 °C.	40
4.2.	Diagrama parcial de fases ternario para el sistema VAc/agua/SDS a 60 °C.	41
4.3.	Evolución de la conversión instantánea y global de las reacciones llevadas a cabo alimentando VAc de manera continua (Etapa I).	42
4.4.	Evolución de la velocidad de polimerización, R_p , y del número de partículas, N_p , con respecto al tiempo de polimerización de la reacción B.	43
4.5.	Área de partículas de PVAc, $f(s)$, cubierta por SDS.	44
4.6.	Diámetro promedio de partículas determinado por dispersión de luz de la polimerización de VAc. Temperatura de reacción: 60 °C, contenido de polímero: 11%.	45
4.7.	Conversión instantánea de polimerizaciones A, B y C en tres etapas de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA) a 60° C.	47
4.8.	Diámetro promedio correspondiente a polimerizaciones en tres etapas de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA) a 60 °C en las cuales se adicionó surfactante extra en la etapa II.	48
4.9.	N_p correspondiente a polimerizaciones preliminares en tres etapas de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA) a 60 °C en las cuales se adicionó surfactante extra en la etapa II.	48
4.10.	Conversión instantánea, determinada con la ecuación 3.33, de la etapa I de las polimerizaciones del diseño experimental.	49
4.11.	a) Diámetro promedio; b) número de partículas de las polimerizaciones de la etapa I del diseño de experimentos.	50
4.12.	Conversión instantánea de las polimerizaciones de la etapa II, determinada con la ecuación 3.38.	51
4.13.	a) Diámetro promedio; b) número de partículas de las polimerizaciones de la etapa II del diseño de experimentos.	52
4.14.	Conversión instantánea de las polimerizaciones de la etapa III, en las que el nivel de la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue -1 y su magnitud fue 30/70.	54
4.15.	a) Diámetro promedio; b) número de partículas de las polimerizaciones de la etapa II del diseño de experimentos.	55
4.16.	Simulaciones de $f(s)$ sin y con alimentación de Hitenol BC 10, en la	

	etapa III de una polimerización en heterofase en tres etapas con una relación de BA alimentado en la etapa III/VAc alimentado en la etapa I de 30/70.	57
4.17.	Simulaciones de $f(s)$ sin y con alimentación del surfactante polimerizable Hitenol BC 10, en la etapa III, de una polimerización en heterofase en tres etapas con una relación de BA alimentado en la etapa III/VAc alimentado en la etapa I de 70/30.	57
4.18.	$f(s)$ experimental y estimado para los casos en los cuales $[W_{M, III}/W_{M, I}]$ fue 30/70.	60
4.19.	$f(s)$ experimental y estimado para los casos en los cuales $[W_{M, III}/W_{M, I}]$ fue 50/50.	60
4.20.	$f(s)$ experimental y estimado para los casos en los cuales $[W_{M, III}/W_{M, I}]$ fue 70/30.	61
4.21.	Imágenes de una película de látex de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA), obtenido de la polimerización B de la Figura 4.7. a) en dos dimensiones y b) de fases.	62
4.22a, b	Imágenes de las muestras de látex de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA), obtenido de la polimerización A, expuestas a la radiación UV a 110 miliwatts: a) 5 y b) 10 s.	63
4.22c, c' y d	Imágenes de las muestras de látex de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA), obtenido de la polimerización A, expuestas a la radiación UV a 110 miliwatts: c) y c') 20 y d) 60 s.	64
4.22e y e'	Imágenes de las muestras de látex de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA), obtenido de la polimerización A, expuestas a la radiación UV a 110 miliwatts y 240 s de exposición	65
4.23.	Distribución de tamaños de partícula obtenida de la Figura 4.22e de fases. El látex fue irradiado durante cuatro minutos con radiación UV antes de ser observado, en un microscopio de fuerza atómica.	66
4.24.	Imágenes de polímero obtenido de la reacción Run 1, sin irradiar con luz UV, obtenidas mediante AFM en modo tapping.	67
4.25.	Imágenes de polímero obtenido de la reacción Run 1 e irradiadas con luz UV a: a) 120 s, b) 240 s y c) 480 s, obtenidas mediante AFM en modo intermitente.	68
4.26.	Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido en modo STEM de películas formadas de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA-co-Hitenol BC 10) (reacción No 1 de las Tablas 3.1 y 2) e irradiadas con luz UV a: a) 120 s, b) 240 s y c) 480 s.	69
4.27.	Imagen de polímero obtenido de la Corrida No 2 del diseño de experimentos, irradiada con luz UV durante 600 s y obtenida mediante AFM.	69
4.28.	Curvas esfuerzo-deformación de las probetas correspondientes a la reacción R1 del diseño de experimentos y curva promedio.	70
4.29.	Comportamiento del esfuerzo vs deformación del polímero de las reacciones del diseño experimental.	70
4.30.	Módulo de almacenamiento de los polímeros obtenidos de las reacciones del diseño de experimentos.	78

4.31.	Tangente de pérdida de los polímeros obtenidos de las reacciones del diseño de experimentos.	79
4.32.	Tg en función de la fracción de Hitenol BC 10, con respecto a la cantidad de PBA formado, en la mezcla de reacción.	81
4.33.	Evolución de la Tg de los polímeros en función $f(s)*A_i$.	82

Índice de Tablas.

Tabla.	Descripción.	Pág.
2.1.	Referencias representativas sobre la polimerización de diversos monómeros mediante polimerización heterogénea en dos etapas.	11
3.1.	Formulación de las reacciones.	32
3.2.	Diseño experimental factorial fraccionado aleatorizado de cuatro variables en dos niveles.	33
3.3.	Magnitudes de los niveles.	33
4.1.	Evolución del tamaño de partícula con el tiempo de calentamiento de la mezcla de látex de PBA y surfactante no iónico a 80 °C.	45
4.2.	Comparación de la conversión instantánea y de la cantidad de polímero formado, en la etapa II, con los niveles de la variable $[t_{Mez}]_{II}$.	51 56
4.3.	Parámetros utilizados en la ecuación 3.8 para las simulaciones de $f(s)$.	48
4.4.	Valores experimentales de las variables independientes y la elongación al rompimiento introducidos en el programa para hacer regresión lineal múltiple.	71
4.5.	Valores experimentales de las variables independientes y la respuesta carga máxima sobre los polímeros, introducidos en el programa para hacer regresión lineal múltiple.	73
4.6.	Valores experimentales de las variables independientes y de la variable respuesta módulo elástico, introducidos al software para hacer regresión lineal múltiple.	75 80
4.7.	Variación de la Tg con respecto a $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, $f(s)$, f_{Hit} , $f(s)*f(s)$ y A_i .	

Resumen

En este trabajo se sintetizaron partículas de P(VAc-co-AMA) / (VAc-co-BA) / P(BA-co-Hitenol BC 10) mediante polimerización heterogénea en tres etapas con un contenido de sólidos mayor al encontrado en la literatura (~ 30 %). Mediante un diseño de experimentos se evaluó el efecto de la relación PVAc/PBA, $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, la concentración de AMA como agente entrecruzante de las partículas de la primera etapa, $[AMA]_I$, la cantidad de la mezcla VAc + BA de polimerización en la segunda etapa, $[t_{mez}]_{II}$, y la cantidad del surfactante polimerizable Hitenol BC 10, $[f_{BC10}]_{III}$, sobre la elongación al rompimiento, la carga máxima y el módulo de elasticidad de los polímeros.

Se eligió trabajar con PBA y PVAc (Tg del PBA es -45°C y del PVAc $\sim 35^{\circ}\text{C}$) con la finalidad de explorar la posibilidad de entrecruzar las partículas dispersas en fase acuosa, mediante radiación UV, antes de formar películas y averiguar si es posible hacer caracterizaciones morfológicas. Las caracterizaciones en un microscopio de fuerza atómica indicaron que sí es posible entrecruzar partículas de PVAc/PBA y hacer caracterizaciones morfológicas de las partículas individuales. Sin embargo, cuando se incluyó Tergitol NP 9 y Hitenol BC 10 en las formulaciones, no se logró con radiación UV el grado de entrecruzamiento necesario para evitar la coagulación.

Se desarrollaron ecuaciones para simular el diámetro promedio de partícula y la fracción de área cubierta por el surfactante, $f(s)$, en la etapa III, en el caso límite en el cual no hay coagulación ni nucleación secundaria de partículas durante las polimerizaciones. Los resultados de las simulaciones ayudaron a seleccionar la magnitud de los niveles de las variables $[t_{mez}]_{II}$ y $[f_{BC10}]_{III}$. Adicionalmente, los resultados de las simulaciones se usaron como base para elegir las concentraciones adecuadas del surfactante no iónico Tergitol NP 9 usado para disminuir la coagulación de partículas durante la etapa III. Estas ecuaciones también sirvieron para estimar el efecto de la concentración del surfactante polimerizable Hitenol BC 10 en la formación de nuevas partículas. Los resultados indicaron que cuando se adiciona Tergitol NP 9 y Hitenol BC 10 la coagulación disminuye de manera importante comparado con el caso en el cual se

adiciona, en la etapa III, SDS extra al adicionado en la etapa I. Cuando la cantidad de surfactante adicionada al reactor supera la cantidad necesaria para cubrir la superficie de las partículas, se observa la formación de nuevas partículas.

El análisis de varianza de las regresiones lineales múltiples de las respuestas: elongación al rompimiento, carga máxima aplicada y módulo de elasticidad de los polímeros con las cuatro variables del diseño de experimentos indicó que no hay correlación múltiple. Por el contrario, sí hubo correlación no lineal simple de tipo exponencial de las respuestas con las variables $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ y $[f_{BC10}]_{III}$ pero no con $[AMA]_I$ y $[t_{Mez}]_{II}$.

Los resultados de las caracterizaciones de análisis dinámico-mecánico, confirman que no hay entrecruzamiento apreciable de las partículas de PVAc sintetizadas en la etapa I, ni se llevó a cabo la copolimerización esperada de VAc/BA en la etapa II. Por otro lado, la Tg del PBA se incrementa con la cantidad de Hitenol BC 10, incorporado en las cadenas del PBA. Esta incorporación es función del área interfacial total de las partículas de polímero y $f(s)$. La Tg del PBA se incrementa de manera directamente proporcional con el área interfacial total de las partículas, siempre que la superficie de las partículas no se sature con surfactante. Cuando el área interfacial se satura, ya no es posible acumular mayor cantidad de moléculas de Hitenol BC 10, limitando la cantidad de surfactante que se incorpora en las cadenas de PBA.

Capítulo I. Introducción.

1.1. Polimerización por radicales libres.

Las polimerizaciones por radicales libres se pueden llevar a cabo en solución, en masa o mediante polimerización heterogénea. En el presente trabajo, se utilizará la polimerización radicalica en medio heterogéneo. Este tipo de polimerizaciones se llevan a cabo en cadena, en la cual las cadenas de polímero en crecimiento tienen un sitio activo en uno de sus extremos que va adicionando secuencialmente unidades monoméricas y su mecanismo consta primordialmente de tres etapas: iniciación, propagación y terminación [1].

1.1.1. Iniciación.

Existen diferentes métodos de iniciación, tales como la descomposición térmica de iniciadores, iniciación red – ox, iniciación fotoquímica, entre otras. El método usual de iniciación es la descomposición térmica y es el que se usará en este trabajo. De acuerdo a la ecuación 1.1, mediante descomposición térmica del iniciador I, se generan especies radicalicas I·, las cuales son conocidas como radicales libres primarios.



Esta descomposición es, generalmente, una disociación homolítica que puede conducir a la formación de dos especies I· idénticas. En la ecuación anterior k_d es la constante de descomposición del iniciador.

La iniciación es el mecanismo de reacción que da comienzo al proceso de polimerización y se caracteriza porque el radical libre primario (o simplemente radical primario), ataca una molécula de monómero y crea un radical libre constituido por una unidad monomérica. Este mecanismo está expresado por la ecuación 1.2.



En donde, M es la unidad monomérica, $M_1\cdot$ es un radical libre constituido por una unidad monomérica químicamente unida al radical primario, el cual se omite por convención y k_i es la constante de iniciación.

1.1.2. Propagación.

La propagación es antecedida por la iniciación, y puede ser expresada mediante las ecuaciones (1.3), (1.4) y (1.5). La propagación consiste en la adición sucesiva de unidades monoméricas, con una constante de propagación k_p , a los radicales $M_1\cdot$. Como resultado de esta adición, se generan especies radicales de diferentes longitudes de cadena del tipo $M_2\cdot$, $M_3\cdot$ ó $M_{n+1}\cdot$, a las cuales se les conoce también como radicales propagantes. El subíndice n indica el número de unidades monoméricas adicionadas después de un periodo t y es un número que puede comprender hasta 10 000 o más dependiendo de la cinética particular de cada sistema de polimerización [2].



Cuando el número de unidades monoméricas adicionadas a un radical propagante es aún muy pequeño se forman cadenas cortas a las que se les conoce como oligorradicales. Si no se inhibe prematuramente el crecimiento de los oligorradicales (por algún mecanismo de terminación), en cuestión de segundos pueden transformarse en las especies $M_n\cdot$ y $M_{n+1}\cdot$, a las cuales, debido a su gran longitud de cadena, se les conoce como macrorradicales.

1.1.3. Terminación.

En las polimerizaciones radicáticas en microemulsión o en emulsión, las terminaciones de cadena comunes son por combinación, en la que las especies radicáticas se pueden aniquilar mutuamente (ecuaciones 1.6 y 1.7), y por transferencia de cadena al monómero y al polímero (ecuaciones 1.8 y 1.9).



En las ecuaciones anteriores $M_x \cdot$ es un radical de cualquier longitud. M_x , M_{n+x} y M_n , son cadenas de polímero constituidas por x , $n + x$ y n unidades monoméricas, respectivamente, M es una molécula de monómero, $M \cdot$ es un radical monomérico, P es una cadena de polímero y $P \cdot$ es un radical polimérico.

Dada la naturaleza del sistema de polimerización que se usará en este trabajo (polimerización con adición continua de monómero), se espera que las terminaciones de cadena se lleven a cabo por transferencia de cadena al monómero y al polímero [3].

1.2. Polimerización en heterofase.

La polimerización en heterofase es un término genérico que describe reacciones de polimerización bajo condiciones no homogéneas respecto a las propiedades químicas y físicas de la mezcla de reacción. Esto implica la existencia de gradientes de densidad, composición química y la coexistencia de diferentes fases inmiscibles entre sí. La polimerización en heterofase o heterogénea es un proceso del cual se obtienen partículas de polímero dispersas en una fase continua, a lo cual se conoce también como sistemas coloidales (existen otros tipos de polimerización en heterofase, pero en adelante entenderemos que se trata de aquellas que conducen a dispersiones coloidales de polímero) [4]. En las polimerizaciones heterogéneas es usual utilizar un surfactante, que por su naturaleza, se ubica en la interfase agua-polímero reduciendo la tensión interfacial y, consecuentemente, la energía libre interfacial impartándole estabilidad coloidal a las partículas de polímero durante y después de la polimerización [5].

1.2.1. Surfactantes y concentración micelar crítica.

La estructura química de los surfactantes está constituida por un grupo funcional hidrófilo unido químicamente a otro hidrófobo (generalmente una cadena hidrocarbonada), lo cual,

les da un comportamiento anfífilo responsable de la adsorción en la interfase. Este comportamiento ayuda a dispersar una fase inmisible en otra porque al reducir la energía libre interfacial del sistema reduce el trabajo requerido en la formación de interfases [5].

Existen diferentes tipos de surfactantes, entre ellos, los iónicos, no iónicos, zwitteriónicos y poliméricos. En la Figura 1.1, se muestran algunos ejemplos de surfactantes iónicos y no iónicos.

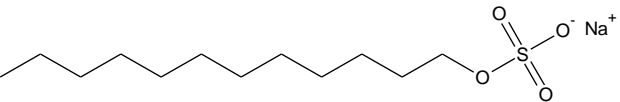
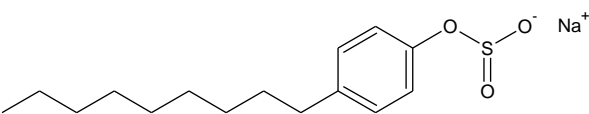
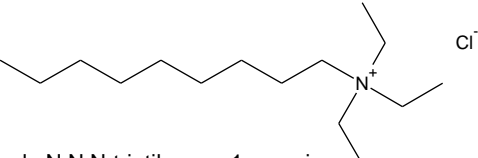
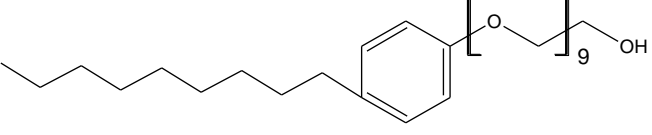
Estructura	Tipo de surfactante
 <p>Dodecil sulfato de sodio</p>	Aniónico
 <p>4-nonilfenil sulfato de sodio</p>	Aniónico
 <p>Cloruro de N,N,N-trietilnonan-1-amonio</p>	Catiónico
 <p>4-nonilfenol-9-etoxilado</p>	No iónico

Figura 1.1. Estructuras químicas representativas de surfactantes iónicos y no iónicos.

En los surfactantes iónicos, el grupo hidrófilo, puede ser clasificado en catiónico y aniónico, de acuerdo a su carga electrónica. En los surfactantes no iónicos, la parte hidrófila puede ser un grupo polar no iónico como un alcohol, ésteres de ácidos carboxílicos, cadenas de óxido de etileno (que pueden variar en longitud y estructura) y combinaciones entre estos grupos.

Cuando la concentración de un surfactante en fase acuosa, se incrementa poco a poco hasta alcanzar una concentración llamada concentración micelar crítica (CMC), las moléculas de surfactante se agrupan ordenada y espontáneamente (autoensamblaje) formando agregados de forma esférica de tamaños nanométricos (del orden de 5 nm de diámetro y entre 50 a 150 moléculas por agregado) [6]. Estos agregados se conocen como micelas. En ellas, el grupo hidrófilo de las moléculas de surfactante se orienta de manera radial hacia el exterior poniéndose en contacto con la fase acuosa y el grupo hidrófobo lo hace hacia el interior de la micela. A una temperatura determinada, el comportamiento de algunas propiedades físicas (tales como la conductividad eléctrica, la tensión interfacial, el pH, entre otras) sufre cambios bruscos con respecto a la concentración de surfactante. Este cambio se debe a la formación espontánea de micelas y la concentración de surfactante en la cual ocurre el cambio, se conoce como la CMC del surfactante [7]. Es usual referirse a una solución de surfactante como solución micelar cuando la concentración de tal surfactante se encuentra por arriba de su CMC.

1.2.2. Polimerización en emulsión.

Se podría considerar que los reportes más importantes sobre la polimerización en emulsión son las descripciones cualitativas de Harkins [8] y las cuantitativas de Smith-Ewart [9] porque sentaron las bases para la comprensión mecánica de la polimerización en emulsión de estireno (St), un monómero altamente hidrófobo.

Los principales componentes de una emulsión son el (los) monómero(s), el medio dispersante o fase continua (agua), el surfactante y el iniciador soluble en agua. En las polimerizaciones en emulsión, la relación de agua/monómero varía habitualmente de 70/30 a 40/60 en peso [10].

La polimerización en emulsión se caracteriza porque el comportamiento de la velocidad de polimerización presenta tres periodos. El periodo I comienza con el inicio de la polimerización, en donde la formación de partículas de polímero es continua y la velocidad de polimerización se mantiene en ascenso. El periodo I termina al cesar la formación o nucleación de partículas y su número (N_p) alcanza valores máximos. En el periodo II N_p se considera constante y las partículas de polímero existentes incrementan su tamaño

consumiendo el monómero de las gotas mientras que la velocidad de polimerización se mantiene aproximadamente constante. El periodo III comienza cuando el monómero en las gotas se ha consumido. En este periodo, la polimerización avanza a expensas del monómero residual que se encuentra en las partículas, no obstante, la velocidad de polimerización comienza a decaer hasta que se hace cero. Smith y Ewart propusieron la siguiente expresión de velocidad de polimerización, R_p , para la polimerización en emulsión de St [8].

$$R_p = \frac{k_p[M]_p \bar{n} N_p}{N_A} \quad (1.10)$$

En la Expresión 1.10, $[M]_p$ es la concentración de monómero en las partículas, \bar{n} el número de radicales promedio por partícula, N_p el número de partículas y N_A el número de Avogadro.

Cuando se agrega a una solución micelar algún monómero en cantidad suficiente para saturar las micelas y la fase acuosa, una pequeña fracción de monómero se difunde hacia el interior de las micelas pero la mayor parte se dispersa en la fase acuosa en forma de gotas estabilizadas por surfactante. El tamaño de estas gotas depende de la velocidad de agitación y puede ser de 1 hasta 100 μm de diámetro [11]. Se ha encontrado mediante técnicas como microscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, ultracentrifugación, entre otras, que la concentración de micelas hinchadas con monómero en las emulsiones es del orden de $10^{16} - 10^{18}$ por mililitro, mientras que la de las gotas de monómero es del orden de $10^9 - 10^{11}$ gotas por mililitro [12]. Con estos datos, se puede demostrar mediante cálculos sencillos que el área interfacial de las micelas hinchadas (cuya forma se considera esférica) es mucho mayor que la de las gotas de monómero. Eso hace que la probabilidad de que un radical libre entre a las micelas y comience la polimerización en su interior es mayor que para las gotas [13].

Cuando la iniciación comienza, los radicales libres primarios generados por la descomposición del iniciador pueden adicionar en la fase acuosa una o varias unidades monoméricas formando a su vez, oligorradales cuya solubilidad está limitada a cierta longitud de cadena llamada longitud de cadena crítica [14]. Cuando los oligorradales alcanzan la longitud de tamaño crítico, salen de fase y entran a las micelas hinchadas con

monómero y continúan propagándose ahí, formando así partículas de polímero. A este mecanismo de formación de partículas se le conoce como nucleación micelar. Actualmente, se acepta que la nucleación micelar es el principal mecanismo de formación de partículas de polímero en las polimerizaciones en emulsión [15, 16].

Una vez que se ha formado una partícula de polímero, la concentración de monómero en su interior disminuye instantáneamente debido a que es consumido por la polimerización y por ende, se crea en su interior un gradiente de concentración de monómero que promueve su difusión desde los reservorios (gotas de monómero) hasta las partículas para compensar el que se ha consumido por la reacción. Como la difusión de monómero es extraordinariamente rápida comparada con la velocidad de polimerización [17], se puede considerar que mientras exista suficiente monómero en los reservorios, las partículas de polímero (y también la fase acuosa) se encuentran saturadas con monómero. Por otra parte, debido a que la concentración de saturación de monómero en las partículas es mucho mayor que en la fase acuosa, la velocidad de polimerización en las partículas es mucho mayor. Consecuentemente, las partículas de polímero se convierten en el principal sitio de polimerización.

1.2.3. Polimerización en microemulsión.

Las microemulsiones son termodinámicamente estables y pueden ser de tres tipos: (1) microemulsiones normales o de aceite en agua (O/W), en las cuales el surfactante forma micelas como en una emulsión; (2) microemulsiones bicontinuas, en las cuales el surfactante forma redes de túneles interconectados permitiendo que el monómero y el agua coexistan como dos fases continuas; (3) microemulsiones inversas, en las cuales el surfactante forma micelas de forma inversa a las microemulsiones normales y se les conoce como microemulsiones inversas o de agua en aceite (W/O) [18].

Al igual que en una emulsión, los principales componentes de una microemulsión normal polimerizable, son el (los) monómero(s), la fase acuosa, el surfactante y el iniciador soluble en agua; sin embargo, en las microemulsiones sólo existen micelas hinchadas con monómero y se puede emplear un cosurfactante, generalmente un alcohol [19, 20].

Adicionalmente, la concentración de surfactante en las microemulsiones es muy alta y como no existen las gotas de monómero estabilizadas con surfactante, las micelas presentes en el medio no son suficientes para albergar tanto monómero, consecuentemente, a pesar de que se obtienen tamaños de partícula entre 20 y 40 nm, la cantidad de polímero que se puede obtener mediante una polimerización en microemulsión alcanza típicamente entre 5 y 10% en peso [21]. Una consecuencia directa de la alta concentración de surfactante y la poca cantidad de polímero formada es que las relaciones de polímero a surfactante (peso/peso) son muy pequeñas [3, 22], sin embargo, en las polimerizaciones en emulsión, se ha reportado que el contenido de polímero puede ser hasta de 73% pero los tamaños de partícula del látex son mayores a 100 nm [23].

El bajo contenido de polímero y las bajas relaciones de polímero/surfactante obtenidas en las polimerizaciones en microemulsión ha limitado su escalamiento industrial, aunque existen procesos en los que se ha alimentado monómero de manera continua a la polimerización, logrando contenidos de polímero superiores a 40% [24].

1.2.4. Polimerización en heterofase con alimentación continua de monómero.

Este proceso de polimerización puede llevarse a cabo de varias formas; en primera instancia, se puede polimerizar una parte del monómero mediante emulsión o microemulsión (al látex obtenido generalmente se le conoce como semilla) y después de cierto tiempo de polimerización se puede comenzar a adicionar monómero extra de manera continua [25].

Otra manera de alimentación continua de monómero se puede realizar omitiendo la síntesis de la semilla y comenzando la polimerización agregando el monómero directamente a una solución micelar.

1.3. Polimerización en dos o más etapas.

La polimerización en dos o más etapas ha sido ampliamente utilizada para sintetizar partículas de látex con una amplia variedad de morfologías y se caracteriza porque dos o más monómeros reaccionan de tal manera que tienden a formar fases separadas de polímero. Tan pronto como se ha formado otro polímero (segunda etapa) sobre la semilla

(primera etapa) se formará una estructura con dos fases de polímero debido a la incompatibilidad entre los dos polímeros. Los polímeros con diferentes morfologías generalmente tienen diferentes propiedades físicas y mecánicas [25].

Cuando se trata de polimerizaciones en dos (o más) etapas, el orden en que se hace referencia a los polímeros corresponde al orden en que fueron polimerizados [25]. Por ejemplo, si se menciona que los polímeros poli(A)/poli(B) fueron sintetizados mediante polimerización en dos etapas, significa que en la primera etapa se polimerizó monómero A y en la segunda monómero B, e inversamente si se menciona lo mismo de los polímeros poli(B)/poli(A). Análogamente, lo mismo se afirma si se dice que los polímeros poli(A)/poli(B)/poli(C) fueron sintetizados mediante polimerización en tres etapas. Es importante aclarar que esta notación no puede ser correlacionada con la morfología de las partículas.

1.4. Polimerización en emulsión con alimentación de monómero en condiciones ávidas de monómero.

La polimerización en emulsión en condiciones ávidas de monómero es una polimerización con adición semicontinua de monómero, en la cual la velocidad de polimerización es controlada por la velocidad de alimentación de monómero de tal manera que en la mayoría de los casos la velocidad de alimentación es igual que la velocidad de polimerización. Krackeler y col. [26] definieron las condiciones ávidas de monómero de una polimerización de St en emulsión en lote, de manera que son aquellas condiciones que coinciden con el periodo III de una polimerización en emulsión, periodo en el cual, las gotas de monómero han desaparecido y la concentración de monómero en las partículas de polímero se encuentra por debajo de su concentración de saturación (la cual varía de un monómero a otro). Aunque las condiciones ávidas de monómero hacen referencia a una polimerización en emulsión, se podría extender la definición a cualquier polimerización heterogénea en donde existan condiciones similares a una polimerización en emulsión en el periodo III. Así, una polimerización en condiciones ávidas de monómero podría definirse como: aquella en la cual la alimentación de monómero es suficientemente lenta para evitar que la concentración de equilibrio del monómero en las partículas rebase su concentración de saturación, evitando así, acumulación de monómero y, por lo tanto, evitando alcanzar

las condiciones inundadas de monómero propias de una polimerización en emulsión en el periodo II.

1.5. Área superficial específica de los surfactantes y área de partículas cubierta por el surfactante.

Desde su introducción por Maron y col. [27], la titulación de una determinada superficie de polímero con surfactante se ha convertido en un método importante para determinar el área superficial específica, α_s , de los surfactantes. Físicamente, α_s es el área que ocupa una molécula de surfactante sobre partículas de polímero en el máximo empaquetamiento, es decir, cuando la superficie de las partículas de polímero se encuentra saturada con una capa monomolecular de surfactante [27-32]. Este parámetro depende, entre otros factores, de la naturaleza de los polímeros, de la temperatura y del tipo de surfactante. Para determinar experimentalmente α_s , suele titularse un látex libre de surfactante y de área superficial conocida con un surfactante en particular. Durante la titulación con cantidades conocidas de surfactante, se mide la respuesta de alguna propiedad como la tensión superficial o la conductividad y el punto final se toma como aquel en el cual el comportamiento de esa propiedad cambia de igual manera que en las determinaciones de la CMC [29, 31-32]. Cuando comienza la adición de surfactante a un látex libre de surfactante, parte del surfactante se disuelve en la fase acuosa y otra parte se adsorbe sobre las partículas de polímero de tal manera que los potenciales químicos del surfactante en la superficie de las partículas y en la fase acuosa se igualan. Si la adición de surfactante continúa, se saturarán las fases presentes y cualquier cantidad adicional provocará la formación de micelas [32].

El parámetro α_s es requerido para determinar la cantidad de surfactante necesaria para saturar la superficie de las partículas. Esta cantidad más la de surfactante en la fase acuosa en la CMC es la cantidad máxima de surfactante que puede estar presente en un sistema de polimerización en el cual se quiere reducir la nucleación secundaria de partículas, ya que por arriba de esta cantidad de surfactante se formarán micelas y en estas condiciones es muy probable la nucleación secundaria [32].

Capítulo II. Antecedentes, hipótesis y objetivos.

2.1. Polímeros sintetizados mediante polimerización en dos etapas.

La Tabla 2.1 contiene referencias representativas acerca del trabajo experimental de polimerizaciones heterogéneas en dos etapas. En esta tabla se puede apreciar que el espectro de monómeros utilizados se reduce a St, metacrilato de metilo (MMA) acrilato de butilo (BA) y relativamente con menor frecuencia monómeros más polares como el ácido metacrílico (MAA) y el acetato de vinilo (VAC). De acuerdo con esta tabla, los sistemas más investigados son MMA/St, St/MMA, St/BA, BA/St, BA/MMA con variantes como: entrecruzamiento de las partículas de la primera y/o segunda etapa [35, 38-39, 41, 46, 52, 25, 61]; relación peso de monómero de la primera etapa/monómero de la segunda etapa [46, 52, 54, 61-62]; copolimerización de los monómeros de la primera y/o segunda etapa [36-37, 40, 48, 56-57]; funcionalización del monómero de la segunda etapa con monómeros hidrófilos como el MA [57] y ácidos carboxílicos [59]; asimismo, también se ha investigado el tipo de adición del segundo monómero (adición por lotes y semicontinuo a diferentes velocidades) [36, 52-54, 63]. Cabe mencionar, que gran parte de los objetivos de estos trabajos han sido enfocados hacia la comprensión y control morfológico de las partículas de polímero y en menor medida, se han extendido a las propiedades físico-mecánicas de películas formadas a partir de los látices obtenidos [47, 57, 59-60].

Tabla 2.1. Referencias representativas sobre la polimerización de diversos monómeros mediante polimerización heterogénea en dos etapas.

Polímero I / Polímero II	Efecto investigado	Tamaño de partícula (nm)	Contenido de polímero, %	Referencia
PEHMA/PBA	Efecto del entrecruzamiento en la etapa 2 en la formación de películas.	180		[33]
P(MA-co-MMA)/PS	Efecto del iniciador en la morfología.	110	16	[34]
P(MMA-co-MA)/PS	Morfología de equilibrio.	400	20	[35]
P(St-co-DVB)/PVAc	Morfología de partículas altamente entrecruzadas.	30	9	[36]

PB/PMMA	Morfología de partículas con la semilla entrecruzada.	150	20	[37]
PBA/P(St-co-MMA)	Morfología de equilibrio: efecto de la hidrofiliidad de la coraza.	80	21	[38]
PBA/PMMA	Efecto del entrecruzamiento en la morfología.	50		[39]
PBA/PMMA	Efecto de un macromonómero en la morfología.			[40]
PBA/PMMA	Polímero injertado y concentración del iniciador.	200	20	[41]
PBA/PEHA/PMMA	Efecto de la morfología sobre las propiedades mecánicas.	350		[42]
PBA/PS	Morfología.	500	21	[43]
PBA/PS	Influencia de 12 variables de proceso.	110		[44]
PBA/PS	Propiedades de películas.	500	30	[45]
PBA/PVA/PS	Formación de partículas núcleo-coraza utilizando surfactante polimerizable: método inverso.	150	38	[46]
PMMA/PBA/PHEMA	Polimerización en microemulsión en dos etapas.	60		[47]
PMMA/PS	Polimerización en multietapas.	500	30	[48]
PMMA/PS	Morfología.	400	20	[49]
PMMA/PS	Entrecruzamiento de la semilla y morfología de equilibrio: Validación del modelo de Durant.	300	20	[50]
PMMA/PS	Efecto del tamaño de las moléculas de iniciador sobre la morfología.	500	30	[51]
PMMA/PS	Efecto de la concentración de monómero.	250	11	[52]
PPy/PMMA	Partícula núcleo-coraza.			[53]
PS/P(BA-co-GMA)	Entrecruzamiento y morfología.	80	14	[54]
PS/P(BA-co-IBMA)	Formación de películas y propiedades mecánicas.	160	11	[55]
PS/P(BA-co-MAA)	Formación de películas y propiedades mecánicas.	160	11	[55]
PS/P(BA-co-NMMA)	Formación de películas y propiedades mecánicas.	160	11	[55]
PS/P(t-BA)	Morfología de partículas altamente entrecruzadas.	300		[56]
PS/PBA	Morfología: tipo pelota de golf.	450	22	[57]
PS/PBA	Propiedades mecánicas de partículas	40	10	[25]

	funcionalizadas.			
PS/PBA	Propiedades mecánicas de partículas funcionalizadas.	80 - 100	10	[58]
PS/PBA	Relación de monómero 1 /monómero 2 y propiedades mecánicas.	50	20	[59]
PS/PBA	Efecto de la relación PS/PBA sobre la morfología.	600		[60]
PS/PMMA	Iniciador orgánico en la segunda etapa y morfología.	700	10	[61]
PS/PVA	Partículas núcleo-coraza libres de emulsificante.		8	[62]
PVA/PBA	Morfología: comparación con el modelo de Ortiz.	90	29	[63]
PVA/PBA	Copolimerización en emulsión de VAc - BA	160		[64]
SBR/PMMA	Efecto del tipo de surfactante sobre la morfología.	100	31	[65]
PVA/PBA	Morfología de equilibrio			[66]

El sistema VAc-BA se ha investigado en copolimerización en emulsión en lote [67-70], y se ha encontrado que durante la copolimerización se forma copolímero en gradiente, es decir, que la composición de las cadenas es más alta en BA al inicio, y más alta en VAc al final de la reacción. Originando una estructura tipo núcleo-coraza con un núcleo con cadenas de polímero ricas en BA y una coraza con cadenas ricas en VAc. Sin embargo, se ha demostrado que el comportamiento esfuerzo-deformación de copolímeros es completamente diferente de polímeros obtenidos mediante polimerización en dos etapas [71]. También, se puede observar en la tabla anterior que la polimerización en emulsión en dos etapas del sistema VAc/BA, ha sido poco explorada, por lo que representa una oportunidad de estudio. No obstante, puede resultar atractivo trabajar con estos monómeros porque la hidrofobicidad del VAc, y consecuentemente la del poli(acetato de vinilo) (PVAc), es menor que la del BA. Bajo estas condiciones la tendencia de las cadenas de PVAc a migrar hacia la superficie de las partículas es alta. Adicionalmente, también se puede ver que el contenido de polímero obtenido mediante polimerización en microemulsión en dos etapas no va más allá del 10% y mediante emulsión no pasa de 20%. Tampoco se han reportado contenidos de polímero relativamente altos con tamaños de partícula inferiores a 100 nm de diámetro (partículas de tamaño nanométrico). Por otra parte, la investigación morfológica de partículas de PVAc/PBA se complica porque la baja

temperatura de transición vítrea (T_g , $-45\text{ }^\circ\text{C}$) del PBA no permite que las partículas se mantengan como unidades independientes y coagulan al ser depositadas en una superficie. Además, para su observación en microscopía electrónica de barrido o de transmisión se requieren altas magnificaciones y altas energías de aceleración de electrones que pueden dañar y destruir la morfología original de las partículas de PVAc/PBA [58].

2.2. Coagulación de partículas y nucleación secundaria durante las polimerizaciones en heterofase en dos etapas.

De acuerdo con resultados preliminares, realizados en el presente trabajo, de polimerizaciones de VAc/BA en dos etapas, el número de partículas obtenido al final de la primera etapa disminuye continuamente con la alimentación de BA. Indudablemente, esta disminución se debe a coagulación de partículas provocada por el PBA. Un comportamiento similar fue reportado en copolimerizaciones de VAc y BA y se incrementa con el contenido de BA en la mezcla de reacción, probablemente la coagulación es causada por la baja T_g del PBA ($-45\text{ }^\circ\text{C}$) [69].

Los mecanismos que controlan la coagulación de partículas son complejos pero se sabe que si se combina una disminución de estabilidad coloidal con un incremento en el contenido de polímero, los eventos de coagulación se hacen significativos [72] y pueden convertirse en una fuente de variación importante en las propiedades mecánicas de los polímeros y en la morfología de las partículas. Por ejemplo, Aguiar y col. [25] reportaron que el tamaño de partículas y la morfología tienen influencia sobre las propiedades esfuerzo-deformación. No obstante, se puede disminuir la coagulación de partículas adicionando surfactantes no iónicos ya que mejoran la estabilidad coloidal por impedimento estérico debido a que sus cadenas hidrófilas generalmente son largas. Cuando estos surfactantes se encuentran en la superficie de dos partículas que se aproximan una con otra, la capa de surfactante se comprime, y la energía libre asociada se incrementa causando que las partículas se repelan evitando la coagulación [73-74].

Aunque no se menciona explícitamente, en los trabajos publicados acerca de investigación morfológica, los problemas de coagulación de partículas han sido evitados trabajando con contenido de polímero bajo (entre 10 y 20 %, Tabla 2.1). Teóricamente se podría trabajar

con contenidos de polímero más altos y al mismo tiempo evitar la coagulación de partículas en la segunda etapa utilizando surfactantes no iónicos [73-74].

En las polimerizaciones en dos o más etapas se busca que el monómero de etapas posteriores a la primera polimerice en o sobre las partículas formadas anteriormente. Sin embargo, es posible que el monómero no polimerice en las partículas y en su lugar forme nuevas partículas causando nucleación secundaria de partículas [75]. Este tipo de nucleación se puede llevar a cabo mediante dos mecanismos diferentes: la nucleación micelar (descrita con anterioridad en la sección 1.2.2) y la nucleación homogénea-coagulativa. El mecanismo de nucleación homogénea se da cuando un oligómero formado en la fase acuosa crece hasta alcanzar su longitud de cadena crítica, momento en el cual deja de ser soluble pero es estabilizado coloidalmente por el surfactante presente en esa fase. De esta manera, el oligorradical forma una partícula precursora que puede coagular con una partícula previamente formada (partícula madura) o con otras partículas precursoras formando una nueva partícula madura. La coagulación entre partículas precursoras puede ser continua hasta que la densidad de carga electrónica sobre la superficie de la partícula es suficiente para estabilizarla y formar una nueva partícula de polímero [76].

Resulta evidente que la formación de nuevas partículas en la segunda etapa de polimerización se puede disminuir controlando la concentración de surfactante, cuidando que su concentración en la fase acuosa no esté por arriba de la CMC, para evitar la nucleación micelar [77], mientras que la nucleación homogénea se puede reducir notablemente si el área superficial de las partículas de polímero es suficientemente alta para capturar los oligómeros formados en la fase acuosa antes de que formen partículas precursoras y/o, alimentando el monómero en condiciones escasas de monómero [75].

2.3. Copolímeros como agentes compatibilizantes.

En la búsqueda de polímeros con nuevas propiedades se ha recurrido a la mezcla de homopolímeros para desarrollar materiales con características físicas y químicas de dos o más polímeros. Sin embargo, se sabe que la mayoría de los polímeros son inmiscibles entre sí.

Existe mucho trabajo a nivel fundamental y tecnológico que ha permitido desarrollar técnicas para compatibilizar homopolímeros y superar el problema de separación de fases. Para mejorar la adhesión interfacial entre dos polímeros diferentes se utilizan copolímeros como agentes compatibilizantes. Kulasekere y col. [78] investigaron el efecto de la composición de las cadenas de copolímero de PS-co-PMMA y el espesor de la capa de copolímero sobre la adhesión interfacial entre PS y PMMA. Concluyeron que una fracción de PS de 0.68 es la composición óptima para el mejoramiento de la adhesión interfacial en todos los espesores de copolímero analizados (7.8 – 380 nm) y que la adhesión se mejora a medida que se incrementa el espesor. Dai y col. [79] reportaron un trabajo similar pero para compatibilizar PS y polipirrol, (PPy), Encontraron que la composición óptima fue 0.48 de PS para una interfase de copolímero entre PS y PPy de 400 nm.

2.4. Reacciones de entrecruzamiento causadas por luz ultravioleta.

Estudios morfológicos de partículas donde los polímeros tienen baja Tg son prácticamente nulos. La causa es que su observación por alguna técnica microscópica es complicada porque las partículas coagulan durante su preparación para la caracterización. No obstante, el entrecruzamiento de poli(acrilatos) y de poli(acetato de vinilo) con radiación UV es un área bastante estudiada [80-81] por lo que podrían irradiarse las partículas del látex antes de ser preparadas para su observación.

2.5. Surfactantes polimerizables.

Los surfactantes juegan un rol crucial en la producción y la aplicación de los látices de polímero, influyen en la nucleación de partículas, la dispersión de las gotas de monómero, la estabilidad de las partículas de polímero durante la polimerización y durante el periodo de almacenamiento [82]. Sin embargo, los surfactantes convencionales como el dodecil sulfato de sodio (SDS) pueden causar efectos adversos, como pobre adhesión a sustratos y alta sensibilidad de los polímeros al agua. Estos efectos adversos están asociados a la movilidad del surfactante, la cual permite su desorción de los polímeros o la formación de dominios de surfactante [83-84]. Por estas razones, el alto contenido de surfactante es indeseable en las formulaciones para aplicaciones industriales [85].

Para superar la desorción de los surfactantes, en los últimos diez años, se ha recurrido al uso de surfactantes polimerizables. Estos surfactantes son incorporados químicamente a las cadenas de polímero durante la polimerización y la parte hidrófila del surfactante tiende a permanecer en la superficie de las partículas. La unión entre las cadenas de polímero y el surfactante impide la formación de microdominios durante la formación de películas reduciendo la permeabilidad, absorción de agua y de vapor de los polímeros [86].

En la actualidad, el estudio del efecto de los surfactantes polimerizables en las polimerizaciones en emulsión no es tan extenso como el que se ha dedicado a otras áreas de la ciencia de los polímeros y el existente se ha dirigido hacia aspectos cinéticos y la estabilidad coloidal de las partículas obtenidas. Chern y col. [87] publicaron el efecto del surfactante polimerizable dodecil alil sulfosuccinato de sodio sobre la cinética de polimerización en emulsión de BA. Encontraron que la velocidad de polimerización es relativamente independiente de la concentración del surfactante polimerizable. Amalvy y col. [88] estudiaron el efecto del dodecil sulfopropil maleato de sodio sobre la nucleación de partículas en polimerizaciones en emulsión de St, MMA y de VAc. Los resultados fueron comparados con polimerizaciones similares pero utilizando SDS. El surfactante polimerizable no cambió el tipo de nucleación de partículas de los monómeros (micelar y homogénea). Con St no modificó la dependencia del número de partículas de la concentración del surfactante, pero la disminuyó para los monómeros: MMA y de VAc. Wang y col. [89] estudiaron el efecto del surfactante polimerizable, dodecil alil sulfosuccinato, sobre la cinética de polimerización de St y utilizaron SDS como referencia para comparar sus resultados. Ellos encontraron que la velocidad de polimerización decreció. Este efecto se atribuyó a una posible transferencia de cadena al surfactante polimerizable.

Defour y col. [90] homopolimerizaron St y BA en dos etapas usando surfactantes polimerizables con diferentes grupos reactivos (metacrílico, alílico, maleico y vinílico), obtuvieron partículas estables con una baja proporción de coagulación de partículas. Los látices fueron más resistentes a ciclos de congelamiento que los obtenidos con surfactantes análogos pero no polimerizables. También encontraron que los surfactantes polimerizables se comportan de manera diferente: en los grupos metacrílicos, el surfactante fue completamente incorporado sobre la superficie de las partículas; alílico y vinílico, se incorporaron parcialmente; maleico, no se incorporó. En la Figura 2.1 se muestran las

estructuras químicas de algunos de los surfactantes utilizados en la literatura.

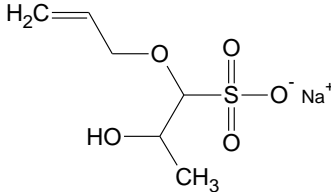
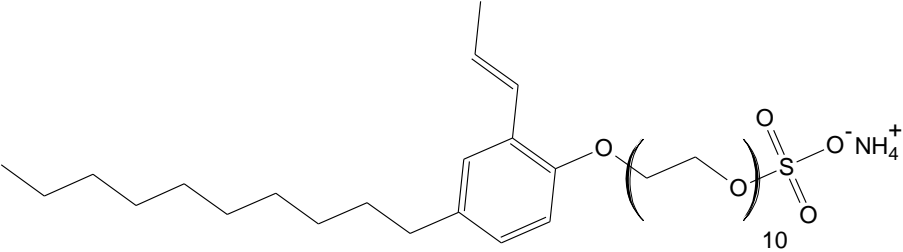
Estructura	Nombre
	Sipomer
	Hitenol BC 10

Figura 2.1. Estructuras químicas representativas de surfactantes polimerizables.

2.6. Propiedades fisico-mecánicas.

Muchos de los plásticos comercialmente importantes son mezclas de homopolímeros y podría esperarse que sus propiedades físicas fuesen resultado de la adición de las propiedades de cada componente. Sin embargo, la dependencia es mucho más compleja, tales propiedades son dependientes de factores físicos como la morfología de las fases, el tamaño de los dominios de la fase dispersa, la adhesión interfacial entre las diferentes fases y una larga lista de factores químicos [25, 91]. Se ha encontrado que estos factores pueden ser modificados con el tipo de proceso y las condiciones de polimerización. La polimerización en dos o más etapas puede generar toda una gama de propiedades físicas utilizando la misma formulación pero cambiando las políticas de adición de los monómeros [40, 92-93].

En la polimerización en dos etapas se forma copolímero injertado in situ en la interfase entre ambos homopolímeros y puede actuar como agente compatibilizante y/o una especie de adhesivo interfacial [41, 45, 94-95]. Para el sistema de polimerización PBA/PS, Lee y

col. [45] determinaron que el porcentaje de copolímero injertado formado fue alrededor de 4.6. Zhao y col. [42] obtuvieron resultados en los cuales el esfuerzo a la tensión y la fuerza cohesiva de polímeros obtenidos por polimerización en dos etapas es el doble del obtenido para polímeros de la misma composición pero copolimerizados en una etapa. Este resultado se lo atribuyeron a la presencia de copolímero injertado. También encontró que la elongación al rompimiento no se modificó substancialmente.

2.7. Morfología de las partículas en las polimerizaciones en dos etapas.

2.7a. Aspectos cualitativos acerca de la morfología de las partículas.

Se han reportado varios tipos de morfología de partículas de polímero sintetizadas en dos etapas, entre las cuales figuran: partículas núcleo-coraza, partículas núcleo-coraza invertida, tipo emparedado, hemi-esfera, de media luna, pelota de golf, entre otras. La morfología depende de una compleja interrelación de factores químicos, termodinámicos y cinéticos [29, 34-35, 38, 43, 48-49, 51-52, 57, 96-98]. Los factores cinéticos están relacionados con la migración de las cadenas de polímero, el transporte de los radicales y del monómero en el interior de las partículas de polímero. En la Figura 2.2 se muestran algunas de las morfologías más frecuentes encontradas en la literatura.

La morfología núcleo-coraza corresponde a aquella morfología la cual tiene como núcleo el polímero sintetizado en la etapa I y como coraza el polímero sintetizado en la etapa II, la morfología núcleo-coraza invertida corresponde a aquella morfología cuyo núcleo corresponde al polímero sintetizado en la etapa II y como coraza al polímero sintetizado en la etapa I.

Existen tres métodos para alimentar el monómero de la segunda etapa: en lotes con pre-hinchamiento de la semilla (partículas de polímero sintetizadas en la primera etapa) con el monómero, en lotes y alimentación semicontinua. En la alimentación en lotes con pre-hinchamiento o en lotes, la viscosidad en el interior de las semillas es relativamente baja y la resistencia a la migración de las cadenas de polímero, de iniciador o de radicales disminuye, así que es posible considerar que parte del monómero polimeriza en el interior de la semilla [51].

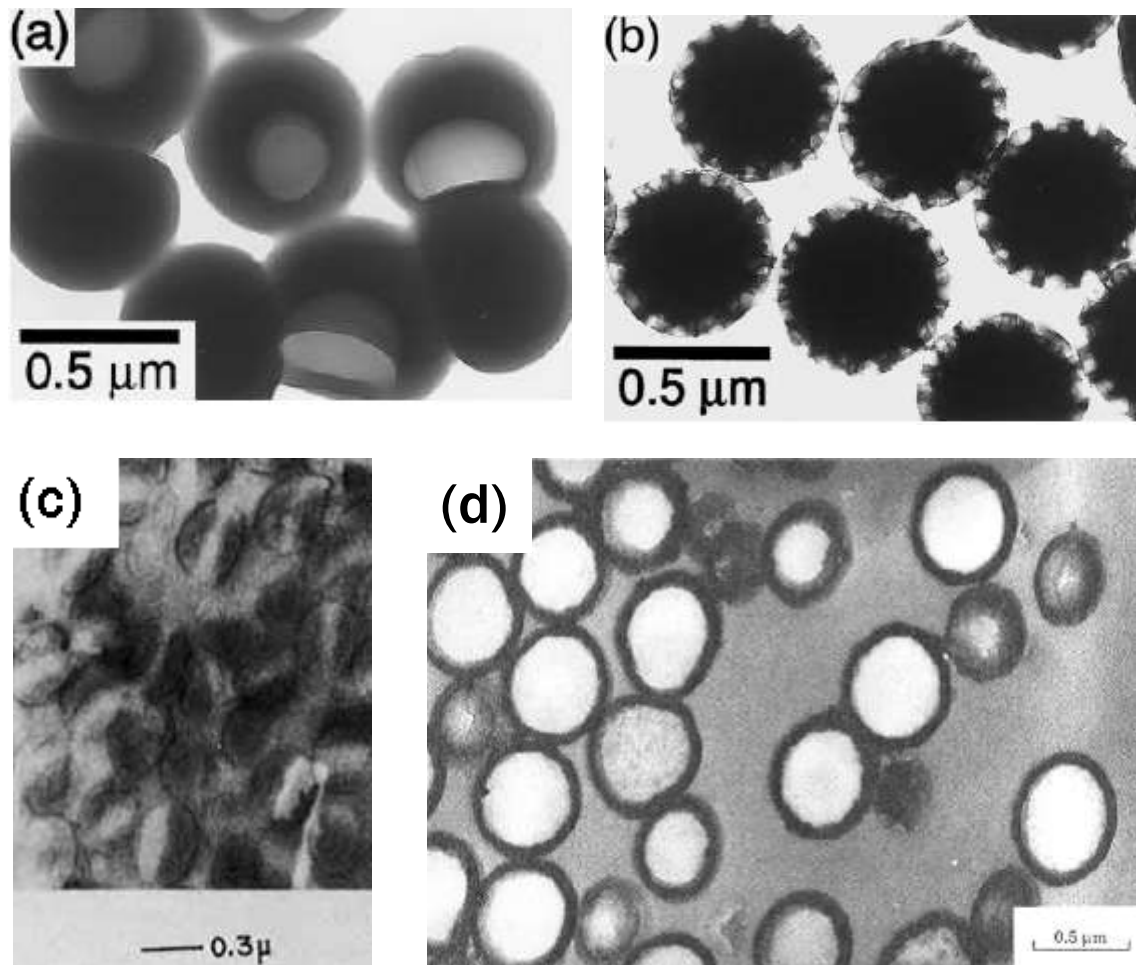


Figura 2.2. Morfologías comúnmente encontradas en la literatura de partículas de polímero sintetizadas en emulsión en dos etapas: (a) Partículas de PS/PBA con morfología tipo hemi-esfera [57]; (b) Partículas de PS/PBA con morfología tipo pelota de golf [57]; (c) Partículas de PMMA/PS con morfología tipo emparedado [49]; (d) Partículas de PMMA/PS con morfología núcleo-coraza [51].

En la alimentación en forma semicontinua, especialmente para la polimerización en condiciones escasas de monómero, $[M]_p$ en las partículas es baja y el transporte de especies en el interior de la semilla disminuye y es probable que la polimerización se lleve a cabo en la superficie de las partículas [51].

2.7b. Aspectos cuantitativos acerca de la morfología de las partículas.

La morfología de equilibrio (de menor energía libre) es la morfología más estable energéticamente y está determinada por factores termodinámicos tales como la energía interfacial entre las fases polímero-polímero y polímero-fase acuosa. Sin embargo, manipulando el tipo y las condiciones de proceso, es posible obtener morfologías de no-

equilibrio (morfologías de mayor energía libre que la de equilibrio). No obstante, con el tiempo de almacenamiento las cadenas de polímero migrarán para disminuir la energía interna y adoptarán finalmente la morfología de equilibrio.

Sundberg y col. [99] propusieron que el tamaño de las partículas, la tensión interfacial entre las diferentes fases y el tamaño de las interfases son factores que contribuyen a la energía libre interfacial y que las partículas de polímero tratarán de adoptar la morfología de equilibrio para minimizar su energía libre. Concluyeron que existen sólo cuatro tipos de morfologías de equilibrio: núcleo-coraza, núcleo-coraza invertida, hemi-esfera y partículas individuales de homopolímeros. Adicionalmente, que las otras morfologías observadas son sólo morfologías intermedias entre las de equilibrio y plantearon la siguiente ecuación para la energía libre interfacial de las partículas (ΔG):

$$\Delta G = \sum \gamma_i A_i - \gamma_{1w} A_{1w}^o \quad (2.1)$$

En donde:

A_i = Área interfacial i polímero-polímero.

γ_i = Tensión interfacial i en la interfase polímero-polímero.

γ_{1w} = Tensión interfacial entre el polímero de la semilla y el agua.

A_{1w}^o = Área interfacial inicial entre la semilla hinchada con monómero y la fase acuosa.

Para conocer la morfología de equilibrio se calcula la energía libre correspondiente a las cuatro morfologías de equilibrio posibles (núcleo-coraza, núcleo-coraza invertida, hemihesfera y partículas individuales) y los resultados de los cálculos son comparados. La morfología que posea la menor energía libre será la correspondiente a la morfología de equilibrio.

Chen y col. [100] aplicaron la expresión de Sundberg y col. para sistemas de PS/PMMA con semillas de diferente diámetro (mayores de 100 nm), diferentes surfactantes e

iniciadores y predijeron exitosamente la morfología de equilibrio de las partículas de los látices. Por su parte Jönsson y col. [61], con esta ecuación, también predijeron satisfactoriamente morfologías de equilibrio. Ellos polimerizaron St en emulsión, posteriormente en la segunda etapa polimerizaron MMA por adición en lotes y de manera semicontinua. Después de la polimerización, trataron los látices con un solvente para permitir que las fases de polímero tuvieran movilidad y adoptaran la morfología de equilibrio.

La morfología de equilibrio de las partículas puede modificarse entrecruzando la semilla. Se ha demostrado que las fuerzas elásticas y las fuerzas interfaciales pueden competir por el control de la morfología de equilibrio. Durant y Sundberg [50, 101] modificaron la expresión básica propuesta por Sundberg y col. (ecuación 2.1) para tomar en cuenta la contribución elástica a la energía libre debida al entrecruzamiento de la semilla.

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_{el} \quad (2.2)$$

En la ecuación 2.2, los subíndices *s* y *el* denotan las contribuciones de energía libre interfacial y elástica respectivamente. Un caso interesante que se puede analizar es aquel en el que se entrecruza ligeramente la semilla de un polímero altamente hidrófilo y que tiende a migrar a la superficie de las partículas.

Para expresar ΔG_{el} , Durant y Sundberg, supusieron que en el interior de una partícula de polímero (hinchada con monómero de la segunda etapa, uniforme y ligeramente entrecruzada, Figura 2.3) polimeriza el monómero de la segunda etapa desplazando de manera radial al polímero de la semilla. Este desplazamiento crea una partícula con morfología núcleo-coraza invertida y una oclusión de radio r_0 . La fuerza utilizada para el desplazamiento, es almacenada por el sistema como energía interna correspondiente a ΔG_{el} .

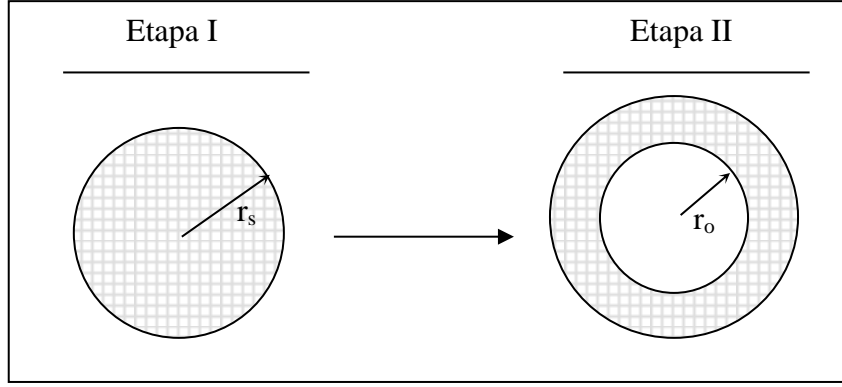


Figura 2.3. Representación gráfica del desplazamiento del polímero de una semilla ligeramente entrecruzada y radio r_s , durante la formación de una partícula núcleo-coraza invertida con una oclusión de radio r_o .

De acuerdo con ellos, G_s y G_{el} están dados por las siguientes expresiones:

$$\Delta G_s = 4\pi \left[(r_s^3 + r_o^3)^{2/3} (\gamma_{p_1 w} - \gamma_{p_2 w}) + \gamma_{p_1 p_2} (r_o^2 - r_s^2) \right] \quad (2.3)$$

$$G_{el} = \int_0^{r_s} E(4\pi r^2) dr = 4\pi \left(1 - 2 \frac{M_c}{M_w} \right) \int_0^{r_s} A r^2 dr \quad (2.4)$$

$$A = \left[(\alpha^2 + 2\alpha^{-1} - 3) \frac{b}{2} + (\alpha^4 + 2\alpha^{-2} - 3) \frac{1}{20} \frac{M}{M_c} b^2 + (\alpha^6 + 2\alpha^{-3} - 3) \frac{11}{1050} \left(\frac{M}{M_c} \right)^2 b^3 \right]$$

(2.5)

$$\alpha = \left(1 + \left(\frac{r_o}{r} \right)^3 \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.6)$$

Donde:

G_i	= Contribución de energía libre debida a las fuerzas interfaciales.
G_{el}	= Contribución de energía libre debida al entrecruzamiento.
γ_{p_1w}	= Tensión interfacial entre el polímero de la primera etapa y la fase acuosa.
γ_{p_2w}	= Tensión interfacial entre el polímero de la segunda etapa y la fase acuosa.
$\gamma_{p_1p_2}$	= Tensión interfacial entre el polímero de la primera etapa y el de la segunda etapa.
E	= Energía almacenada.
M_w	= Peso molecular de las cadenas no entrecruzadas.
M_c	= Es el peso molecular entre los puntos de entrecruzamiento.
α	= La deformación de la semilla.
b	= La dureza de los enlaces entre los constituyentes atómicos.
T	= Es la temperatura absoluta (supongo que sí: es termodinámica).

Durant y col. [50] validaron experimentalmente este modelo para un sistema de polimerización constituido de PMMA / PS, para el cual la morfología de equilibrio es la núcleo-coraza invertida (núcleo de PS y coraza de PMMA). Encontraron que tal como lo predice su modelo, se requieren concentraciones de agente entrecruzante bajas (0.2 % de etilenglicol dimetacrilato) para cambiar la morfología de equilibrio del sistema de núcleo-coraza invertida a núcleo-coraza (núcleo de PMMA y coraza de PS). Sin embargo en otros reportes de la literatura las concentraciones de agente de entrecruzamiento utilizadas para entrecruzar la semilla han sido de 2 hasta 10 % [33, 52, 54].

2.8. Oportunidades de investigación en el área de las polimerizaciones heterogéneas por etapas.

Se mencionó en la sección 2.3, que los surfactantes polimerizables no iónicos son una alternativa para su utilización en las polimerizaciones heterogéneas, y a diferencia de los surfactantes no polimerizables, no se desorben o migran del polímero. Adicionalmente, hasta ahora, el trabajo reportado se ha enfocado principalmente en polimerizaciones heterogéneas de una etapa para investigar aspectos cinéticos y de estabilidad coloidal de partículas. Se ha encontrado que las partículas que tienen surfactante polimerizable tienen buena estabilidad coloidal con respecto al SDS. Ferguson y col. [46] han utilizado un

surfactante polimerizable, el Sipomer COPS 1 (Figura 2.1), para hacer más hidrófila una semilla de PVAc y sobre ella polimerizaron St en la segunda etapa, para investigar si el incremento en hidrofiliidad causa que el PS formado se agregue en el núcleo de las partículas. Encontraron que aun cuando termodinámicamente se espera la inversión de fases, esta puede no ocurrir porque también es controlada por factores cinéticos, influyendo la masa molar de las cadenas de polímero, el tipo de iniciador usado (iónico o no iónico), entre otros factores. Sin embargo, cuando usaron surfactante polimerizable, se ve favorecida la movilidad de las cadenas de PVAc, ocurre la inversión de fases y se puede obtener una coraza uniforme de PVAc con un solo núcleo de PS.

Se podría aumentar el contenido de polímero sin que la coagulación se haga importante, aprovechando la estabilidad coloidal que el surfactante polimerizable imparte a las partículas, con lo cual, los tamaños de partícula se pueden mantener dentro de los característicos obtenidos mediante polimerización por microemulsión, sin importar si los polímeros que tienen una baja Tg, como el PBA, tienden a coagular.

En este trabajo, se sintetizarán, mediante polimerización en tres etapas, polímeros constituidos de poli(acetato de vinilo-co-metacrilato de alilo), (P(VAc-co-AMA)) / poli(acetato de vinilo-co-acrilato de butilo), (P(VAc-co-BA)) / poli(acrilato de butilo-co-Hitenol BC 10), (P(BA-co-Hitenol BC 10)). En la etapa I se polimerizará una mezcla de VAc con bajas concentraciones del agente de entrecruzamiento AMA; en la etapa II se polimerizará pequeñas cantidades (con respecto al peso de los monómeros de las etapas I y III) de una mezcla de VAc y BA (50/50 mol/mol) y en la etapa III se polimerizará BA en presencia del surfactante polimerizable Hitenol BC 10. En las tres etapas de polimerización, la alimentación de monómero se llevará a cabo de manera semicontinua en condiciones escasas de monómero. Las razones por las cuales la alimentación se llevará a cabo en condiciones escasas de monómero se explicarán con detalle más adelante.

Adicionalmente, mediante un diseño experimental, se evaluará el efecto de cuatro variables, que se manipularán durante la síntesis de los polímeros, sobre las características del látex (conversión, diámetro y número de partículas); sobre las propiedades esfuerzo-deformación y mecánico-dinámicas de los polímeros obtenidos, y si es posible, sobre la morfología de equilibrio de la partículas obtenidas. Las variables son:

1. Concentración de agente entrecruzante en la etapa I, $[AMA]_I$.
2. Cantidad de copolímero a formarse variando el tiempo que se mantuvo la alimentación de la mezcla de monómeros VAc + BA en la etapa II a velocidad constante, $[t_{Mez}]_{II}$.
3. Velocidad de alimentación de Hitenol BC 10 en la etapa III, $[f_{BC10}]_{III}$.
4. Relación peso/peso de monómero alimentado en la etapa III al de la etapa I, $[W_{M,III}/W_{M,I}]$.

2.9. Hipótesis.

1.- El surfactante polimerizable (Hitenol BC 10), por su carácter anfífilo, preferirá permanecer en la interfase agua-partículas, donde estará disponible para copolimerizar con el BA. La copolimerización entre el Hitenol BC 10 y el BA formará P(BA-co-Hitenol BC 10), el cual permitirá que la tensión interfacial de una interfase P(BA-co-Hitenol BC 10)-agua sea menor que la de una interfase PBA-agua. De esta manera, el P(BA-co-Hitenol BC 10), a diferencia del PBA puro, competirá con el P(VAc-co-AMA) (formado en la etapa I) para permanecer en la superficie de las partículas. Por otro lado, el copolímero P(VAc-co-BA) formado en la etapa II, disminuirá la tensión interfacial entre el P(VAc-co-AMA) formado en la etapa I y el P(BA-co-Hitenol BC 10) formado en la etapa III. Bajo estas condiciones, la morfología de equilibrio de las partículas sintetizadas en este trabajo, será tal que el núcleo estará formado por una fase de P(VAc-co-AMA), el exterior de la partícula estará constituido por una coraza de P(BA-co-Hitenol BC 10) y la interfase de ambas fases estará compatibilizada por la presencia de P(VAc-co-BA).

2.- El surfactante polimerizable, por el impedimento estérico causado por el gran tamaño de su parte hidrófila, evitará que las partículas se acerquen demasiado unas con otras. Por lo tanto, será posible incrementar el contenido de polímero a 30% sin que la coagulación de partículas con PBA sea importante. Así, será posible mantener el tamaño promedio de las partículas menor a 100 nm.

3.- El comportamiento de las curvas esfuerzo-deformación de los polímeros obtenidos se verá afectado por las variables: la concentración de AMA, la cantidad de P(VAc-co-BA), la cantidad de P(BA-co-Hitenol BC 10) y la cantidad de Hitenol BC 10 alimentada. Debido a que la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ está relacionada con la cantidad de BA

alimentada, y por lo tanto con el PBA formado, se considera que esta variable es el factor más importante sobre la elongación al rompimiento de los polímeros obtenidos. Aunque las concentraciones de AMA ($[AMA]I$), con las que se evaluará su efecto son bajas, se considera que esta variable es la más importante en la resistencia a la tensión y el módulo elástico porque el entrecruzamiento con AMA hará más rígidas las partículas de PVAc sintetizadas en la etapa I.

4.- Es posible entrecruzar, con luz ultravioleta, las partículas dispersas del látex obtenido al final de las polimerizaciones en tres etapas, las cuales estarán constituidas de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA-co-Hitenol BC 10). Así, se podrá incrementar la rigidez de las partículas y evitar que coagulen durante su preparación para ser observadas en el microscopio.

2.10. Justificación.

Mediante la polimerización en microemulsión se pueden obtener tamaños de partícula desde 10 hasta 30 nm y se pueden hacer crecer hasta 60 nm o más con alimentación semicontinua de monómero. No obstante, es un proceso que se ha utilizado muy poco para sintetizar polímeros en gran volumen y en este aspecto no compite con la polimerización en emulsión o en miniemulsión. Pero a cambio, la polimerización en microemulsión es una técnica de polimerización con la cual se pueden generar productos de alta especialidad como estándares de tamaños de partícula pequeños, partículas para liberación controlada de fármacos, entre muchas aplicaciones más, en donde la polimerización en emulsión no puede competir [4]. Sin embargo, aunque es usual, tales comparaciones no son del todo adecuadas porque la polimerización en microemulsión es un proceso cuyos mecanismos de polimerización y productos finales son diferentes de los obtenidos mediante emulsión.

Se ha encontrado en la literatura que la investigación de la polimerización en microemulsión en dos etapas es escasa y más aún la investigación de las propiedades mecánicas de polímeros obtenidos mediante esta técnica de polimerización. Hasta el momento, los trabajos de Aguiar y col. [25] y Rabelero y col. [59] han sido los únicos que han reportado el estudio de las propiedades mecánicas de polímeros núcleo – coraza sintetizados mediante polimerización en microemulsión en dos etapas. En estos trabajos

demuestran que los polímeros obtenidos mediante polimerización en microemulsión tienen módulos de Young mayores que los sintetizados mediante polimerización en emulsión.

Este trabajo de investigación está motivado por la carencia de estudios acerca de las propiedades mecánicas de polímeros sintetizados mediante polimerización heterogénea con tamaños de partícula menores de 100 nm. Adicionalmente, porque se encontró (Tabla 1.4-1) que el contenido de polímero en látex obtenido mediante polimerización en microemulsión en dos etapas no pasa de 10% y en emulsión de 20%.

Debido a que las partículas constituidas con polímero de Tg menores o iguales a la temperatura ambiente coagulan durante su preparación para estudios morfológicos, se ha encontrado que es difícil la observación microscópica. Por esta razón, los estudios morfológicos de partículas de polímero de baja Tg son prácticamente nulos y la mayoría de las investigaciones morfológicas se han hecho con polímeros que tienen una Tg mucho mayor que la temperatura ambiente. En esta investigación se ha elegido trabajar con PVAc/PBA porque ambos polímeros tienen una Tg baja. Con estos polímeros se explorará una técnica para endurecer las partículas antes de prepararlas para caracterizaciones microscópicas y así se intentará superar este tipo de limitaciones.

2.11. Objetivo general.

Sintetizar látex de partículas de P(VAc-co-AMA)/P(VAc-co-BA)/P(BA-co-Hitenol BC 10) con relaciones peso que varían entre 100 g/2-12 g/43-233 g, con morfología tipo núcleo-coraza, con contenido de polímero cercano a 30 % y con un mínimo de coagulación de partículas.

2.11.1. Objetivos específicos.

1.- Cambiar la morfología de equilibrio de las partículas de P(VAc-co-AMA)/P(VAc-co-BA)/P(BA-co-Hitenol BC 10), con respecto a la de PVAc/PBA (núcleo-coraza invertida), a una morfología de tipo núcleo-coraza. Las variables que pueden conseguir el cambio en la morfología de equilibrio son el entrecruzamiento del polímero de la etapa I con AMA, la formación de copolímero P(VAc-co-BA) en la etapa II y la copolimerización de BA con Hitenol BC 10 en la etapa III.

2.- Hacer rígidas partículas de polímero con Tg igual o inferior a la temperatura ambiente (PVAc: 35° C y PBA: -45° C), exponiendo el látex en el cual se encuentran dispersas las partículas a radicación UV. De esta manera se evitará que las partículas se destruyan en el momento de prepararlas para caracterizar su morfología.

3.- Evaluar el efecto de variables como: la concentración de AMA, la cantidad de P(VAc-co-BA), la cantidad de P(BA-co-Hitenol BC 10) y la cantidad de Hitenol BC 10 alimentada, sobre la conversión, el tamaño y la morfología de las partículas del látex; y sobre las propiedades esfuerzo-deformación y mecánico-dinámicas de los polímeros obtenidos.

4.- Analizar y comprender el efecto que tiene la velocidad de alimentación de surfactante polimerizable sobre la fracción de área de partículas de polímero cubierta por el surfactante, el tamaño y el número de partículas.

2.12. Metas.

1. Desarrollar una ecuación matemática en función de la conversión que modele, durante la etapa III de polimerización, el crecimiento del diámetro promedio de partícula y que sirva como referencia de comparación para discernir si el incremento de tamaño de las partículas se debe a la conversión o a coagulación de partículas.
2. Desarrollar una ecuación matemática en función de la conversión y de la alimentación de surfactante que estime la evolución de la fracción de área de partículas de polímero cubierta por el surfactante, que ayude a determinar las cantidades suficientes y necesarias de surfactante para saturar la superficie de las partículas con surfactante. De los resultados, se seleccionarán las velocidades de alimentación que se usarán como magnitudes de los niveles de la variable $[f_{BC10}]_{III}$.
3. Hacer simulaciones del comportamiento de la energía libre de partículas de polímero constituidas de PVAc ligeramente entrecruzadas con AMA y de PBA sintetizadas mediante polimerización en dos etapas. Estas simulaciones permitirán

determinar las cantidades suficientes y necesarias de agente de entrecruzamiento AMA para modificar la morfología de equilibrio del sistema P(VAc-co-AMA)/PBA de núcleo-corza invertida a núcleo-coraza. Los resultados se usarán para elegir las magnitudes de los niveles de la variable $[AMA]_I$.

4. Hacer simulaciones del incremento de tamaño de partícula durante la polimerización en la etapa II y utilizar los resultados para elegir las magnitudes de la variable $[t_{Mez}]_{II}$.
5. Llevar a cabo las polimerizaciones del diseño de experimentos, en las cuales, las entradas y salidas del reactor sean cuidadosamente cuantificadas para realizar balances de materia y conocer la composición de las especies en el interior del reactor en cualquier instante.
6. Llevar a cabo exposiciones del látex a radiación UV a diferentes tiempos para entrecruzar las partículas dispersas en el látex, obtenido al final de las polimerizaciones, para prepararlas para caracterizaciones morfológicas sin que coagulen durante su preparación.
7. Probar diferentes surfactantes no iónicos que ayuden a disminuir la coagulación de partículas durante la etapa de polimerización de BA (etapa III).
8. Obtener látex sintetizado mediante polimerización en heterofase en tres etapas con contenidos de polímero desde 15 % hasta 30%, con un mínimo de coagulación de partículas que permita obtener tamaños de partícula menor a 100 nm.

Capítulo III. Metodología y técnicas experimentales.

3.1. Metodología general.

Se sintetizaron polímeros constituidos de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA-co-Hitenol BC 10) mediante polimerización en tres etapas. Se evaluó el efecto de cuatro variables (que se consideran potencialmente importantes) sobre el área interfacial de partículas de polímero cubierta por el surfactante, el diámetro y número de partículas del látex; y sobre las propiedades esfuerzo-deformación y dinámico-mecánicas de los polímeros.

Las reacciones se llevaron a cabo a 60 °C a presión atmosférica en un reactor de un litro de cuatro bocas, equipado con una chaqueta de calentamiento y una válvula de muestreo en el fondo del reactor. Al reactor se le adaptó un condensador y una varilla de agitación mecánica y las bocas sobrantes fueron selladas con un tapón de hule.

Todos los monómeros fueron destilados, almacenados a 4 °C, protegidos contra la luz y usados dentro de los quince días posteriores a su destilación. Como iniciador se usó persulfato de potasio (KPS) y el agua fue destilada y desionizada. Para la alimentación continua se usó una bomba dosificadora marca KD Scientific modelo KDS 100 con jeringas de adición Gas Tigth de 50 mL marca Hamilton. En cada una de las etapas se muestreó a tiempos predeterminados, colectando la muestra en viales enfriados en hielo que contenían una solución al 0.5 % peso de hidroquinona (HQ, 99 % de pureza) para detener la reacción. La formulación de las reacciones se encuentra en la Tabla 3.1. Todos los reactivos fueron de Aldrich excepto el SDS (98.5 % Fluka) y el Hitenol BC 10 ($\geq 97\%$, Dai-ichi Kogyo Seiyaku). En la etapa I, se cargó al reactor el SDS, el KPS (99 %) y el agua. Posteriormente se comenzó a burbujear la solución con argón de ultra alta pureza a 60 °C durante una hora y entonces comenzó la adición de una mezcla de composición variable de VAc (99.9 %) y agente entrecruzante metacrilato de alilo (ALMA, 99 %) a una velocidad de 0.35 g/min. En la etapa II, se alimentó una mezcla de VAc y acrilato de butilo (BA, 99 %) con una composición 50/50 mol/mol a una

velocidad de 0.16 g/min. El tiempo que se alimentó esta mezcla fue variable según la formulación. Al iniciar la etapa III se agregó surfactante no iónico Tergitol NP 9 (99.7%) y comenzó la alimentación continua de BA a una velocidad de 0.35 g/min, al mismo tiempo, comenzó la alimentación de Hitenol BC 10 en solución acuosa (16.7 % peso) a velocidad variable (0.048, 0.08 y 0.112 g/min). En esta etapa la cantidad de BA agregado fue variable y la alimentación de Hitenol BC 10 se mantuvo hasta que la adición de BA terminó. Al final de la alimentación continua de cada etapa, las reacciones se dejaron avanzar por 30 minutos más, punto en el cual ya no se observó ningún cambio en la conversión.

Tabla 3.1. Formulación de las reacciones.

	Etapa I	Etapa II	Etapa III
KPS (g)	0.4		
Agua (g)	360.0		
SDS (g)	1.1		
VAc, (g)	41.4		
^a [AMA] _I , % mol (AMA, g)	0.09 (0.05), 0.13 (0.08), 0.27 (0.16).		
^b [t _{Mez}] _{II} , min (Mezcla 50/50 mol de VAc+BA, g)		6.3 (1.00), 19.2 (3.07), 32.6 (5.20).	
Tergitol NP 9, (g)			5.7
^c [W _{M,III} /W _{M,I}], g/g (BA, g)			30/70 (17.9), 50/50 (41.4), 70/30 (96.6).
^d [f _{BC10}] _{III} , g/min			0.048, 0.080, 0.112.

En el Anexo 1, se describe detalladamente el procedimiento experimental para la realización de las polimerizaciones.

En la formulación de las reacciones de la Tabla 3.1 las variables son:

- a. Concentración de agente entrecruzante en la etapa I, [AMA]_I.

- b. Tiempo que se mantuvo la alimentación de la mezcla de monómeros VAc + BA en la etapa II a velocidad constante, $[t_{Mez}]_{II}$.
- c. Velocidad de alimentación de Hitenol BC 10 en la etapa III, $[f_{BC10}]_{III}$.
- d. Relación peso/peso de monómero alimentado en la etapa III al de la etapa I, $[W_{M,III}/W_{M,I}]$.

Las formulaciones se establecieron empleando un diseño de experimentos factorial fraccionado con cuatro factores en dos niveles y un valor central. El número de corridas experimentales resultante fue ocho con dos corridas centrales adicionales dando en total 10, las cuales, se muestran aleatorizadas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Diseño experimental factorial fraccionado aleatorizado de cuatro variables en dos niveles. El número de corridas es ocho mas tres corridas centrales. -1 indica el nivel bajo de la variable, 0 indica el nivel central y 1 indica el nivel alto.

Corrida No:	VARIABLES			
	$[AMA]_I$	$[t_{Mez}]_{II}$	$[f_{BC10}]_{III}$	$[W_{M,III}/W_{M,I}]$
1	1	-1	1	-1
2	0	0	0	0
3	-1	1	1	-1
4	0	0	0	0
5	-1	-1	1	1
6	-1	1	-1	1
7	1	1	-1	-1
8	1	1	1	1
9	1	-1	-1	1
10	-1	-1	-1	-1

Las magnitudes correspondientes a cada nivel de las variables fueron elegidas de cálculos descritos en el Anexo 2 y se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Magnitudes de los niveles.

VARIABLE	NIVELES		
	-1	0	1
$[W_{M,III}/W_{M,I}]$ (g/g)	30/70	50/50	70/30
$[AMA]_I$ (% mol)	0.09	0.13	0.27

$[t_{Mez}]_{II}$ (min)	6.3	19.2	32.6
$[f_{BC10}]_{III}$ (g/min)	0.048	0.08	0.112

3.2. Determinación de la CMC del SDS.

La CMC del SDS fue determinada por conductometría en presencia de 1.4 % de VAc y de 0.014 % sulfato de potasio, K_2SO_4 , con respecto al agua. La concentración molar de K_2SO_4 fue equivalente a la del persulfato de potasio, KPS, utilizado como iniciador en las polimerizaciones.

Se prepararon dos soluciones, una solución A con la siguiente composición: 0.2884 g de SDS, 1.4 g de VAc, 0.014 g de K_2SO_4 y 100 g de agua y una solución B: de 1.4 g de VAc, 0.014 g de K_2SO_4 y 100 g de agua. Posteriormente, una cantidad conocida de la solución A se tituló a 60 °C agregando porciones de 10 mL de la solución B utilizando una bureta de 50 mL. La conductividad se determinó con un potenciómetro (Orion, modelo 720A), después de cada porción de B adicionada.

3.3. Diagrama parcial de fases VAc/agua/SDS.

El diagrama de fases parcial de aceite en agua (O/W) para el sistema VAc / agua / SDS se hizo preparando soluciones acuosas de SDS de diferentes concentraciones: 23.2, 33.3, 100.6, 164.0, 321.0 y 626 mM/L. De cada solución, se tomó un mililitro en viales de 1.5 mL con un agitador magnético y fueron sellados herméticamente con un tapón de hule resistente a solvente. Cada vial fue colocado en un baño de agua a 60 °C con agitación magnética para hacer titulaciones con VAc destilado. El VAc se inyectó gota por gota en el vial registrando el peso de VAc inyectado. El punto final ó límite entre la región de microemulsión y de emulsión se determinó visualmente y se tomó como aquel en el que las soluciones dejaron de ser transparentes.

3.4. Determinación de la conversión.

La conversión se determinó gravimétricamente, los viales con las muestras tomadas para conversión, fueron congelados a - 40 °C. Una vez congelados, fueron colocados en un liofilizador Labconco para eliminar todos los compuestos volátiles.

La conversión global, X_t , fue determinada dividiendo la cantidad de polímero formada al tiempo t entre la cantidad de monómero total a alimentar al reactor en las tres etapas de reacción. La conversión instantánea, x_i , fue determinada dividiendo la cantidad de polímero formado al tiempo de polimerización t entre la cantidad de monómero que fue alimentado al reactor al tiempo i . Las ecuaciones son las siguientes:

$$X_t = \frac{W_{p,t}}{w_{M,I} + w_{M,II} + w_{M,III}} \quad 3.1$$

$$x_i = \frac{w_{p,i}}{F_{M,I}t_I + F_{M,II}t_{II} + F_{M,III}t_{III}} \quad 3.2$$

$$t_T = t_I + t_{\text{post,I}} + t_{II} + t_{\text{post,II}} + t_{III} + t_{\text{post,III}} \quad 3.3$$

En las ecuaciones (3.1) y (3.2), $W_{p,t}$, $w_{M,I}$, $w_{M,II}$ y $w_{M,III}$ son: el peso de polímero total obtenido al tiempo de polimerización t y el peso de monómero a alimentar en las etapas I, II y III, respectivamente. $F_{M,I}$, $F_{M,II}$, $F_{M,III}$, t_I , t_{II} y t_{III} son las velocidades de alimentación de monómero en las etapas I, II y III y los tiempos de alimentación de monómero en las etapas I, II y III respectivamente. $t_{\text{post,I}}$, $t_{\text{post,II}}$ y $t_{\text{post,III}}$ son: los tiempos de post-reacción de las etapas I, II y III respectivamente.

Por otro lado, si consideramos que la cantidad de polímero $W_{p,t} = w_{p,I} + w_{p,II} + w_{p,III}$ y sustituimos esta igualdad en la ecuación 3.2 se obtiene:

$$x_i = \frac{w_{p,I} + w_{p,II} + w_{p,III}}{F_{M,I}t_I + F_{M,II}t_{II} + F_{M,III}t_{III}} \quad 3.4$$

Con la ecuación 3.4 podemos determinar la conversión instantánea de cada etapa. Ejemplo: si deseáramos determinar la conversión instantánea en la etapa II, podemos eliminar de esta ecuación los términos correspondientes a otras etapas y se obtiene la ecuación 3.5.

$$x = \frac{W_{p,II}}{F_{M,II} t_{II}} \quad 3.5$$

3.5. Determinación de la velocidad de polimerización.

La velocidad de polimerización R_p fue determinada utilizando la derivada de la conversión global de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$R_p = \frac{dX}{dt} (w_{M,I} + w_{M,II} + w_{M,III}) \quad 3.6$$

3.6. Determinación de tamaño de partícula.

La determinación de tamaño de partícula se hizo mediante dispersión cuasi-elástica de luz utilizando un dispersor de luz Nano S90 de Malvern a 25 °C. Las muestras fueron diluidas con una relación de 1:1000. Las diluciones del látex fueron disminuyéndose a conversiones bajas. Un caso extremo se presentó a bajas conversiones (20 minutos de reacción) cuando fue necesario medir la muestra concentrada para que el equipo hallara correlación.

3.7. Determinación del número de partículas.

El número de partículas se determinó usando la conocida expresión:

$$N_p = \frac{6W_{p,t}}{\pi \rho_p D_v^3} \quad 3.7$$

En esta ecuación ρ_p es la densidad del polímero y D_v es el diámetro de partícula promedio en volumen. Los otros términos ya fueron definidos anteriormente. Para utilizar esta ecuación se supuso que el diámetro z , D_z , obtenido por dispersión de luz es igual que D_v .

3.8. Formación de placas de polímero para fabricar probetas para determinaciones esfuerzo-deformación y propiedades mecánico-dinámicas.

Placas de 11 x 10 x 1.3 cm fueron formadas dejando secar el látex durante 15 días en condiciones de temperatura y humedad controladas (25° C y 50 % de humedad relativa). Para evitar que el polímero se adhiriera a las paredes del molde, el interior fue recubierto con una cubierta no adherente de teflón. Detalles completos de la formación de las placas se encuentran en el Anexo 3.

3.9. Radiación de las partículas de polímero con energía UV.

Preparación de las muestras.

Las muestras se expusieron a energía UV para entrecruzar las partículas. Las muestras fueron diluidas al 0.1 % en peso y posteriormente 0.3 g de esta dilución se colocó en una celda de cuarzo, se selló y se colocó en una cámara oscura y fue irradiada mediante una lámpara Dymax Spot Lamp de Hg. La lámpara fue colocada aproximadamente a 0.2 mm de distancia de la pared de la celda, a esta distancia la potencia de la lámpara fue 110 miliwatts.

3.10. Caracterizaciones microscópicas.

Con cada una de las muestras de látex irradiado se formó una película depositando una gota sobre un portaobjetos. Las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente. Posteriormente fueron observadas en un microscopio de fuerza atómica (AFM) de Veeco Modelo Dimension 3100 en modo tapping.

Las muestras también fueron caracterizadas mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca Jeol Modelo JSM 7401F en modo STEM. Se colocó una gota de la muestra irradiada en una rejilla de cobre recubierta con FORMVAR (de Electron Microscopy Science) y se dejó reposar sobre la rejilla durante dos minutos; posteriormente, se dejó secar la muestra durante 30 min. Después, el polímero depositado sobre la rejilla seca, fue teñido con ácido fosfotúngstico para generar contraste entre las fases de PVAc y PBA. Sobre la rejilla, se depositó una gota

de una solución de ácido fosfotúngstico al 0.5 % en peso. Al cabo de dos minutos, el exceso de la solución se retiró con papel absorbente y se dejó secar para ser finalmente observada en el microscopio.

3.11. Determinaciones esfuerzo-deformación y propiedades mecánico-dinámicas.

Las pruebas esfuerzo-deformación se realizaron en una máquina universal United CEF-45 equipada con un indicador digital CEF-57 de acuerdo con la norma DIN 53504-75 a una velocidad de 200 mm/min; la separación de las mordazas fue de treinta milímetros; la separación de marcas fue diez milímetros y el ancho de la probeta fue 3.94 milímetros. Se llevaron a cabo siete repeticiones de cada muestra a una temperatura de 30 °C y 50 % de humedad relativa.

Las propiedades dinámico mecánicas fueron determinadas en un aparato DMA Q 800 V7.4. El tamaño de las placas de polímero fue 18 x 10 x 1 mm. Las determinaciones de hicieron en un intervalo de temperaturas de -80 a 60 °C, con una frecuencia de 1 Hz y 20 μm de deformación.

3.12. Fracción de área de polímero cubierta por el surfactante en la tercera etapa de polimerización.

Para calcular la fracción de área de polímero cubierta por el surfactante, $f(s)$, se usó la ecuación 3.8.

$$f(s) = \frac{(a_{s,i}[S]_i + F_{s,j,III}ta_{s,j})N_A}{\pi N_{P,II}} \left[2 \left(\frac{3 \left[\frac{4}{3} \pi r_{II}^3 + \frac{F_m tx}{\rho_{PBA} N_{P,II}} \right]}{4\pi} \right) \right]^{\frac{2}{3}} \quad (3.8)$$

Donde, $a_{s,i}$ es el área específica del surfactante i, $[S]_i$ es la concentración de surfactante i, $a_{s,j}$ es el área específica del surfactante j, $F_{s,j,III}$ es la velocidad de alimentación del surfactante j en la tercera etapa, t es el tiempo de alimentación, N_A es el número de Avogadro, F_m es la velocidad de alimentación de BA, x es la conversión instantánea de

BA, ρ_{PBA} es la densidad de PBA, $N_{p,II}$ es el número de partículas obtenido al final de la etapa II.

Para desarrollar la ecuación 3.8 se hicieron las siguientes suposiciones:

1. El número de partículas permanece constante, es decir, no hay coagulación ni nucleación secundaria de partículas.
2. Las partículas tienen forma esférica.
3. Si la cantidad de surfactante empleado en la formulación no es suficiente para cubrir completamente la superficie de las partículas, entonces todo el surfactante se encuentra sobre la superficie.

El desarrollo completo se encuentra en el anexo 4.

Capítulo IV. Discusión de resultados.

4.1. Determinación de la CMC.

La Figura 4.1 es una curva del cambio de la conductividad de una solución de SDS con la concentración de SDS determinada experimentalmente.

Se observa que la conductividad aumenta a medida que la concentración de SDS se incrementa. Se observa un cambio en el comportamiento de la conductividad aproximadamente a 7.7 mM/L de SDS. Esta concentración fue tomada como la CMC, cuyo valor se encuentra dentro del intervalo de valores reportados en la literatura para SDS en diferentes solventes y a diferentes temperaturas [102-104].

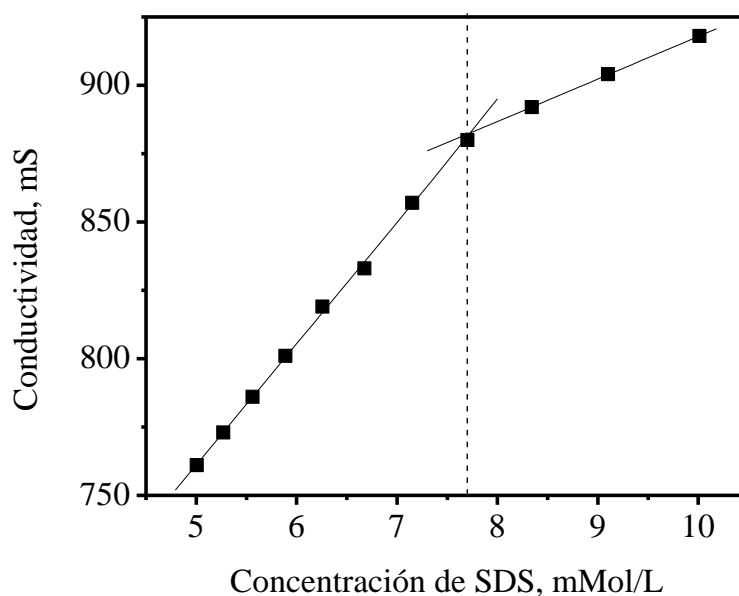


Figura 4.1. Cambio de la conductividad (miliSiemens, mS) a 60 °C.

4.2. Diagrama parcial de fases VAc/agua/SDS.

El acetato de vinilo es un monómero altamente polar y su solubilidad en fase acuosa es aproximadamente 2.5 g/L. La Figura 4.2, muestra el diagrama parcial de fases determinado para el sistema VAc/agua/SDS a 60 °C.

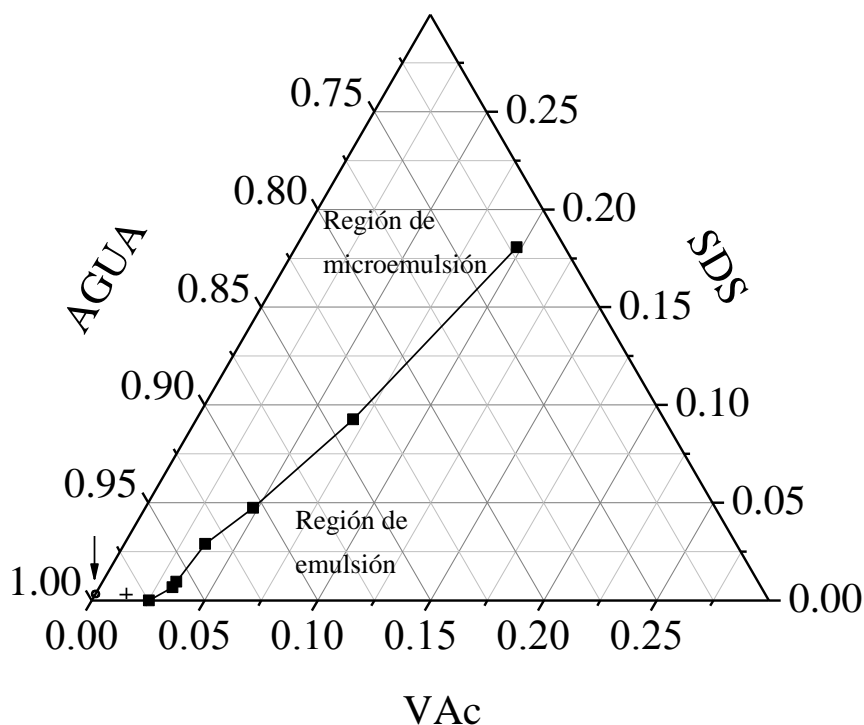


Figura 4.2. Diagrama parcial de fases ternario para el sistema VAc/agua/SDS a 60 °C.

En el diagrama se observa que la cantidad de VAc que el sistema puede albergar en la región de microemulsión, se puede incrementar conforme se incrementa la concentración de SDS, consecuentemente, la región de microemulsión se incrementa con la concentración de SDS. Se considera que la región de microemulsión es grande para el sistema VAc/agua/SDS y grande comparada con la correspondiente a monómeros poco polares como el estireno [105], en realidad, la cantidad de VAc asimilada por el sistema es limitada comparada con la cantidad de surfactante empleada. En los límites de la región de microemulsión, para una fracción de SDS de 0.1, el contenido de VAc apenas alcanza alrededor de 0.075 % peso y la relación de monómero a surfactante es 0.75.

La fracción peso de SDS en la solución micelar, con la cual se iniciaron las polimerizaciones, fue 0.03 (11 mM/L), el punto señalado con la flecha en la esquina inferior izquierda del diagrama, indica esta composición, Fig. 4.2. Se escogió iniciar las polimerizaciones con esta composición de SDS porque se desea que su concentración sea baja para que las micelas desaparezcan antes de iniciar la etapa II, Tabla 3.1.

4.3. Comportamiento de la polimerización de VAc con adición continua.

Antes de iniciar las polimerizaciones del diseño experimental de la Tabla 3.2, fue necesario conocer el comportamiento de las polimerizaciones de VAc en la etapa I, entre otros motivos, para conocer el comportamiento del tamaño de partícula, la conversión y el tiempo necesario de post-reacción para agotar el monómero residual. La formulación se encuentra en la Tabla 3.1 (Etapa I), excepto que en esta polimerización no se adicionó agente de entrecruzamiento AMA. En la Figura 4.3 se muestra el comportamiento de la conversión global e instantánea con el tiempo de alimentación de monómero.

De acuerdo con la Figura 4.3, se observa que la conversión instantánea es baja (a 30 minutos de reacción se alcanza una conversión instantánea de 0.3) comparada con una polimerización de VAc en microemulsión con contenido de surfactante de 1 % en la que la conversión es ~ 80 % [3].

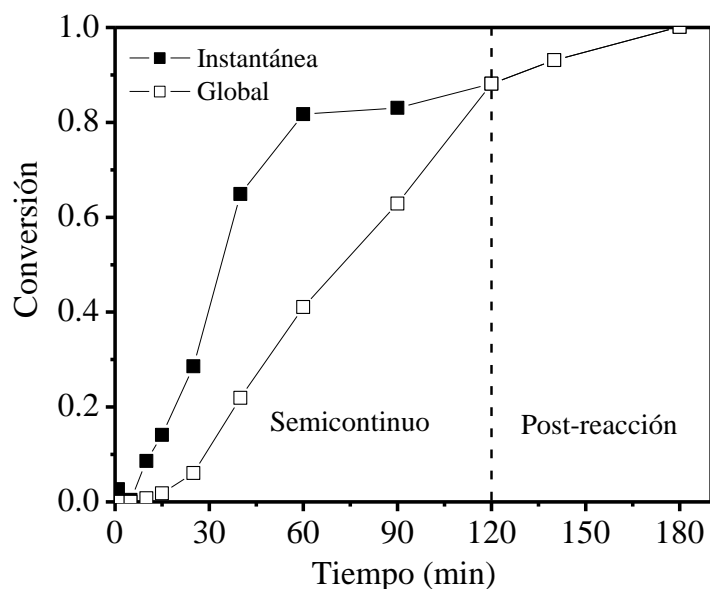


Figura 4.3. Evolución de la conversión instantánea y global de las reacciones llevadas a cabo alimentando VAc de manera continua (Etapa I).

De acuerdo con la literatura, en las polimerizaciones de VAc en microemulsión, la conversión se eleva y R_p se incrementa desde el minuto uno de la reacción (entre 0.3 y 0.7 g min^{-1}) [106], tal que, a 30 minutos de reacción, la conversión global es superior a

90 %. Sin embargo, esto no sucede en la reacción de la Figura 4.4. Esto podría deberse a que la concentración de monómero es baja ($\sim 1.4\%$) comparada con las polimerizaciones en microemulsión comunes en donde la concentración de surfactante es mayor o igual a 1% [3]. Debido a que la polimerización comienza alimentando monómero a una solución micelar, en donde no hay partículas de polímero al inicio, se podría pensar que, en parte, la conversión es baja por el retraso en la formación de partículas. En la Figura 4.4, se observa que aproximadamente a 30 minutos de reacción N_p es cerca de 1.3×10^{15} partículas/g de látex, este valor de N_p representa alrededor del 80 % del total de las partículas que se observan al final de la polimerización.

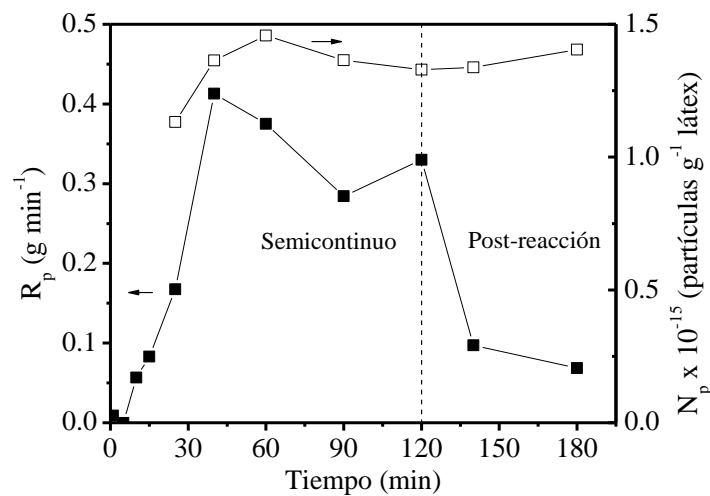


Figura 4.4. Evolución de la velocidad de polimerización, R_p , y del número de partículas, N_p , con respecto al tiempo de reacción.

Aproximadamente 40 minutos después de haber comenzado la polimerización, R_p , alcanza un valor pseudo-estable y se mantiene hasta que finaliza la adición continua de VAc, en este periodo $\langle R_p \rangle / F_{VAc} = 1.01$. $\langle R_p \rangle$ es el promedio de las velocidades de polimerización en el periodo pseudo-estable y F_{VAc} es la velocidad de alimentación de VAc. El hecho de que $\langle R_p \rangle / R_a$ sea cercano pero mayor a uno, no tiene sentido físico pero es un indicio de que la polimerización se llevó a cabo en condiciones escasas de monómero.

En la Figura 4.5, las micelas presentes en la fase acuosa desaparecen aproximadamente a los 60 minutos de polimerización ($f(s) < 1$), este hecho coincide con el momento en que se alcanza el máximo en el número de partículas formadas y quizá la desaparición

de micelas es la causa del final de la formación de partículas. El contenido de polímero al final de la reacción fue 11 %, la relación de polímero/surfactante fue 33.3, mientras que al final de la polimerización, el área de partículas de polímero cubierta por el SDS fue cercana al 50 %.

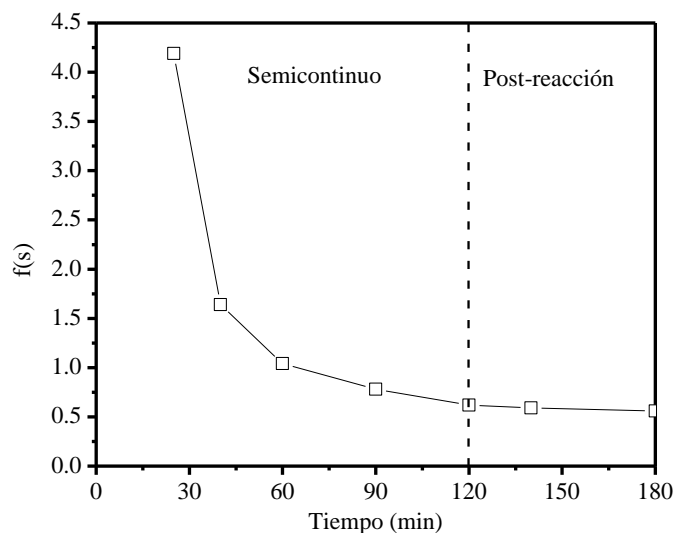


Figura 4.5. Área de partículas de PVAc, f(s), cubierta por SDS.

La Figura 4.6 muestra el diámetro promedio de partículas determinado mediante dispersión de luz. . En esta Figura, se observa que el diámetro promedio de partícula se incrementa continuamente durante el periodo de alimentación continua y su crecimiento prácticamente se detiene al terminar el periodo de alimentación en semicontinuo.

Analizando los resultados de la polimerización, se decidió llevar a cabo las reacciones de la etapa I con el mismo contenido de polímero que las reacciones porque el contenido de 11 % de polímero en la etapa I es adecuado para que al final de las polimerizaciones en tres etapas, en las que $W_{M,III}/W_{M,I} = 70/30$, el contenido total de polímero no sea mayor que 33 %. Contenidos más altos podrían conducir a coagulación de partículas y problemas de viscosidad, ya que el número de partículas obtenido en las reacciones es muy alto ($\sim 1.5 \times 10^{15}$ partículas/g de látex). En el Anexo 5 se muestran resultados importantes de otra formulación en la que se hizo la polimerización de VAc.

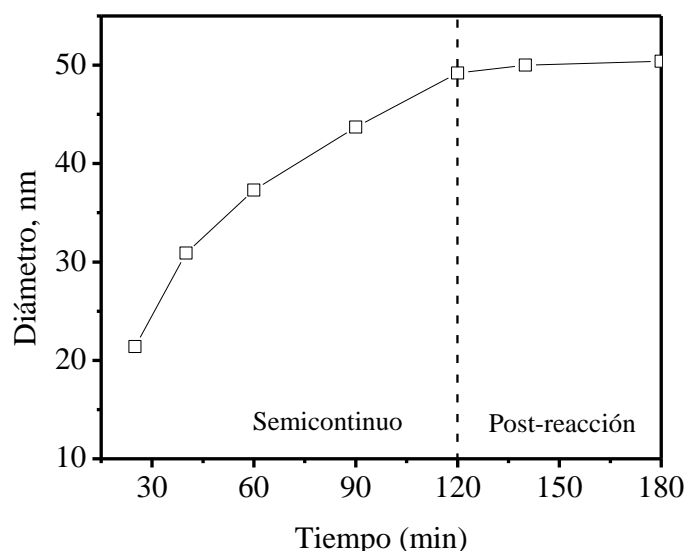


Figura 4.6. Diámetro promedio de partículas determinado por dispersión de luz de la polimerización de VAc. Temperatura de reacción: 60 °C, contenido de polímero: 11 %.

4.4. Pruebas de estabilidad coloidal usando diversos surfactantes no iónicos.

Se hicieron pruebas de estabilidad coloidal en partículas de látex de PBA libre de surfactante porque se ha encontrado que cuando se polimeriza BA en presencia de PVAc, hay una tendencia a la coagulación de partículas [31]. Se probaron surfactantes no iónicos como Tween 20, Triton X-100 y Tergitol NP 9. Las pruebas se realizaron calentando muestras de látex de PBA libre de surfactante con diversas cantidades de los surfactantes antes mencionados a 80 °C y se determinó tamaño de partícula a diversos tiempos. En la Tabla 4.1 se muestra la evolución del tamaño de partícula. En los Anexos 6 y 7 se describen los detalles experimentales del procedimiento.

Tabla 4.1. Evolución del tamaño de partícula con el tiempo de calentamiento de la mezcla de látex de PBA y surfactante no iónico a 80 °C. El tamaño promedio inicial fue 125 nm determinado por dispersión de luz.

Tween 20	D _z (nm)			
	Una hora	Dos horas	Ocho horas	Dieciséis horas
f(s)				
0.33	125.8	130.8	124.9	140.3
0.66	126.0	128.6	128.5	145.9
1.0	126.1	127.8	128.0	139.8
Triton X-100				

0.33	132.5	125.7	123.7	158.2
0.66	126.5	128.4	124.1	155.5
1.0	127.9	129.8	124.9	152.8
Tergitol NP 9				
0.33	127.2	125.1	123.4	132.5
0.66	125.7	127.2	126.1	137.8
1.0	124.5	128.4	127.5	153.1

De los resultados de la Tabla 4.1 se observa que el tamaño de partícula hasta ocho horas de calentamiento no cambia, pero después de dieciséis horas de calentamiento se observa un cambio importante en el tamaño de partícula; sin embargo, en este caso el peso inicial del látex de PBA se redujo aproximadamente 90 % ya que la mayor parte del agua del látex se evaporó. También se observa que el cambio en el tamaño de partícula cambia con respecto al tipo de surfactante utilizado, siendo el Tergitol NP 9 con el que se registró el menor cambio. Por esta razón, utilizamos el Tergitol NP 9 para hacer las polimerizaciones y disminuir la coagulación de partículas.

4.5. Polimerización en tres etapas: Efecto de la adición de surfactante en la coagulación de partículas en la etapa III.

Se estudió el efecto de la adición de diversos surfactantes no polimerizables al inicio de la etapa III sobre la coagulación de partículas durante la adición continua de BA en la etapa III. La metodología de las reacciones fue la misma que la correspondiente a la polimerización No. 1 de las Tablas 3.1 y 2, excepto que no se agregó Hitenol BC 10. La Figura 4.7 muestra la conversión instantánea de polimerizaciones, se analizaron tres casos diferentes: (1) no se agregó surfactante en etapas posteriores a la I; (2) se agregó SDS al inicio de la etapa III; (3) se agregó Tergitol NP 9. En la Figura 4.7 se observa que se obtienen conversiones altas (cerca de 100 %) y que al inicio de la alimentación de monómero en la etapa III hay una caída en la conversión instantánea. Esta disminución en la conversión instantánea se explica porque cuando se inicia la adición de monómero, el monómero se acumula en el sistema de polimerización y es un fenómeno que ocurre comúnmente en las polimerizaciones sembradas con alimentación continua de monómero, sin embargo, la conversión se recupera hasta que la concentración de monómero en las partículas alcanza el equilibrio [107].

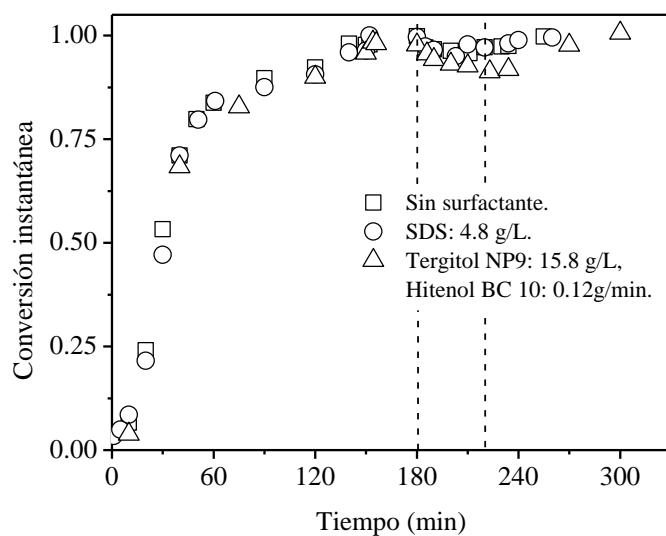


Figura 4.7. Conversión instantánea de polimerizaciones en tres etapas de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA) a 60° C, agregando diferentes surfactantes en la etapa III.

La Figura 4.8 muestra que el tipo de surfactante agregado en la etapa III afecta notablemente el diámetro de partícula.

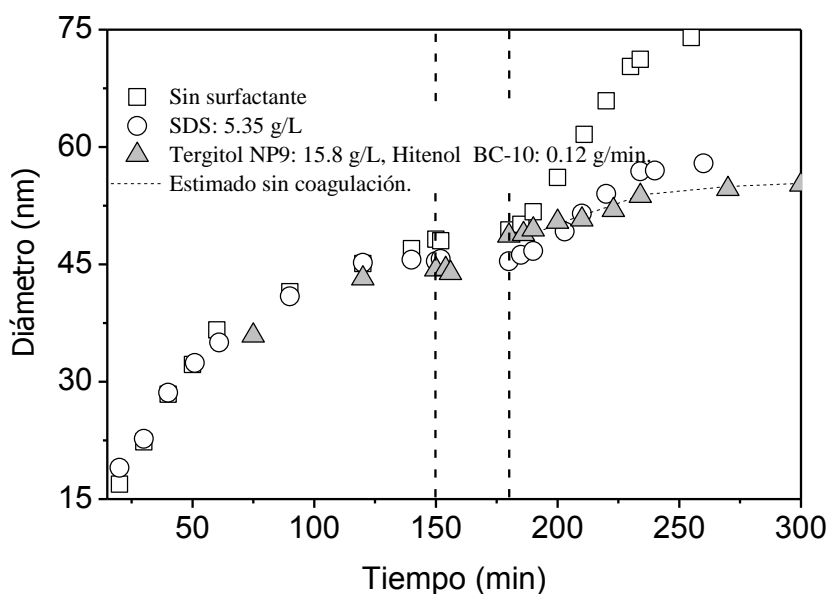


Figura 4.8. Diámetro promedio correspondiente a polimerizaciones en tres etapas de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA) a 60 °C en las cuales se adicionó surfactante extra al inicio de la etapa III.

En las polimerizaciones sin surfactante adicional y con SDS, el diámetro promedio de partícula se incrementa con respecto al diámetro estimado (calculado con E4-8 del

Anexo 4) en ausencia de coagulación y de formación de nuevas partículas. El tamaño de partícula más grande se obtuvo cuando no se agregó surfactante al inicio de la etapa III.

Cuando se agregó SDS, aunque el tamaño de partícula se redujo, aún es más grande que el estimado. Caso contrario, cuando se agregó Tergitol NP 9 se observa que los diámetros son semejantes a los estimados.

Por otro lado, la Figura 4.8 muestra que en los casos en los que el diámetro de partícula fue mayor que el estimado, N_p disminuyó continuamente a causa de la coagulación. Sin embargo, cuando se agregó Tergitol NP 9, N_p se mantuvo relativamente constante durante la evolución de la polimerización en la etapa III, indicando que el Tergitol NP 9 permite incrementar el contenido de polímero en las polimerizaciones de BA sin que la coagulación de partículas sea importante.

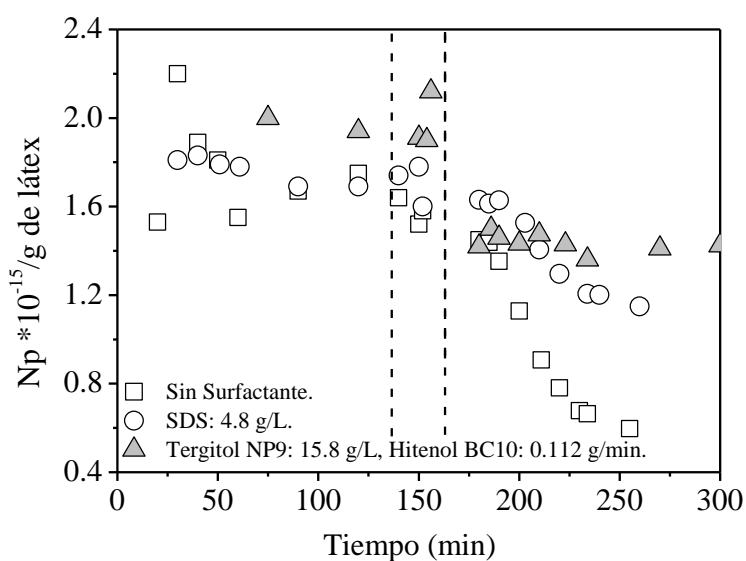


Figura 4.9. N_p correspondiente a polimerizaciones preliminares en tres etapas de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA) a 60 °C en las cuales se adicionó surfactante extra al inicio de la etapa III.

4.6. Resultados cinéticos de las polimerizaciones del diseño experimental.

Etapa I.

En la Figura 4.10 se muestra la conversión instantánea de las polimerizaciones del diseño de experimentos de la Tabla 3.2, se observa que la conversión al final de cada

una de las etapas fue alta (mayor a 95 %). En esta etapa, la única variable que se manipuló fue $[AMA]_I$.

En las polimerizaciones 1, 2, 3 y 4, cuyos niveles de la variable $[AMA]_I$ fueron 1, 0, -1 y 0 respectivamente, el comportamiento de la conversión al inicio de la polimerización es más alto comparado con el de las polimerizaciones 5, 6, 7, 8, 9 y 10, cuyos niveles fueron -1, -1, 1, 1, 1 y -1 respectivamente.

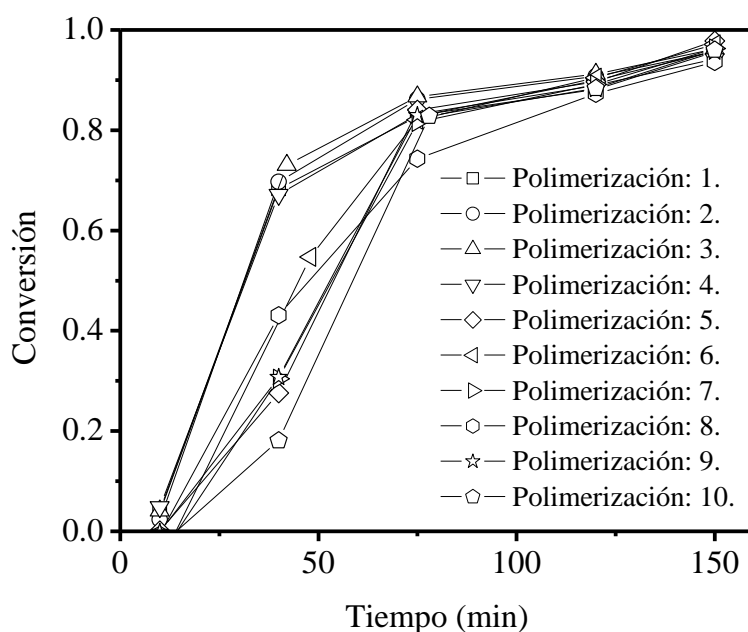


Figura 4.10. Conversión instantánea, determinada con la ecuación 3.4, de la etapa I de las polimerizaciones del diseño experimental.

Sin embargo ninguno de los dos comportamientos se asocia con un nivel particular de la variable $[AMA]_I$. De acuerdo con la Figura 4.10, es complicado distinguir tendencias causadas por el cambio en la variable, para confirmar si existe una relación entre la variable y la respuesta (conversión), se realizaron análisis de varianza a 10 y 75 minutos de reacción y se encontró, con una confianza del 95 %, que los valores promedio de conversión correspondientes a los diferentes niveles de la variable $[AMA]_I$, no son significativamente diferentes. Por lo tanto se concluye que los cambios observados en la conversión de la etapa I se deben principalmente a variaciones experimentales.

Adicionalmente, para determinar el grado de entrecruzamiento, se llevaron a cabo extracciones, con acetona, de la fracción soluble del polímero obtenido de la etapa I, sin

embargo, no hubo evidencia de entrecruzamiento porque la retención de fracción insoluble no fue detectable. Quizá las bajas concentraciones de agente de entrecruzamiento, AMA, (0.09, 0.13 y 0.27 %) elegidas como magnitudes de la variable $[AMA]_I$ no fueron suficientes para lograr un entrecruzamiento apreciable.

Por otra parte, las Figuras 4.11a y b muestran que los comportamientos del diámetro y el número de partículas son similares a los de la conversión. El diámetro de las primeras cuatro polimerizaciones es más alto que el de las restantes y sus correspondientes N_p son los más bajos.

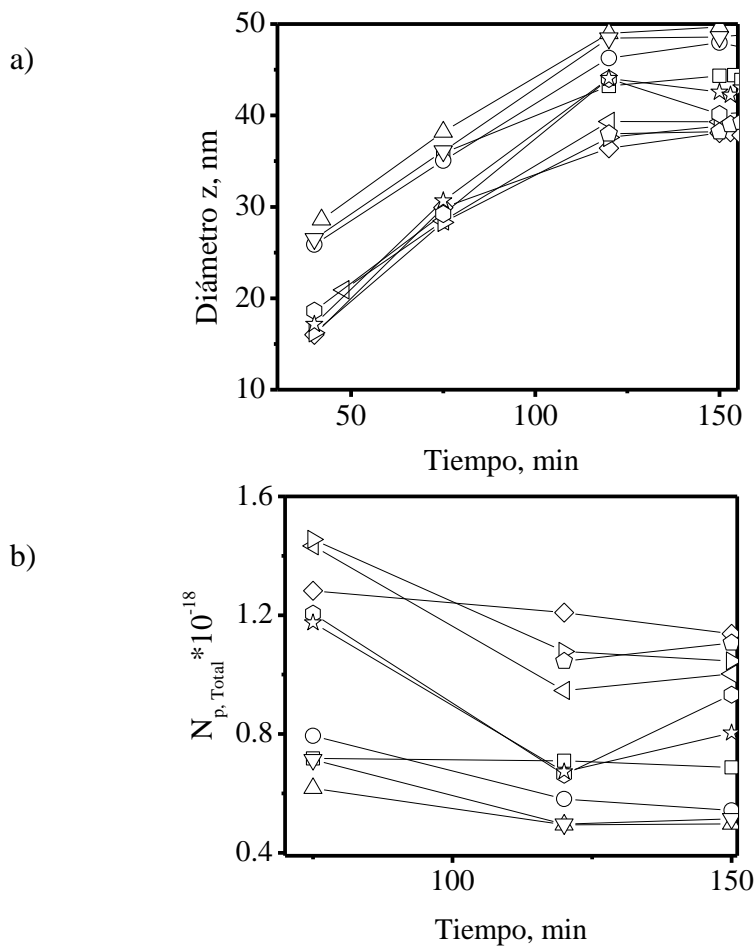


Figura 4.11. a) Diámetro promedio; b) número de partículas de las polimerizaciones de la etapa I del diseño de experimentos. (\square) Polimerización 1; (\circ) 2; (\triangle) 3; (∇) 4; (\diamond) 5; (\triangleleft) 6; (\triangleright) 7; (\odot) 8; (\star) 9 y (\oplus) 10.

Al igual que en el caso de la conversión, la variación del diámetro y del número de partícula tampoco parece ser explicada por la variación de $[AMA]_I$.

Etapa II.

En la Figura 4.12 se muestra la conversión instantánea (determinada con la ecuación 3.4) de la mezcla VAc + BA (50/50 mol/mol) que toma en cuenta sólo el peso de la mezcla alimentada y el polímero formado en la etapa II.

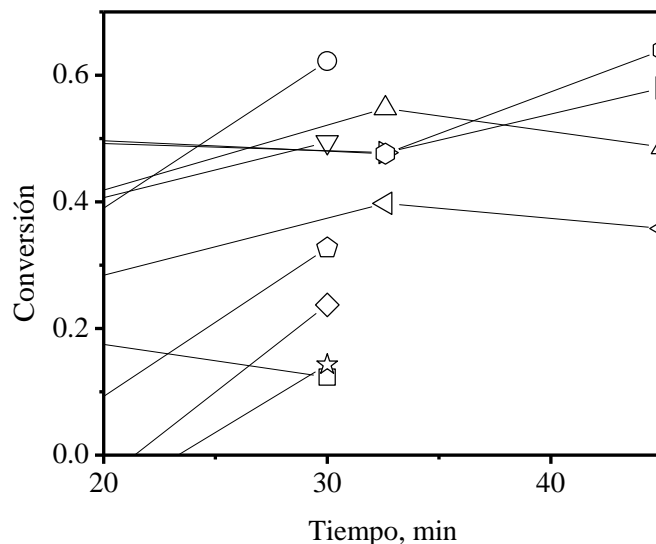


Figura 4.12. Conversión instantánea de las polimerizaciones de la etapa II, determinada con la ecuación 3.4: (□) Polimerización 1; (○) 2; (△) 3; (▽) 4; (◇) 5; (◁) 6; (▷) 7; (◊) 8; (☆) 9 y (◊) 10.

En general, tal como se puede ver en esta figura, las conversiones de la mezcla VAc + BA fueron bajas para todas las polimerizaciones. Quizá la que causó la baja conversión fue porque la velocidad con la cual se alimentó la mezcla VAc + BA fue muy lenta (0.16 g/min) y consecuentemente la concentración de monómero en los sitios de reacción fue baja.

En la Tabla 4.2 se compara la conversión con los niveles de la variable $[t_{Mez}]_{II}$ y con la cantidad de polímero formado.

De la Figura 4.21 y de la Tabla 4.2 se observa que a 30 minutos las polimerizaciones 1, 5, 9 y 10 tienen las conversiones más bajas (entre 0.15 y 0.30), los niveles de la variable $[t_{Mez}]_{II}$ de estas polimerizaciones es -1. Este nivel indica que fueron aquellas polimerizaciones en las que la cantidad de VAc + BA alimentada fue la más baja. Lo anterior explica de manera lógica porqué la cantidad de polímero formado (entre 0.12 y 0.34 g), en estas polimerizaciones, fue la más baja. La conversión más alta se observó

en aquellas en las que el nivel de la variable $[t_{Mez}]_I$ fue 0 y 1, sin embargo, la cantidad de polímero formado (entre 1.79 y 3.24 g) fue más grande en aquellas en las que el nivel fue 1 (polimerizaciones 3, 6, 7 y 8) que en aquellas en las cuales el nivel fue 0 (entre 1.44 y 1.73 g, polimerizaciones 2 y 4).

Tabla 4.2. Comparación de la conversión instantánea y de la cantidad de polímero formado, en la etapa II, con los niveles de la variable $[t_{Mez}]_{II}$.

Polimerización	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nivel de $[t_{Mez}]_{II}$	-1	0	1	0	-1	1	1	1	-1	-1
Conversión	0.12	0.62	0.49	0.49	0.24	0.36	0.58	0.64	0.14	0.32
Polímero formado (g)	0.12	1.73	2.47	1.44	0.23	1.79	2.93	3.24	0.14	0.34
ΔD_z	-0.45	-0.84	1.12	0.33	-0.25	1.04	0.85	1.21	0.47	1.05

En la Figura 4.13a y b se muestra el diámetro promedio y el número de partículas de la etapa II respectivamente. En la Figura 4.13a se observa que al comenzar la etapa II (fin de la etapa I) hay una variación en el diámetro de partícula cercana a 10 nm. Sin embargo se vio, en la etapa I, que esta variación no está correlacionada con $[AMA]_I$ y por lo tanto el cambio observado se le atribuyó al error experimental.

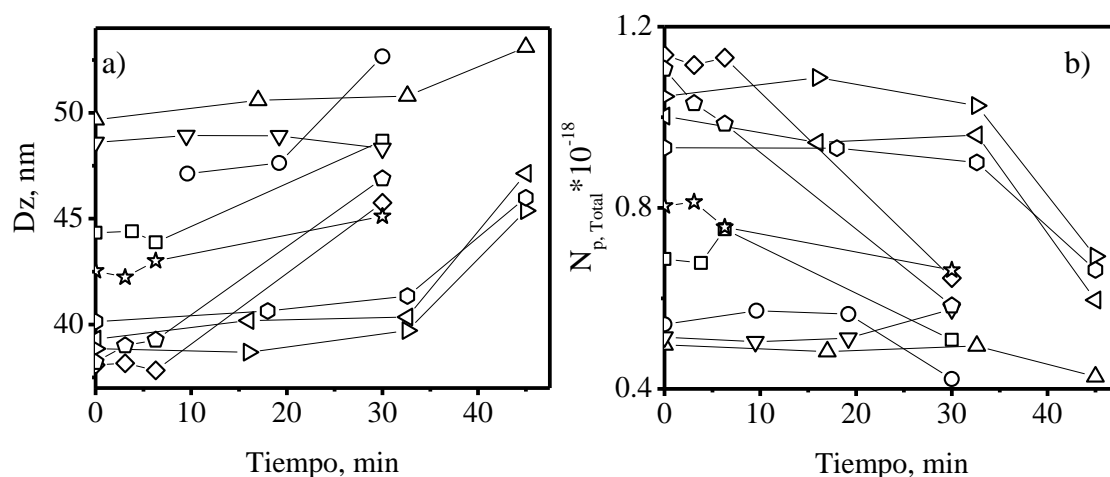


Figura 4.13. a) Diámetro promedio; b) número de partículas de las polimerizaciones de la etapa II del diseño de experimentos. (\square) Polimerización 1; (\circ) 2; (\triangle) 3; (∇) 4; (\diamond) 5; (\triangleleft) 6; (\triangleright) 7; (\diamondsuit) 8; (\star) 9 y (\heartsuit) 10.

En la etapa II, no parece que la variable $[t_{Mez}]_{II}$ tenga influencia alguna sobre la evolución del diámetro y N_p . Las polimerizaciones 1, 2, 3 y 4 poseen los diámetros más

grandes y N_p más bajos pero sus respectivos niveles en la variable $[t_{Mez}]_{II}$ son diferentes. Adicionalmente, en cada una de las polimerizaciones, apenas se percibe que el diámetro se incrementa y que N_p se mantiene relativamente constante durante la adición de VAc + BA (antes de observar el cambio abrupto en las curvas). El cambio abrupto que se observa en el diámetro y en N_p de todas las polimerizaciones sucede entre el final de la adición continua de VAc + BA y el fin de la etapa II, este cambio coincide con la adición del surfactante no iónico Tergitol NP 9, utilizado con la intención de ayudar a estabilizar las partículas de la coagulación observada en la etapa III. En la Tabla 4.2 ΔD_z es el incremento de tamaño correspondiente al fin y al inicio de la alimentación de VA + BA.

En general, se observa que para aquellas reacciones en las que el nivel de la variable $[t_{Mez}]_I$ fue 1, ΔD_z es alrededor de 1 nm y que para aquellas en las cuales el nivel fue -1, inclusive, ΔD_z es negativo. El valor negativo puede ser que no tenga sentido físico y por lo tanto se le atribuirá al error experimental de la medición de tamaño de partícula, sin embargo, este hecho se puede tomar como indicio de que el dispersor de luz no detectó un incremento en el tamaño promedio de partícula con la alimentación de monómero. Por otra parte el incremento de 1 nm observado, para el nivel 1, es congruente con los cálculos que se hicieron para el incremento de tamaño de las partículas por la alimentación de VAc + BA. En conclusión, la variable $[t_{Mez}]_I$ afecta el incremento de tamaño de las partículas, pero el efecto sólo es claro en aquellos casos en los que el nivel de la variable fue 1, donde el incremento de tamaño fue suficiente como para ser detectado por el equipo de medición de tamaño de partícula.

Etapa III.

Las variables $[AMA]_I$ y $[t_{Mez}]_{II}$ no tienen influencia en los resultados cinéticos de esta etapa porque la polimerización de etapas anteriores (en las cuales se manipularon dichas variables) fue llevada a conversión máxima. Las variables que podrían influir en la conversión, el diámetro y N_p son $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ y $[f_{BC 10}]_{III}$.

En la Figura 4.14 se muestra la conversión de las polimerizaciones en las cuales el nivel de la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue -1 (polimerizaciones 1, 3, 7 y 10, cuya magnitud fue 30/70 peso/peso). De esta manera, se podrá discernir si las variaciones observadas en la

variable respuesta son atribuibles a la variable $[f_{BC10}]_{III}$ o al error experimental. De acuerdo con la Figura 4.14, no se distingue si los cambios observados en la conversión están asociados a un nivel en particular de la variable $[f_{BC10}]_{III}$.

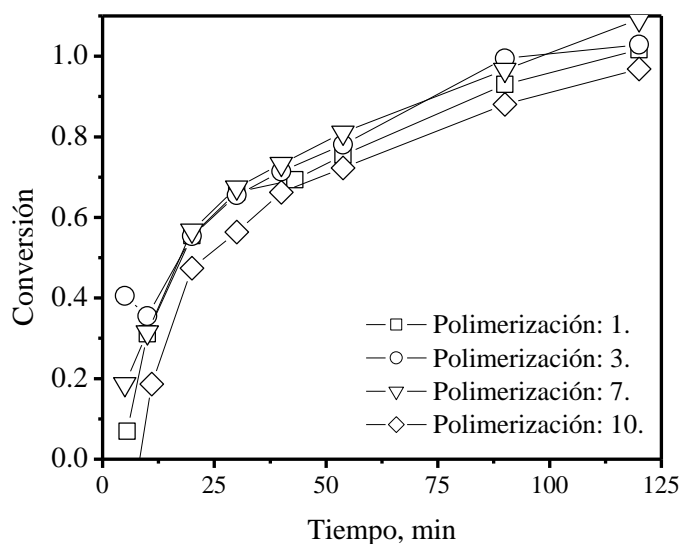


Figura 4.14. Conversión instantánea de las polimerizaciones de la etapa III, en las que el nivel de la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue -1 y su magnitud fue 30/70.

En la Figura 4.14a y b se muestra el diámetro promedio y el número de partículas de la etapa III respectivamente. De acuerdo con la Figura 4.14a, los cambios que se observan en el diámetro promedio de partícula, al igual que para la conversión, no parecen estar asociados a algún nivel de la variable $[f_{BC10}]_{III}$. De hecho, aunque los diámetros de partícula de las polimerizaciones 1 y 3 fueron los más grandes observados y sus correspondientes niveles en la variable coinciden en 1, sus tamaños de partícula difieren entre sí cerca de 10 nm. Algo similar sucede con las polimerizaciones 7 y 10, en las cuales el nivel de la variable $[f_{BC10}]_{III}$ es -1. Por otra parte, se observa que el tamaño de partícula se incrementa continuamente con el tiempo de polimerización y concuerda con el que se estimó con la ecuación E4.8 del Anexo 4 (línea discontinua) en ausencia de coagulación y de formación de nuevas partículas. Esta concordancia permite inferir que no hubo coagulación de partículas coadyuvando para que el diámetro promedio permaneciera menor de 100 nm. Por otra parte, la Figura 4.15b confirma que no hubo

coagulación de partículas ya que no se observa disminución de N_p conforme evoluciona la polimerización.

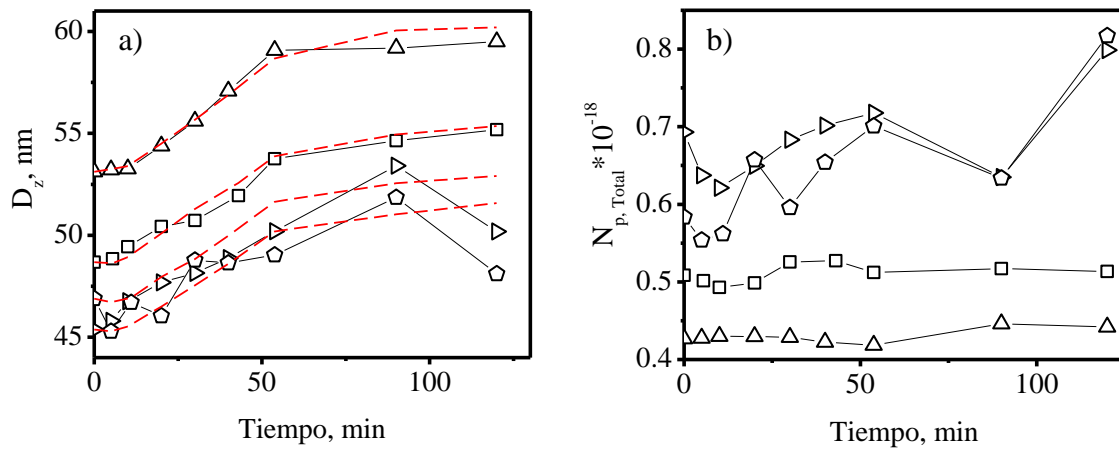


Figura 4.15. a) Diámetro promedio; b) número de partículas de las polimerizaciones de la etapa II del diseño de experimentos. (\square) Polimerización 1; (\triangle) 3; (\triangleright) 7; y (\circ) 10.

El nivel de la variable $[f_{BC10}]_{III}$ de las polimerizaciones 7 y 10 es -1 (correspondiente a una magnitud de la variable de 0.048 g/min de Hitenol BC 10) y para las polimerizaciones 1 y 3 es 1 (correspondiente a una magnitud de la variable de 0.112 g/min de Hitenol BC 10). No se esperaría que el comportamiento de N_p entre 1 y 3 y entre 7 y 10 fueran diferentes porque comparten la misma magnitud de la variable $[f_{BC10}]_{III}$. Sin embargo, si se compara N_p de 1 y 3 con 7 y 10 se observa que en 1 y 3 N_p se mantiene prácticamente constante, mientras que en 7 y 10 se incrementa indicando que hubo generación de nuevas partículas.

4.7. Área de polímero cubierta por el surfactante.

El área de polímero cubierta por el surfactante, $f(s)$, experimental de la etapa III se comparó con la calculada con la ecuación E4.11 (Anexo 4) y los parámetros de la Tabla 4.3.

En el desarrollo de la ecuación E4.11 se supuso que la polimerización se lleva a cabo sobre la superficie de las partículas y, en consecuencia, que las partículas están cubiertas por PBA. Por lo tanto, en las simulaciones el valor de α_s para el SDS sobre una superficie de PBA se tomó como el reportado por Vijayendran y col. [108].

Tabla 4.3. Parámetros utilizados en la ecuación 3.11 para las simulaciones de $f(s)$.

Parámetro	Descripción	Magnitud
$a_{s, SDS}$	Área ocupada por molécula de SDS sobre partículas de PBA a saturación [108].	0.62 nm ² /molécula
$a_{s, Terg}$	Área ocupada por molécula de surfactante Tergitol NP9 sobre partículas de PBA a saturación a 60 °C, determinada experimentalmente.*	0.33 nm ² /molécula
$a_{s, Hit}$	Área ocupada por molécula de Hitenol BC 10 sobre partículas de PVAc a saturación a 60 °C, determinada.*	0.42 nm ² /molécula
[SDS]	Peso de SDS en mol utilizado en la formulación al inicio de la etapa I.	0.0032 mol
[Terg]	Peso de Tergitol NP9 en mol adicionado en la etapa II.	0.0045 mol
$N_{p,II}$	Número de partículas obtenido al final de la segunda etapa de polimerización.	6.0E+17 Partículas
N_A	Número de Avogadro.	6.02E+23 moléculas/mol
ρ_{PBA}	Densidad del PBA a 60 °C.	1.06 g/cm ³
F_m	Velocidad de alimentación de BA en mol/min.	0.0026 mol/min
F_s	Velocidad de alimentación del surfactante reactivo.	<i>Variable según la formulación</i>
r_{II}	Radio promedio de las partículas al terminar la etapa II de polimerización.	24.34 nm

Aunque esta suposición está sujeta a discusión, no obstante, las condiciones de la polimerización, tales como la alimentación de BA en condiciones escasas de monómero y la copolimerización con el Hitenol BC 10, puede respaldar la validez de esta suposición. En alimentación en condiciones escasas de monómero la concentración del monómero en las partículas es baja, la viscosidad en el interior de las partículas es alta y la movilidad de las cadenas de polímero se reduce favoreciendo que la polimerización se lleve a cabo en la superficie de las partículas. [49]

Las Figuras 4.15 y 16 muestran los resultados de las simulaciones de $f(s)$ para los casos en los cuales las relaciones fueron 30/70 y 70/30 respectivamente.

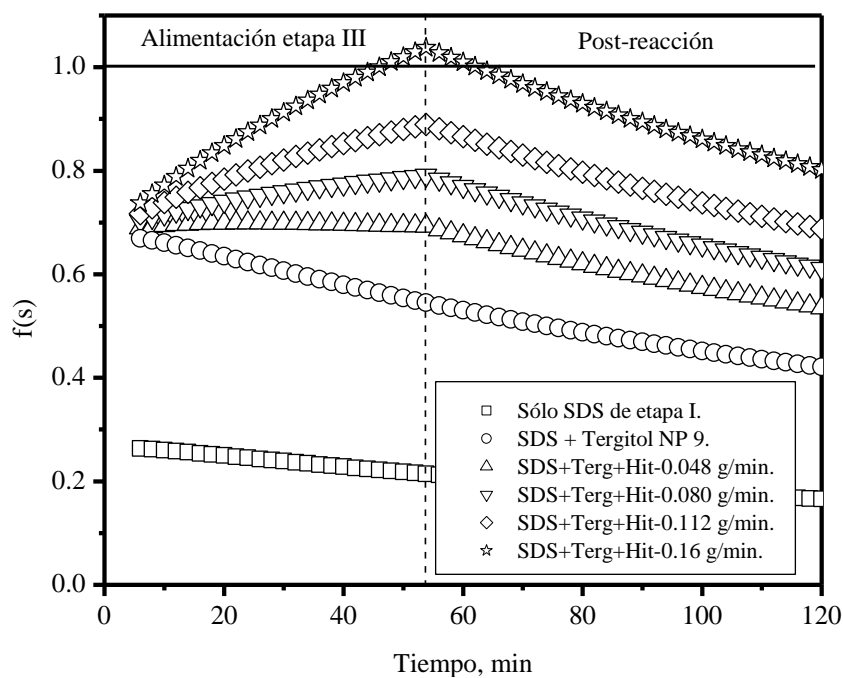


Figura 4.16. Simulaciones de $f(s)$ sin y con alimentación de Hitenol BC 10, en la etapa III de una polimerización en heterofase en tres etapas con una relación de BA alimentado en la etapa III/VAc alimentado en la etapa I de 30/70.

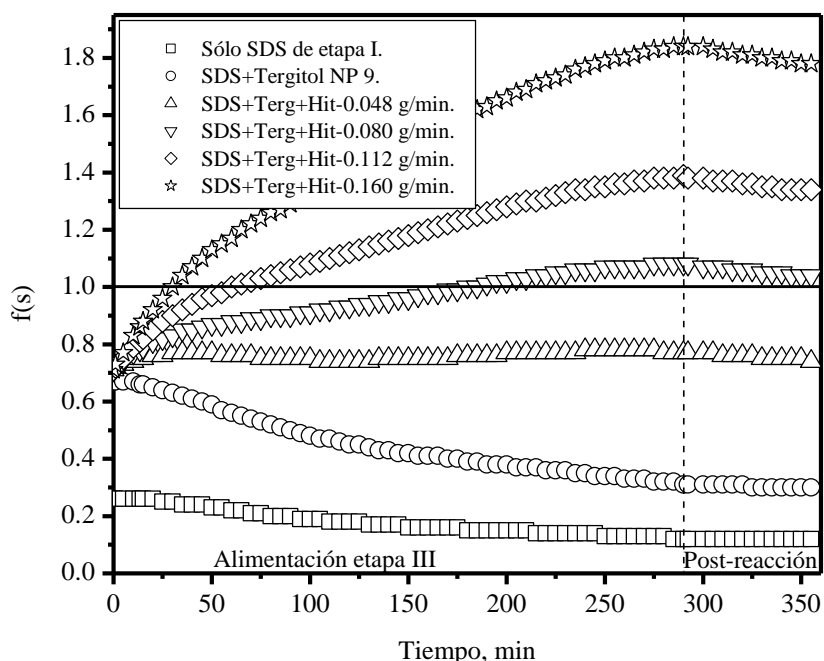


Figura 4.17. Simulaciones de $f(s)$ sin y con alimentación del surfactante polimerizable Hitenol BC 10, en la etapa III, de una polimerización en heterofase en tres etapas con una relación de BA alimentado en la etapa III/VAc alimentado en la etapa I de 70/30.

Las curvas correspondientes a los símbolos en forma de círculo corresponden a las simulaciones de $f(s)$ cuando se agrega, además del SDS en la formulación de la etapa I, Tergitol NP 9 (0.009 mol, 5.7 g) al final de la etapa II.

Las curvas de triángulo, triángulo invertido, rombo y estrella corresponden a las simulaciones de $f(s)$ cuando se agrega (además del SDS de la etapa I, Tergitol NP 9 (0.009 mol, 5.7 g) en la etapa II) Hitenol BC 10 en la etapa III a 0.048, 0.080, 0.112 y 0.160 g/min respectivamente.

En ambas figuras se observa que cuando no se agrega Hitenol BC 10 (cuadros y círculos), $f(s)$ comienza a caer gradualmente desde el inicio de la etapa III. Esto se debe a que la concentración de surfactante se mantiene constante mientras que el área interfacial de las partículas crece por el incremento de tamaño de las partículas durante la polimerización. En el caso en el cual no se agrega Tergitol NP 9 ni Hitenol BC 10 (las partículas se estabilizan con el SDS agregado en la etapa I), $f(s)$ tiene un valor bajo (~ 0.17), esto explica porque en la polimerización A de la Figura 4.9, cuyo contenido de polímero fue 15 %, la coagulación de partículas es alta (N_p disminuyó ~ 60 % durante la etapa III). Para evitar la coagulación se agregó Tergitol NP 9 calculado para incrementar $f(s)$ desde 0.17 hasta 0.66 y así mejorar la estabilidad coloidal de las partículas (Tabla 4.1).

Cuando se alimenta Hitenol BC 10 a una velocidad de 0.048 g/min, $f(s)$ se mantiene aproximadamente constante, esto se debe a que esta velocidad de adición de surfactante, es suficiente para compensar el incremento de área superficial de polímero, este incremento a su vez, se debe al incremento en el tamaño de las partículas por la polimerización de BA. Velocidades de alimentación de Hitenol BC 10 mayores incrementan continuamente $f(s)$ hasta que eventualmente llega a ser mayor que uno.

Cuando $f(s)$ alcanza la unidad, las partículas se encuentran completamente cubiertas por el surfactante y cualquier alimentación posterior causará la formación de micelas en la fase acuosa, lo que podría aumentar la probabilidad de nucleación secundaria de partículas y que el BA alimentado continuamente forme nuevas partículas al mismo tiempo que el crecimiento de las existentes disminuye. Este resultado es importante

para el control de la distribución de tamaños de partícula no solo en polimerizaciones en microemulsión sino también en miniemulsión y emulsión.

En el desarrollo de la ecuación E4.11 se supuso que todo el surfactante adicionado al sistema se encuentra en la interfase fase acuosa – partículas y se consideró que α_s de los surfactantes es aditiva, no obstante, tal suposición no es correcta ya que la presencia de varios surfactantes puede cambiar sus respectivas áreas específicas y para considerar este efecto habría que determinar α_s global para la mezcla de surfactantes. Aun así, si se desea evitar saturar la fase acuosa con surfactante y evitar formar micelas, por errores posibles de tal suposición se puede alimentar surfactante al sistema de manera que $f(s)$ esté suficientemente alejada de la unidad con $f(s) > 1$.

El análisis conjunto de $f(s)$ experimental y estimado permite saber, por un lado, si la cantidad de surfactante agregada causa formación de micelas en la fase acuosa y, adicionalmente, si las simulaciones se llevan a cabo con N_p constante, es posible discutir si hubo coagulación o nucleación secundaria de partículas.

Las Figuras 4.18 a 4.20, muestran las comparaciones de $f(s)$ experimental y estimado de las reacciones para las cuales: la variable $[W_{M, III}/W_{M, I}]$ tuvo un valor de 30/70 (Figura 4.17); 50/50 (Figura 4.18); y 70/30 (Figura 4.19). En estas Figuras, la línea discontinua marca el final de alimentación de BA y de Hitenol BC 10.

En la Figura 4.18, los niveles de la variable $[f_{BC10}]_{III}$ tuvieron un valor de -1 (0.048 g/min) para Corrida 7 y 10 y de +1 (0.112 g/min) para Corrida 1 y 3. En la Figura 4.19, el nivel de la variable $[f_{BC10}]_{III}$ fue 0 (0.080 g/min) para las dos reacciones (Corrida 2 y 4) y en la Figura 4.20, los niveles de la misma variable tuvieron un valor de -1 para las reacciones Corrida 6 y 9 y de +1 para Corrida 5 y 10.

Para las reacciones en las cuales $f(s)$ no fue mayor que uno en ningún momento de la polimerización de la etapa III, se observó buena concordancia entre $f(s)$ experimental y estimado.

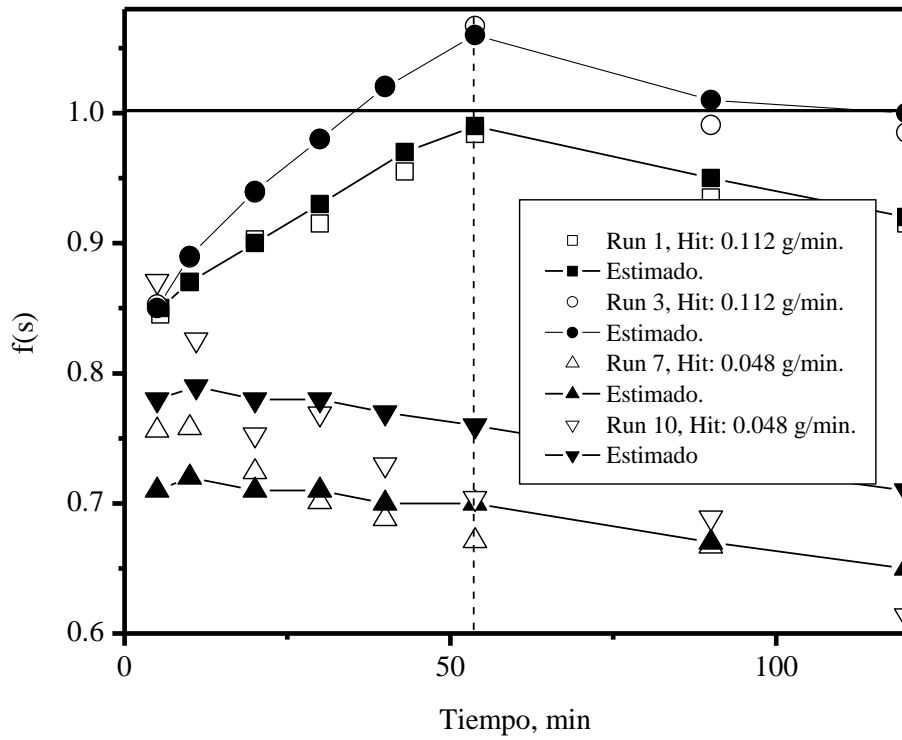


Figura 4.18. $f(s)$ experimental y estimado para los casos en los cuales $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 30/70.

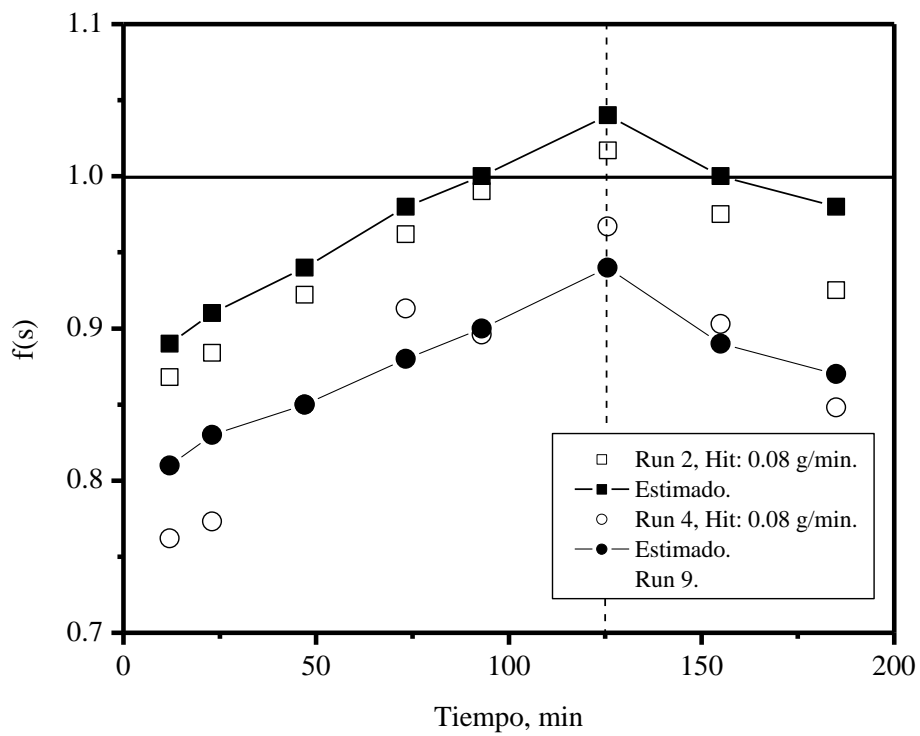


Figura 4.19. $f(s)$ experimental y estimado para los casos en los cuales $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 50/50.

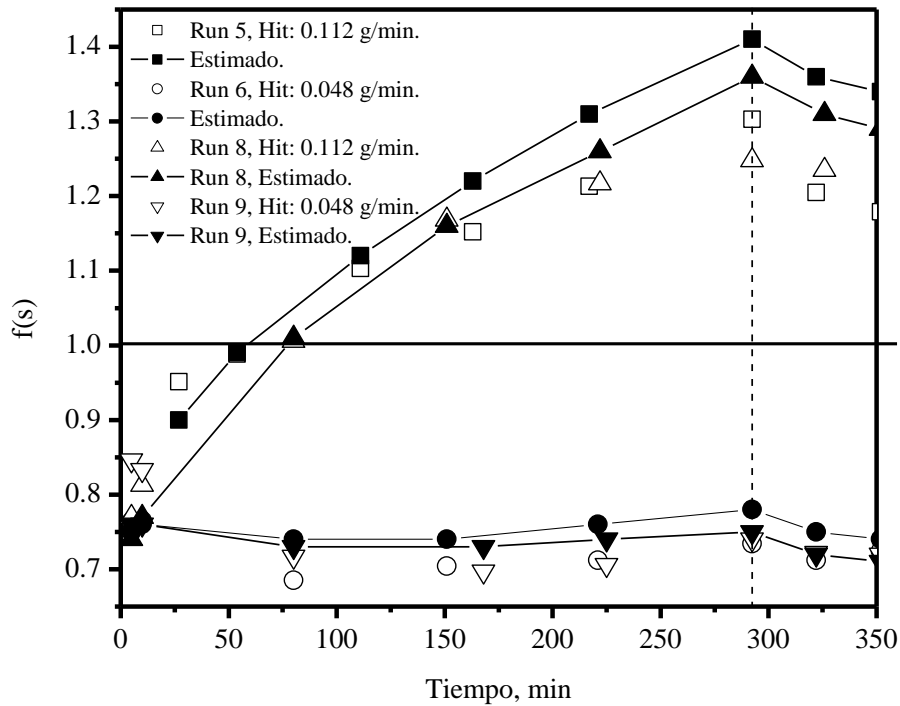


Figura 4.20. $f(s)$ experimental y estimado para los casos en los cuales $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 70/30.

Para las reacciones en las cuales $f(s)$ se hizo mayor que uno (Corrida 5 y 8 de la Figura 4.20, en las cuales $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 70/30 y Corrida 2 de la Figura 4.19 en la cual $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 50/50), los valores experimentales de $f(s)$ comienzan a alejarse de manera continua de los estimados a partir de un tiempo cercano al momento en que $f(s)$ rebasa la unidad. La única manera en que se puede observar una variación entre los valores experimentales y estimados es que N_p no sea constante durante la polimerización, ya que para hacer las estimaciones, se utilizaron los mismos parámetros α , F_m , Γ_{II} , ρ_{BA} , F_s , $\alpha_{s,i}$ y $[S]_i$ que se utilizaron para determinar $f(s)$ experimental. La única excepción es que, en las estimaciones N_p se mantuvo constante y en los experimentales se utilizó N_p experimental.

Si se observa la ecuación E4.11, se encuentra que N_p es indirectamente proporcional a $f(s)$, esto significa que si durante la polimerización N_p disminuye por coagulación de partículas, $f(s)$ se incrementará y si N_p se incrementa por la generación de nuevas partículas por nucleación secundaria, $f(s)$ disminuirá. Así, las simulaciones de $f(s)$ con N_p constante pueden utilizarse como referencia para discernir si existe coagulación o nucleación secundaria de partículas. En todos los casos en los que $f(s)$ experimental y

estimados no concuerdan, $f(s)$ experimental es menor que el estimado, por lo tanto, esto puede ser tomado como evidencia de que hubo nucleación secundaria de partículas a causa del exceso de surfactante en el medio. Estos resultados complementan los resultados de la Figura 4.15b, en la cual se observa un incremento de N_p para aquellas reacciones en las que la alimentación continua de Hitenol BC 10 causó que $f(s)$ rebasara la unidad.

4.8. Resultados morfológicos.

Si el entrecruzamiento de las partículas individuales y dispersas en la fase acuosa toma lugar, se espera que las partículas incrementen su rigidez a medida que el tiempo de exposición a la radiación se incremente. De esta manera, durante el proceso de evaporación de la fase acuosa al formar películas con el látex irradiado, la tendencia a la coagulación de las partículas deberá disminuir con el tiempo de exposición. Por el contrario, si el entrecruzamiento con la radiación UV no toma lugar, se observarán grandes dominios (comparados con el tamaño de partícula de 50 – 60 nm determinado mediante dispersión de luz) de uno de los polímeros embebido en el otro, tal como se muestra en la Figura 4.20.

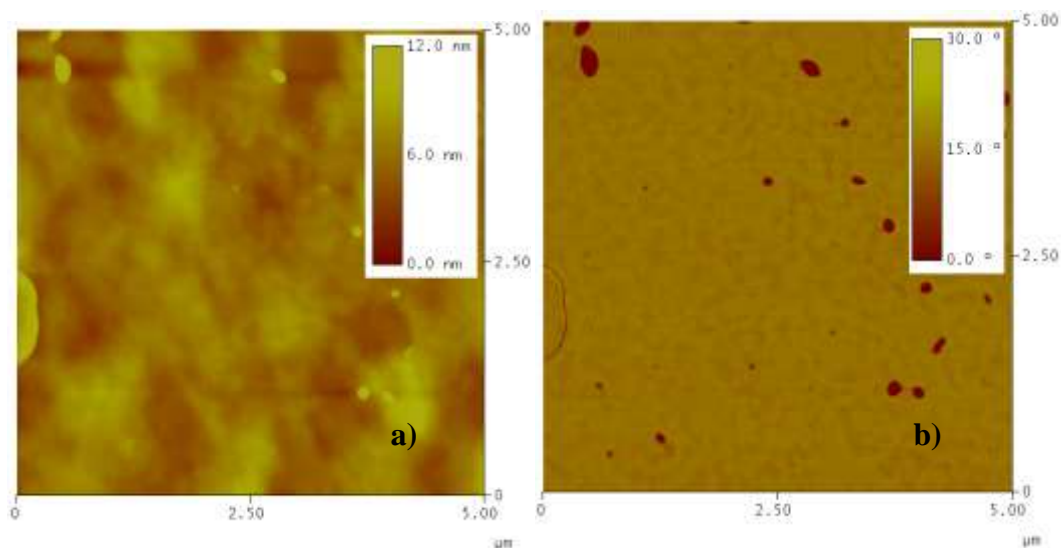


Figura 4.21. Imágenes de una película de látex de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA), obtenido de la polimerización 1 (con SDS adicional al inicio de la etapa III) de la Figura 4.7. a) en dos dimensiones y b) de fases.

En esta figura, 4.21a es una imagen topográfica en modo tapping y 4.21b es la correspondiente de fases que fueron obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica

de una película de látex de la corrida 1 sin irradiar (blanco, con SDS adicional al inicio de la etapa III, Figura 4.7).

La Figura 4.22 muestra imágenes de películas formadas con látex de la corrida 1 (con Tergitol NP 9 y Hitenol BC 10 adicional al inicio de la etapa III), expuestas a luz ultravioleta a diferentes tiempos de radiación: a) 5, b) 10, c) 20 d) 60 y e) 240 s.

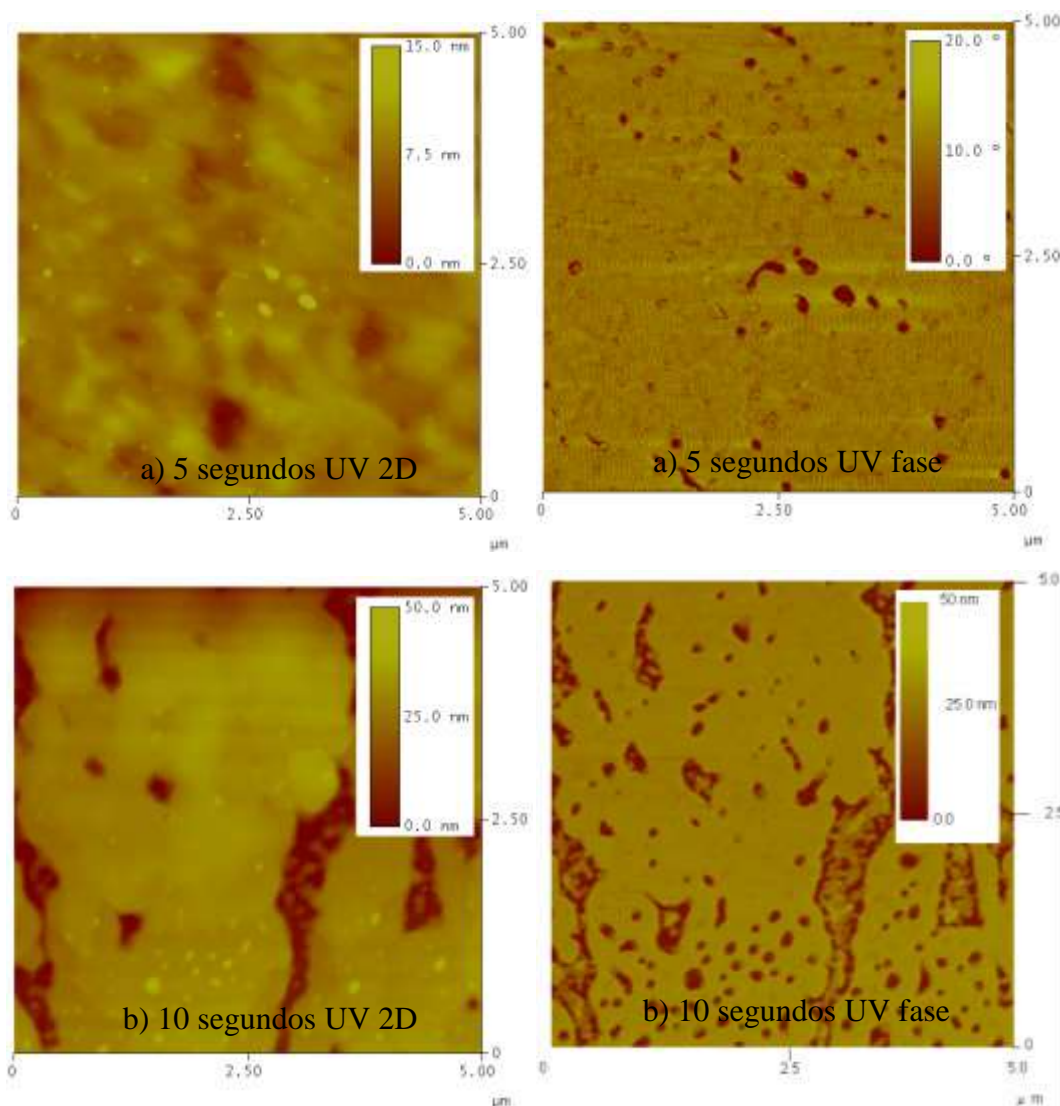


Figura 4.22a y b. Imágenes de las muestras de látex de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA), obtenido de la polimerización A, expuestas a la radiación UV a 110 miliwatts: a) 5 y b) 10 s.

Se presentan dos imágenes por cada tiempo, la primera, de izquierda a derecha, es una imagen topográfica y la segunda pertenece a una imagen de fases.

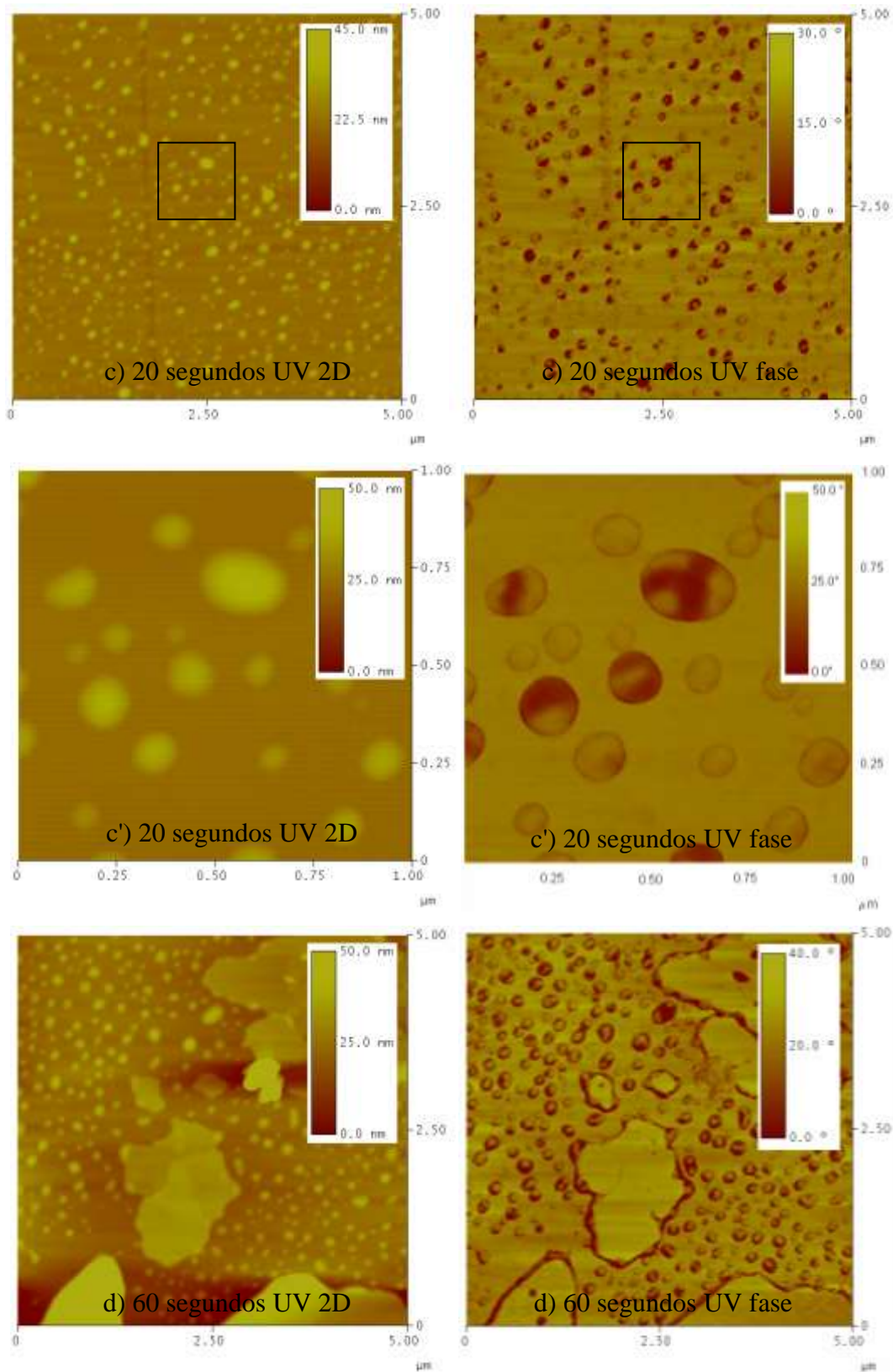


Figura 4.22c, c' (inserto ampliado del recuadro mostrado en 4.22c) y d. Imágenes de las muestras de látex de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA), expuestas a la radiación UV a 110 miliwatts: c) y c') corresponden a 20s y d) 60 s.

En las imágenes topográficas, las zonas oscuras representan zonas de bajo relieve de la topografía y las zonas claras representan zonas de alto relieve de la topografía. Las imágenes de fases son un mapeo de interacciones entre la punta del microscopio y la muestra, de tal manera, que las zonas oscuras, se pueden considerar como las zonas en las que las interacciones físicas (atracción y repulsión) entre la punta y la muestra son más fuertes que en las zonas claras.

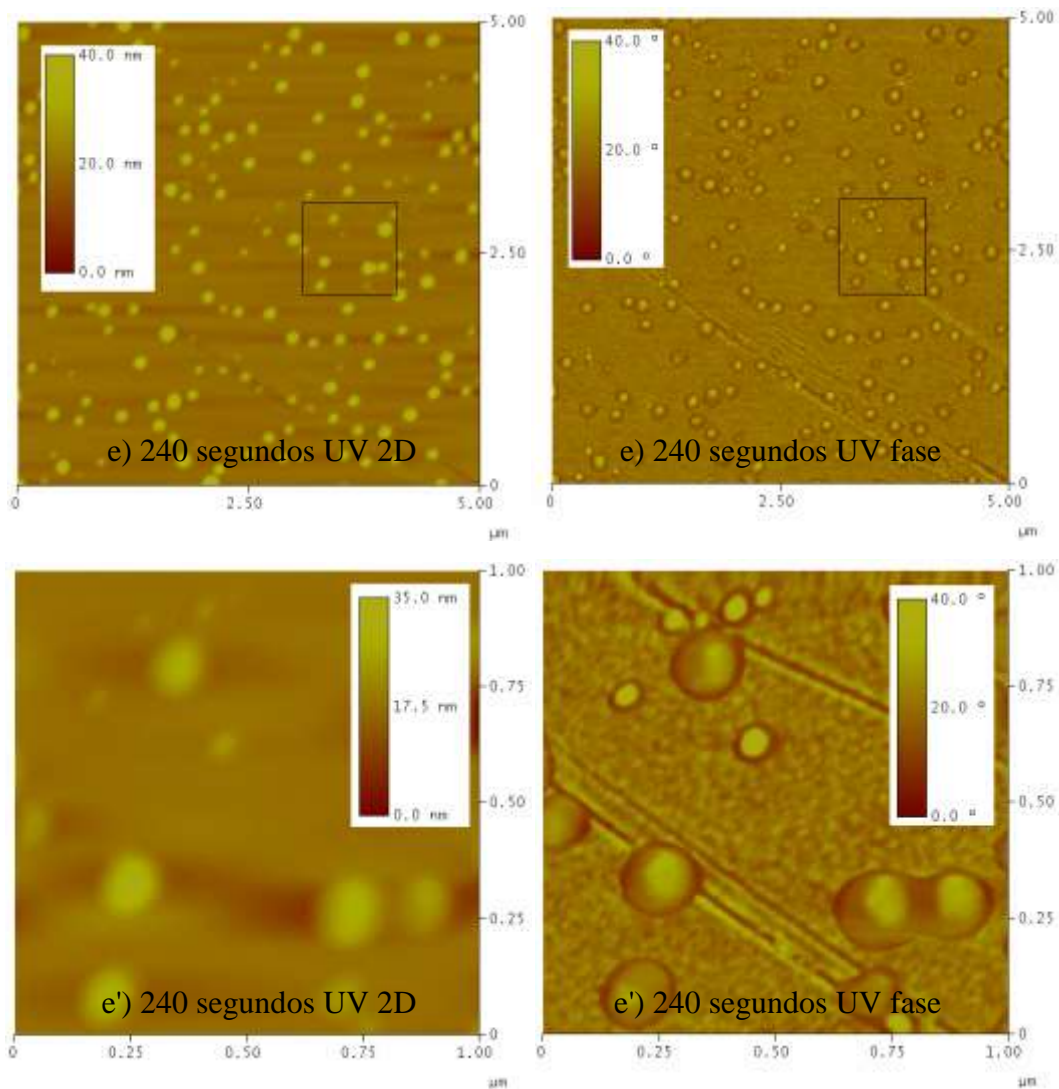


Figura 4.22e y e'(inserto ampliado del recuadro mostrado en 4.21e). Imágenes de las muestras de látex de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA), expuestas a la radiación UV a 110 miliwatts y 240 s de exposición.

Las Figuras 4.22 a y b, a 5 y 10 segundos de exposición UV respectivamente, muestran un ligero aumento en el número de dominios embebidos en la fase continua, lo cual puede significar que el entrecruzamiento de las partículas había comenzado dificultando que las cadenas de polímero reptaran. En la Figura c, a 20 segundos, y la Figura d, a 60

segundos de exposición UV, el entrecruzamiento de las partículas ya fue evidente y la tendencia a la coagulación de partículas durante la formación de la película disminuyó considerablemente.

La diferencia en el tiempo de radiación entre la muestra 4.22c y d es de 40 segundos, sin embargo, no se observa mucha diferencia entre ambas figuras y la tendencia a la coagulación de partículas aún persistió a los 60 segundos. Se podría pensar que la velocidad de entrecruzamiento de las partículas en los primeros 20 segundos fue mucho más rápida que entre 20 y 60 segundos. A 240 minutos de exposición a la energía UV, Figura 4.21e, la forma de las partículas se aproxima más a la de una esfera (comparada con la forma de las partículas observadas en la Figura 4.21d. Adicionalmente, en la Figura 4.21e la tendencia a la coagulación prácticamente desapareció y la cantidad de polímero sobre la superficie del sustrato ya no fue importante porque se logra ver su topología.

Se analizaron los tamaños de partícula de la Figura 4.21e correspondiente a la de fases, para obtener la distribución que se muestra en la Figura 4.23 (se midieron 224 partículas), en esta figura se ve que la distribución es bimodal y que la población de tamaños pequeños tiene un máximo alrededor de 60 nm y la de tamaños grandes alrededor de 160 nm.

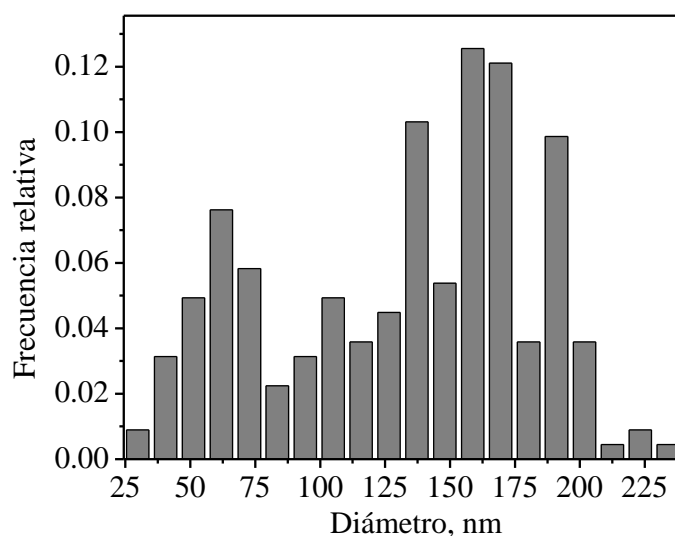


Figura 4.23. Distribución de tamaños de partícula obtenida de la Figura 4.21e de fases. El látex fue irradiado durante cuatro minutos con radiación UV antes de ser observado, en un microscopio de fuerza atómica.

El máximo obtenido en la población de tamaños pequeños es aproximadamente el mismo que el obtenido por dispersión de luz (polimerización con SDS adicional al inicio de la etapa III, Figura 4.7), lo cual hace pensar que la población de tamaños grandes no estaba cuando la polimerización finalizó sino que apareció por coagulación como resultado de una baja estabilidad coloidal de las partículas. Si lo anterior es cierto, explicaría el cambio en la turbidez del látex horas después de haber sido sintetizado.

La Figura 4.24 es una imagen de látex sin irradiar con Tergitol NP 9 y Hitenol BC 10 adicional al inicio de la etapa III (Figura 4.7). Se observan zonas claras de varios micrómetros de tamaño, se podría intuir que fueron formadas por la coagulación y aglomeración de las partículas de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA-co-Hitenol BC 10) inicialmente dispersas en fase acuosa.

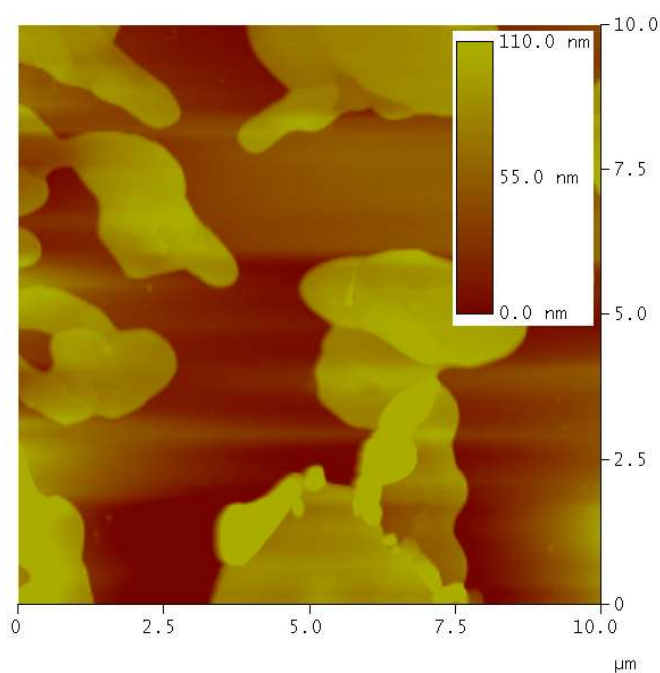


Figura 4.24. Imágenes de polímero obtenido de la reacción Corrida 1, sin irradiar con luz UV, obtenidas mediante AFM en modo tapping.

Las imágenes de la Figura 4.25 corresponden a la misma muestra que la de la Figura 4.24 irradiadas 120, 240 y 480 s. Sin embargo, los resultados de rigidez para esta muestra no fueron los esperados. Los tiempos de radiación de 120 y 240 s, que para la reacción con SDS adicional al inicio de la etapa III de la Figura 4.7 fueron suficientes

para hacer rígidas las partículas, para la muestras de la reacción No 1 (con Hitenol BC 10) no lo fueron.

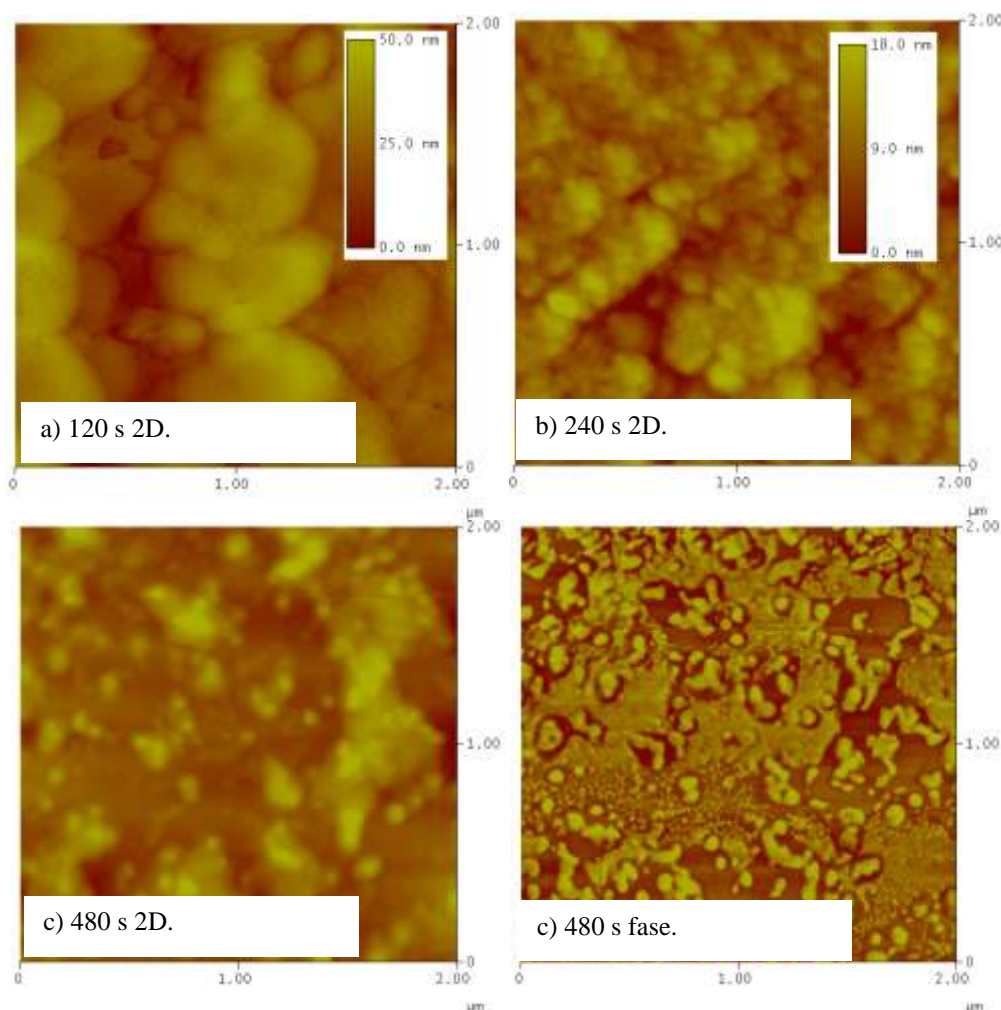


Figura 4.25. Imágenes de polímero obtenido de la reacción Corrida 1 e irradiadas con luz UV a: a) 120 s, b) 240 s y c) 480 s, obtenidas mediante AFM en modo intermitente.

La Figura 4.25 indica que tiempos de exposición a la luz ultravioleta más largos, como 480 segundos incrementan en cierto grado la rigidez de las partículas (observada mediante SEM en modo STEM) pero no es suficiente porque aún se ve cierto grado de coagulación y coalescencia de partículas. Los tamaños de partícula que se observan en las tres imágenes de la Figura 4.26 son más pequeños que los obtenidos por dispersión de luz. Adicionalmente, no es posible distinguir diferencias de fases en las partículas, por esta razón, la caracterización morfológica no fue posible.

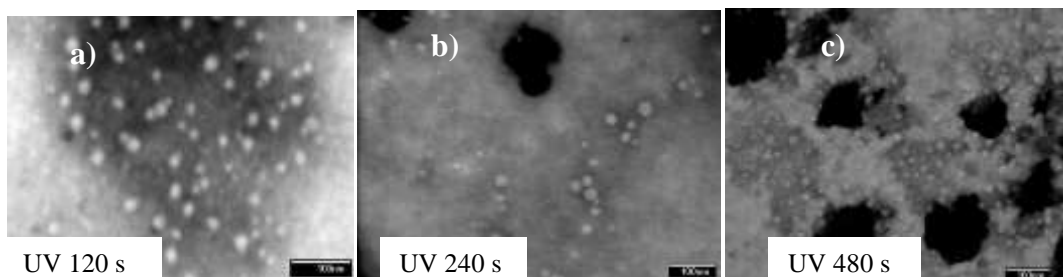


Figura 4.26. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido en modo STEM de películas formadas de P(VAc-co-AMA) / P(VAc-co-BA) / P(BA-co-Hitenol BC 10) (reacción No 1 de las Tablas 3.1 y 2) e irradiadas con luz UV a: a) 120 s, b) 240 s y c) 480 s.

También se irradió durante 600 segundos una muestra de la polimerización 2 (Corrida No 2 de la Tabla 3.1 y 2) del diseño de experimentos, en la cual la concentración de Hitenol BC10 se incrementó. En la Figura 4.27 se muestra la imagen obtenida mediante AFM.

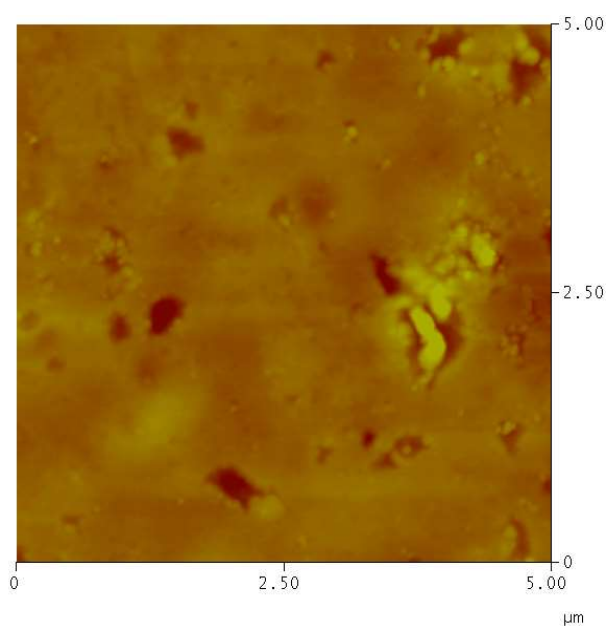


Figura 4.27. Imagen de polímero obtenido de la Corrida No. 2 del diseño de experimentos, irradiada con luz UV durante 600 s y obtenida mediante AFM.

4.9. Propiedades mecánicas.

4.9.1. Esfuerzo deformación de los polímeros.

Las curvas de la Figura 4.28 corresponden a las repeticiones de las pruebas esfuerzo-deformación de la muestra de polímero obtenido de la Corrida 1 y a la curva promedio (línea roja) generada con Origin 7.0.

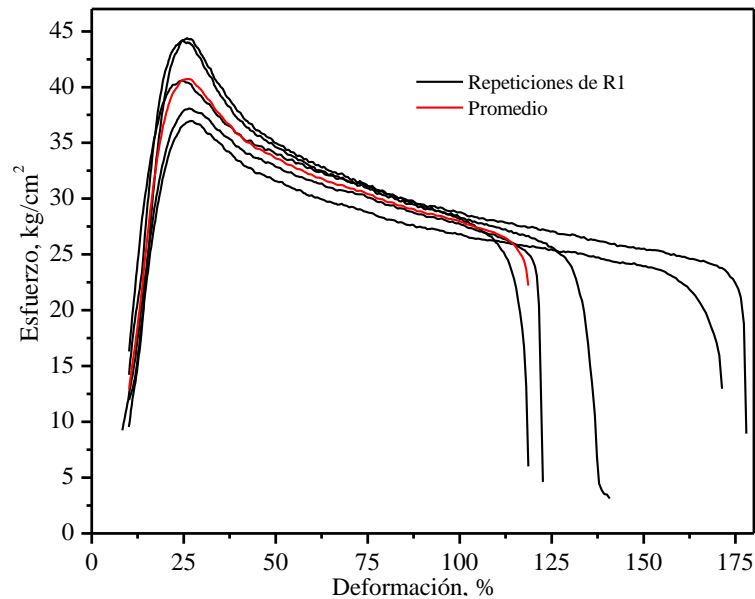


Figura 4.28. Curvas esfuerzo-deformación de las probetas correspondientes a la Corrida 1 del diseño de experimentos y curva promedio.

Promedios similares a los de la Figura 4.28 fueron calculados para los resultados de esfuerzo-deformación de cada una de las reacciones del diseño de experimentos y fueron graficados en la Figura 4.29.

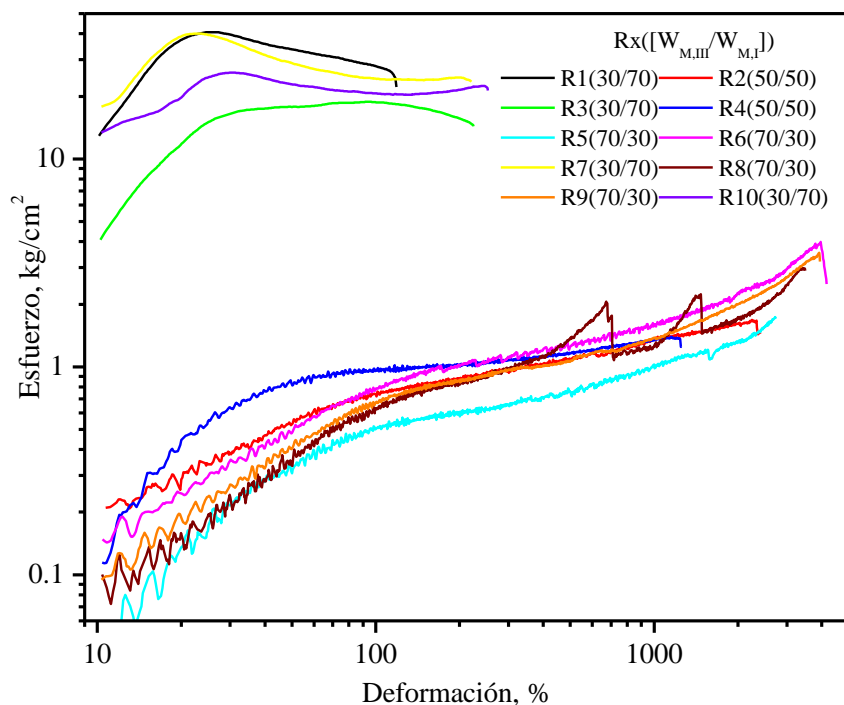


Figura 4.29. Comportamiento del esfuerzo vs deformación del polímero de las reacciones del diseño experimental.

La Figura 4.29 muestra que el comportamiento del esfuerzo está relacionado con la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ (relación de PBA/PVAc). En los casos en los que esta variable fue 30/70, el esfuerzo aplicado para deformar los polímeros fue mayor (entre 3 y 40 kg/cm^2), pero la elongación al rompimiento fue menor (cerca de 200 %), en comparación con la relación 50/50. Por otro lado, cuando $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 50/50 y 70/30, el esfuerzo aplicado para deformar los polímeros fue menor (entre 0.2 y 1 kg/cm^2) pero la elongación al rompimiento fue mucho mayor (más de 1000 %).

Es posible que el cambio de la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ de 30/70 a 50/50 y 70/30 cause inversión de fases de la matriz. En el caso de los polímeros donde la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 30/70 es probable que la matriz estaba constituida de PVAc y se invierte a PBA cuando esta variable cambia a 50/50 y 70/30, de esta manera se podría explicar por qué los esfuerzos aplicados fueron mayores en las muestras de 30/70 que los de 70/30, ya que en la literatura se encuentra que el módulo de elasticidad del PVAc es más grande que para el PBA.

El análisis del comportamiento de las curvas esfuerzo-deformación con respecto a las variables $[AMA]_I$, $[t_{Mez}]_{II}$ y $[f_{BC10}]_{III}$ es complicado, por lo tanto, se hicieron regresiones lineales múltiples para hacer inferencias acerca del efecto de todas las variables.

Análisis de regresión y varianza a la elongación al rompimiento.

En la Tabla 4.4 se muestran los datos que fueron introducidos al programa de análisis estadístico para hacer regresión lineal múltiple.

Tabla 4.4. Valores experimentales de las variables independientes y la elongación al rompimiento introducidos en el programa para hacer regresión lineal múltiple.

Elongación Máx %	$[W_{M,III}/W_{M,I}]$	$[AMA]_I$, mol	$[t_{Mez}]_{II}^*$, g de polímero	$[f_{BC10}]_{III}^{**}$, g de Hitenol
57.38	0.5038	2.7E-03	0.12	5.30
1140.92	1.0948	1.3E-03	1.73	9.71
100.88	0.4573	9.0E-04	2.47	5.95
618.27	1.1126	1.3E-03	1.45	10.13
1288.56	2.4209	9.0E-04	0.23	32.47
1654.94	2.5556	9.0E-04	1.78	13.94
156.30	0.4531	2.7E-03	2.93	2.49
1498.48	2.3938	2.7E-03	3.24	32.34
1693.22	2.6272	2.7E-03	0.14	13.66
165.05	0.4783	9.0E-04	0.34	2.46

* Debido a que hubo variaciones importantes en el peso de polímero formado en la etapa II con respecto al mismo nivel de la variable, se decidió introducir al programa el peso de polímero formado en lugar de introducir el tiempo que duró la alimentación de monómero.

** Debido a que la cantidad de Hitenol BC 10 alimentado al sistema no sólo dependió de su velocidad de alimentación, sino también de la magnitud de la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, se decidió introducir al programa la cantidad neta de Hitenol BC 10 alimentado, en lugar de la velocidad de alimentación del mismo.

De acuerdo con el análisis de varianza, el coeficiente de regresión lineal, R^2 , fue 0.93 mientras que el ajustado fue 0.87 (Tabla A del Anexo 8). Se utilizará el coeficiente ajustado porque el coeficiente de correlación se incrementa con el número de variables utilizadas en el modelo aumentando de manera artificial la dependencia entre la respuesta y las variables independientes. R^2 ajustado toma en cuenta los grados de libertad del modelo, los cuales a su vez se incrementan con el número de variables, para evitar este problema. De aquí en adelante se hará referencia a R^2 ajustado. El hecho de que R^2 ajustado sea 0.87 significa que sólo el 87 % de la variabilidad en la respuesta puede ser explicada por el modelo. Debido a que la probabilidad, P , asociada al estadístico F , obtenido del análisis de varianza, es 0.0042, el cual comparado con el valor de significancia, $\alpha = 0.05$, se encuentra que $P < \alpha$. Esto significa que sí existe correlación lineal entre la respuesta (elongación máxima) y las variables con una nivel

de confianza del 95 % (1 - α). No obstante, aunque los coeficientes del modelo de regresión son diferentes de cero, las probabilidades relacionadas con los coeficientes de intercepción y de las variables: $[AMA]_I$, $[t_{Mez}]_{II}$ y $[f_{BC10}]_{III}$ son mayores que α . Este último hecho indica que la hipótesis nula debe ser aceptada (los coeficientes son iguales a cero), en otras palabras, con un nivel de confianza de 95 %, se declara que el valor real de estos coeficientes no es significativamente diferente de cero y no influyen en la respuesta o al menos no de manera lineal. Caso contrario, sucede con el coeficiente correspondiente a la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, para el cual P es menor que α y entonces se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna: el coeficiente correspondiente a la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, con un nivel de confianza de 95 %, es diferente de cero y el valor real de la población se encuentra entre 422.76 y 1136.61.

También se hicieron análisis de varianza de la variable dependiente, elongación máxima al rompimiento, con cada una de las variables por separado y se encontró que existe correlación no lineal de la respuesta con las variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ y $[f_{BC 10}]_{III}$ pero no se encontró ninguna correlación con las variables independientes $[AMA]_I$ y $[t_{Mez}]_{II}$. Para el caso de la regresión de la elongación máxima al rompimiento, “y”, con la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, “x”, el modelo de regresión encontrado que mejor se ajustó ($R^2 = 0.94$) a los datos experimentales fue:

$$y = a + b \cdot \ln x \quad (4.1)$$

Del análisis de varianza correspondiente (Tabla C del Anexo 8) se encontró que los coeficientes a y b de la ecuación 4.1 fueron 764.2180 y 849.6284 respectivamente, siendo x la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$. En el caso de la regresión (Tabla D del Anexo 8) con $[f_{BC 10}]_{III}$, el modelo que mejor se ajustó ($R^2 = 0.93$) fue:

$$y = a \cdot b^x \cdot x^c \quad (4.2)$$

En donde los coeficientes a, b y c fueron: 0.3040, 0.8106 y 4.3802 respectivamente.

Análisis de regresión y varianza a la carga máxima.

En la Tabla 4.5 se muestran los valores experimentales correspondientes a las cuatro variables independientes y la respuesta carga máxima aplicada a las probetas.

Tabla 4.5. Valores experimentales de las variables independientes y la respuesta carga máxima sobre los polímeros, introducidos en el programa para hacer regresión lineal múltiple.

Carga a la tensión máxima (kg/cm ²)	[W _{M,III} /W _{M,I}]	[AMA] _I , mol	[t _{Mez}] _{II} *, g de polímero	[f _{BC10}] _{III} ***, g de Hitenol
2.9406	0.5038	2.7E-03	0.1206	5.3024
0.1540	1.0948	1.3E-03	1.7277	9.7061
1.3413	0.4573	9.0E-04	2.4727	5.9539
0.1005	1.1126	1.3E-03	1.4453	10.1335
0.1652	2.4209	9.0E-04	0.2322	32.4726
0.3051	2.5556	9.0E-04	1.7856	13.9405
2.8809	0.4531	2.7E-03	2.9355	2.4851
0.2193	2.3938	2.7E-03	3.2392	32.3443
0.2763	2.6272	2.7E-03	0.1405	13.6614
1.9979	0.4783	9.0E-04	0.345	2.4682

* Debido a que hubo variaciones importantes en el peso de polímero formado en la etapa II con respecto al mismo nivel de la variable, se decidió introducir al programa el peso de polímero formado en lugar de introducir el tiempo que duró la alimentación de monómero.

** Debido a que la cantidad de Hitenol BC 10 alimentado al sistema no sólo dependió de su velocidad de alimentación, sino también de la magnitud de la variable [W_{M,III}/W_{M,I}], se decidió introducir al programa la cantidad neta de Hitenol BC 10 alimentado, en lugar de la velocidad de alimentación del mismo.

En la Tabla E del apéndice 7 se muestra el análisis de varianza de la regresión múltiple lineal realizada. R² ajustado es muy bajo (0.50) indicando que no existe correlación lineal entre las variables independientes y la carga máxima. Adicionalmente, las probabilidades correspondientes a los coeficientes de regresión de las variables y del intercepto son mayores que α , por lo tanto, estos coeficientes no son significativamente diferentes de cero y se confirma que no existe correlación lineal múltiple de las variables con la carga máxima aplicada a las probetas.

No obstante, se hicieron regresiones simples de la respuesta carga máxima con cada una de las variables independientes y se encontró que existe correlación no lineal de la respuesta con las variable [W_{M,III}/W_{M,I}] y [f_{BC 10}]_{III} pero no se encontró ninguna correlación con las variables independientes [AMA]_I y [t_{Mez}]_{II}.

En este caso, los modelos más simples no se ajustaron de manera aceptable a los datos experimentales, por lo tanto se tuvo que hacer un cambio de variables y se encontró que la misma ecuación (Ecuación 4.2) se ajusta bien para [W_{M,III}/W_{M,I}] y [f_{BC 10}]_{III}.

$$\frac{y^{0.3}}{x^{0.1}} + \frac{x}{y^{0.3}} = \mathbf{a} + \mathbf{b}x \quad (4.3)$$

En donde:

y = Carga máxima.

En la ecuación 4.3, x es la variable independiente $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ ó $[f_{BC10}]_{III}$, dependiendo del conjunto de datos que se estén utilizando para hacer la regresión. En el caso de la regresión de la variable dependiente con $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, el análisis de varianza (Tabla F del Anexo 8) correspondiente indica que los coeficientes **a** y **b** tienen un valor de 1.1246 y 1.3291 respectivamente y $R^2 = 0.98$. Para la regresión de la variable dependiente con $[f_{BC10}]_{III}$, el análisis de varianza correspondiente indica que los coeficientes **a** y **b** tienen un valor de -1.5374 y 1.7096 respectivamente.

Análisis de regresión y varianza al módulo elástico.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores experimentales correspondientes a las cuatro variables independientes y la respuesta del módulo elástico de las probetas.

Tabla 4.6. Valores experimentales de las variables independientes y de la variable respuesta módulo elástico, introducidos al software para hacer regresión lineal múltiple.

Módulo elástico	$[W_{M,III}/W_{M,I}]$	$[AMA]_I$, mol	$[t_{Mez}]_{II}^*$, g de polímero	$[f_{BC10}]_{III}^{**}$, g de Hitenol
2.621	0.5038	0.0027	0.1206	5.3024
0.008	1.0948	0.0013	1.7277	9.7061
0.748	0.4573	0.0009	2.4727	5.9539
0.027	1.1126	0.0013	1.4453	10.1335
0.006	2.4209	0.0009	0.2322	32.4726
0.008	2.5556	0.0009	1.7856	13.9405
2.461	0.4531	0.0027	2.9355	2.4851
0.006	2.3938	0.0027	3.2392	32.3443
0.007	2.6272	0.0027	0.1405	13.6614
0.776	0.4783	0.0009	0.345	2.4682

* Debido a que hubo variaciones importantes en el peso de polímero formado en la etapa II con respecto al mismo nivel de la variable, se decidió introducir al programa el peso de polímero formado en lugar de introducir el tiempo que duró la alimentación de monómero.

** Debido a que la cantidad de Hitenol BC 10 alimentado al sistema no sólo dependió de su velocidad de alimentación, sino también de la magnitud de la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, se decidió introducir al programa la cantidad neta de Hitenol BC 10 alimentado, en lugar de la velocidad de alimentación del mismo.

En la Tabla G del Anexo 8 se muestran los resultados de la regresión lineal múltiple del módulo elástico en función de las cuatro variables independientes. R^2 ajustado es bajo (0.51) e indica que no existe correlación lineal. Adicionalmente, la probabilidad correspondiente a los coeficientes de regresión de las variables es mayor que α , por lo que se concluye que no son significativamente diferentes de cero y se confirma que no existe correlación lineal múltiple de las variables con el módulo elástico.

Sin embargo, tal como sucedió con la elongación al rompimiento y con la carga máxima, las regresiones simples del módulo elástico con cada una de las variables independientes, indicaron que existe correlación no lineal de la respuesta con las variables $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ y $[f_{BC\ 10}]_{III}$ pero no con las variables $[AMA]_I$ y $[t_{Mez}]_{II}$.

En el caso de la regresión del módulo elástico con $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, se encontró que la Ecuación 4.4 se ajusta bien a los datos experimentales.

$$\frac{y^{0.1}}{x^{0.1}} + \frac{x}{y^{0.3}} = a + bx \quad (4.4)$$

En donde:

y = Módulo elástico.

X = $[W_{M,III}/W_{M,I}]$

El análisis de varianza correspondiente a la regresión de los datos con la ecuación 4.4 (Tabla H del Anexo 8) indican que sí hay correlación ($R^2 = 0.99$). Los coeficientes a y b del modelo son -0.8676 y 5.0665 respectivamente.

Un modelo similar al de la ecuación 4.4 (Ecuación 4.5) se ajustó de buena manera a los datos experimentales del módulo en función de la variable $[f_{BC10}]_I$.

$$\frac{y^{0.2}}{x^{0.1}} + \frac{x^{1.1}}{y^{0.3}} = \mathbf{a} + \mathbf{b}x \quad (4.5)$$

El análisis de varianza (Tabla I del Anexo 8) de la regresión de la Ecuación 4.5 al módulo en función de la variable $[f_{BC10}]_I$ muestra que el coeficiente de correlación ajustado indica que 96.81 % de la variabilidad de los datos es explicado por el modelo.

De los análisis de ajuste y de varianza llevados a cabo, se observó que la elongación al rompimiento, la carga máxima y módulo elástico no muestran correlación lineal múltiple. Quizá esto es un indicio de que debe buscarse un modelo no lineal para hacer la regresión múltiple, lo cual sería muy útil porque nos daría información acerca de si los efectos de las variables independientes están correlacionados o no. Por otra parte, las respuestas sí mostraron correlación simple con las variables $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ y $[f_{BC10}]_I$, pero no mostraron correlación con las variables $[t_{Mez}]_{II}$ y $[AMA]_I$. El hecho de que no se mostró correlación con las últimas variables mencionadas, quizá es un indicio de que:

1) En el caso de la variable $[AMA]_I$, no se generó el entrecruzamiento esperado (no se detectó fracción gel de las partículas mediante extracción soxhlet) de las partículas de PVAc formadas en la etapa I porque la concentración de AMA fue muy baja.

2) En el caso de la variable $[t_{Mez}]_{II}$, que no se formó copolímero o que su concentración fue muy baja (de acuerdo con los resultados de la Tabla 4.2 la conversión en la etapa II fue muy baja). Está comprobado, en las polimerizaciones heterogéneas, que los monómero hidrófobos como el BA prefieren permanecer en el interior de las partículas y los hidrófilos como el VAc en la fase acuosa causando que las composiciones relativas VAc/BA en las fases acuosa y de polímero sean muy diferentes. También se sabe que el BA se consume más rápido que el VAc y esto puede causar que las cadenas sean más ricas en VAc al final de la polimerización.

A partir de los resultados de los análisis de varianza se concluye que el agente de entrecruzamiento agregado en la etapa I y la mezcla de monómeros VAc + BA adicionada en la etapa II, en las concentraciones estudiadas, no influyeron en las propiedades esfuerzo-deformación de los polímeros. Para trabajos futuros, se recomienda incrementar la concentración de agente entrecruzante en la etapa I, y si se

quiere formar copolímeros in situ que actúen como agentes compatibilizantes para hacer polímeros compuestos, se recomienda hacer simulaciones de partición de la mezcla de monómeros que será alimentada. Estas simulaciones ayudarán a seleccionar la composición y la velocidad de alimentación adecuada, de la mezcla de monómeros en la alimentación, que compense las variaciones de concentración en cada una de las fases del sistema de polimerización, las cuales a su vez son causadas por las diferencias de hidrofiliidad de los monómeros.

4.9.2. Análisis dinámico mecánico de los polímeros obtenidos de las reacciones del diseño.

En la Figura 4.30 se muestra el módulo de almacenamiento de los polímeros obtenidos de las reacciones del diseño, en aquellas reacciones en las cuales la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 30/70, se observaron dos comportamientos diferentes en los módulos de almacenamiento.

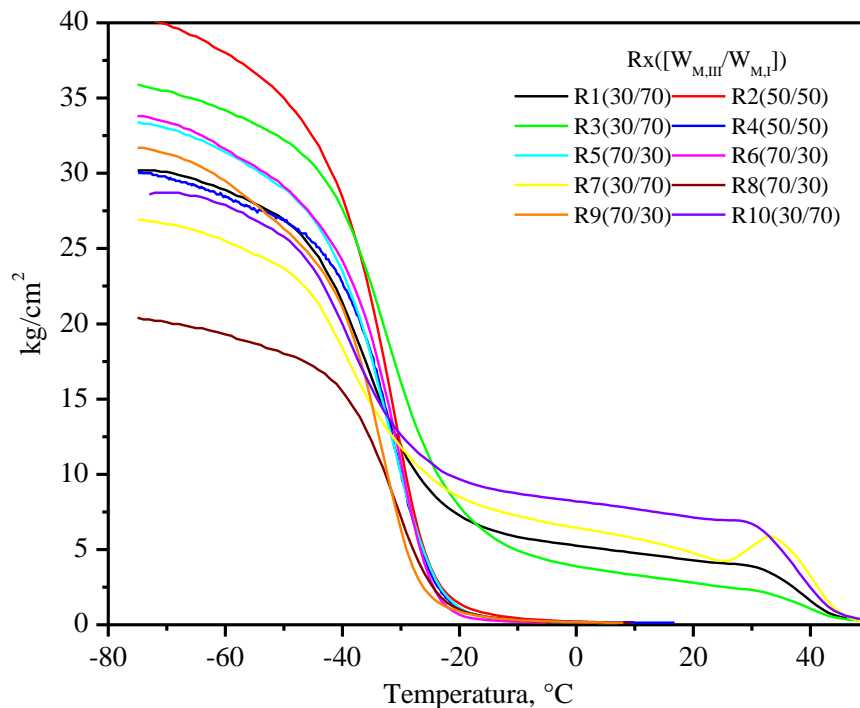


Figura 4.30. Módulo de almacenamiento de los polímeros obtenidos de las reacciones del diseño de experimentos.

A bajas temperaturas, se encuentra el módulo de almacenamiento más alto observado pero comienza a disminuir conforme aumenta la temperatura. A temperaturas cercanas a

-40 °C, el módulo cae significativamente y entonces continúa disminuyendo suavemente, otra vez, hasta que se alcanzan 30 °C. En este punto la velocidad de caída se hace más alta y el módulo se hace cero cerca de 50 °C.

En las reacciones en las cuales la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 50/50 y 70/30, también se observaron dos comportamientos. El módulo comienza a disminuir de manera similar a las reacciones de 30/70 hasta que cerca de -40 °C la velocidad de caída se hace más alta y cerca de -20 °C, se observa una segunda caída suave, pero los módulos de almacenamiento en este punto son muy bajos (50 kg/cm²). La caída suave se mantiene hasta cerca de 20 °C, en donde el módulo se hace prácticamente cero. Estos dos comportamientos quizá son correspondientes con los que se observan en las curvas esfuerzo-deformación (Figura 4.29) y se relacionan con el tipo de matriz de la mezcla PVAc/PBA.

En la Figura 4.31 se muestra la evolución de la tangente de pérdida de las muestras de producto obtenido de las reacciones del arreglo experimental diseñado para evaluar las propiedades mecánicas. Se observan dos picos principales, uno de ellos cambia su posición con respecto a la reacción entre -35 y -20 °C aproximadamente (la Tg del PBA es ~ -45 °C), el segundo aparece cerca de 46 °C (Tg de PVAc reportado es ~ 35 °C) y es prácticamente la misma para todos los polímeros obtenidos de las reacciones del diseño. Por practicidad podemos tomar estos picos con la Tg del polímero. El pico que aparece en 46 °C se atribuye al polímero formado por la alimentación de VAc + AMA en la etapa I. El hecho de que no se observe ninguna variación de la Tg del PVAc con respecto a las reacciones del diseño puede significar que no se llevó a cabo el entrecruzamiento esperado de las partículas de PVAc sintetizadas en la etapa I (además la fracción gel determinada mediante extracción soxhlet fue prácticamente cero). Tampoco se observa otro pico que pueda ser atribuido a copolímero P(VAc-co-BA), el cual se esperaba que se formara en la etapa II, por lo tanto se asume que tampoco se formó tal copolímero. La ausencia de entrecruzamiento y de copolímero son las causas por las cuales el análisis de varianza no mostró correlación entre ninguna de las variables respuesta y las variables $[AMA]_I$ y $[t_{Mez}]_I$.

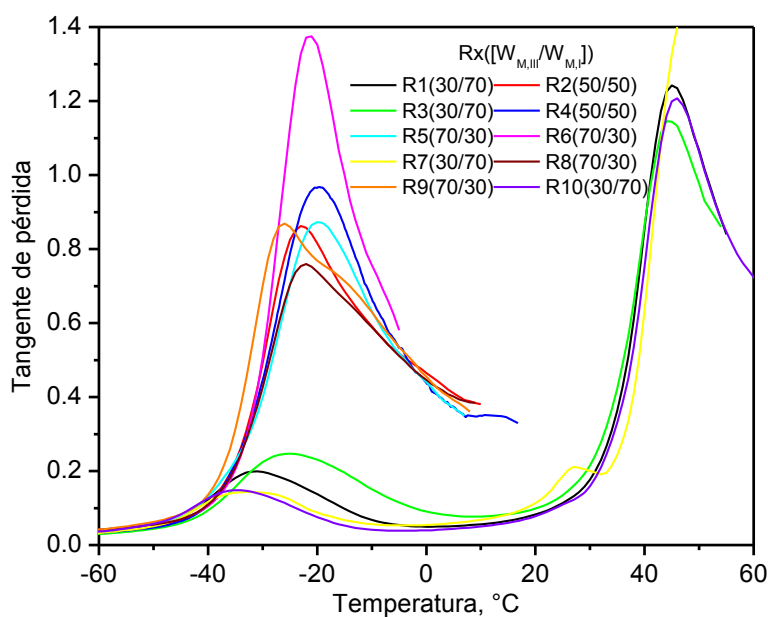


Figura 4.31. Tangente de pérdida de los polímeros obtenidos de las reacciones del diseño de experimentos.

Los picos que aparecen entre -35 y -20 °C son atribuidos al copolímero P(BA-co-Hitenol BC 10) y el cambio de posición de los picos con respecto a las reacciones del diseño se atribuye a una diferencia de composición del Hitenol BC10 en las cadenas de PBA, de una reacción a otra.

En la Tabla 4.7 se muestra la relación de temperaturas de transición vítrea observadas con respecto a $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, $f(s)$ y la fracción (con respecto al PBA formado en la reacción) de Hitenol BC 10 alimentado, f_{Hit} , y A_i .

Tabla 4.7. Variación de la Tg con respecto a $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, $f(s)$, f_{Hit} , $f(s)*f(s)$ y A_i .

Tg (°C)	$[W_{M,III}/W_{M,I}]$	$f(s)$	f_{Hit}	A_i, m^2	$f(s)*A_i, m^2$	Corrida
-19.71	1.1126	0.85	0.2	7059.22	6000.3	R4
-19.7	2.4209	1.18	0.27	9912.21	11696.4	R5
-22.81	1.0948	0.92	0.2	6023.60	5541.7	R2
-21.41	2.5556	0.73	0.13	9923.19	7243.9	R6
-22.21	2.3938	1.23	0.26	10322.039	12696.1	R8
-24.85	0.4573	0.98	0.25	4858.10	4760.9	R3
-25.94	2.6272	0.73	0.13	10263.16	7492.1	R9
-31.72	0.5038	0.92	0.23	4895.79	4504.1	R1
-31.88	0.4531	0.59	0.12	5793.22	3418.0	R7

-34.99	0.4783	0.61	0.13	5133.12	3131.2	R10
--------	--------	------	------	---------	--------	-----

Se espera que la Tg se incremente con el grado de copolimerización de Hitenol BC 10 y BA porque las cadenas se harán más rígidas al tener grupos laterales hidrófilos e hidrófobos. Las variables que se comparan en la Tabla 4.7 con la Tg, son las posibles que determinan el grado de copolimerización de Hitenol BC 10 y BA y por lo tanto las que determinan la magnitud de la variación de la Tg. En la Figura 4.32, se muestra graficada la Tg en función de f_{Hit} y se observa que no existe correlación entre la Tg del PBA y la fracción de Hitenol BC 10 alimentado. Para una misma alimentación (por ejemplo ~ 0.125) existe una variación de la Tg de aproximadamente $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Además se hizo análisis de regresión con modelos matemáticos de diferentes tipos y en ninguno de los casos se encontró indicios de que el cambio en la Tg esté correlacionado con la cantidad alimentada de Hitenol BC 10 al reactor. Esto puede deberse a la partición del Hitenol BC 10 y del BA, así como a sus relaciones de reactividad (no se conocen) y que controlan la cantidad de Hitenol BC 10 que se está incorporando a las cadenas de PBA.

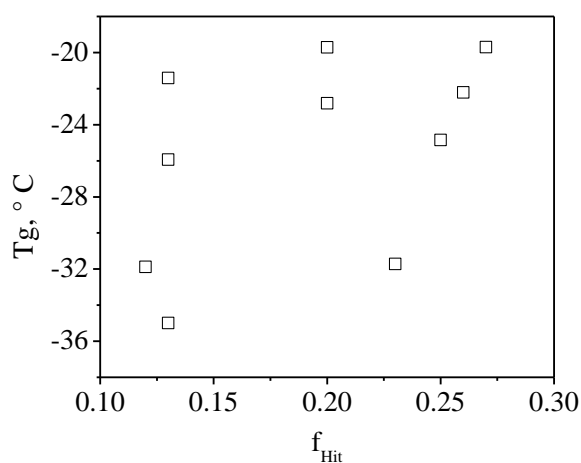


Figura 4.32. Tg en función de la fracción de Hitenol BC 10, con respecto a la cantidad de PBA formado, en la mezcla de reacción.

Debido a que el BA es prácticamente insoluble en la fase acuosa, se puede suponer que todo el BA alimentado se encuentra en las partículas, en donde estará disponible para copolimerizar con el Hitenol BC 10 que, por su actividad superficial, se encuentra en la superficie de las partículas. Si lo anterior es cierto, se puede esperar que, a medida que haya mayor área interfacial de polímero cubierta con surfactante, $f(s) \cdot A_i$, la densidad de

moléculas de surfactante por unidad de área sea mayor. El incremento en tal densidad incrementará la composición relativa de Hitenol BC 10, con respecto al BA, en el sitio de reacción causando que la composición del Hitenol BC 10 en las cadenas de PBA se incremente y por lo tanto la Tg del copolímero. En la Figura 4.32 se muestra la Tg en función de $f(s)*A_i$ (fracción de área de polímero cubierta con el surfactante polimerizable Hitenol BC 10), se hizo un análisis de regresión y de varianza de estos resultados y se encontró que el modelo que mejor se ajusta a los datos es uno polinomial (Ecuación 4.6).

$$y = a + b * x + \frac{c}{x^2} \quad (4.6)$$

Los parámetros a, b y c de la ecuación 4.6 fueron -17.82169, -0.00019 y -165100312.88 respectivamente.

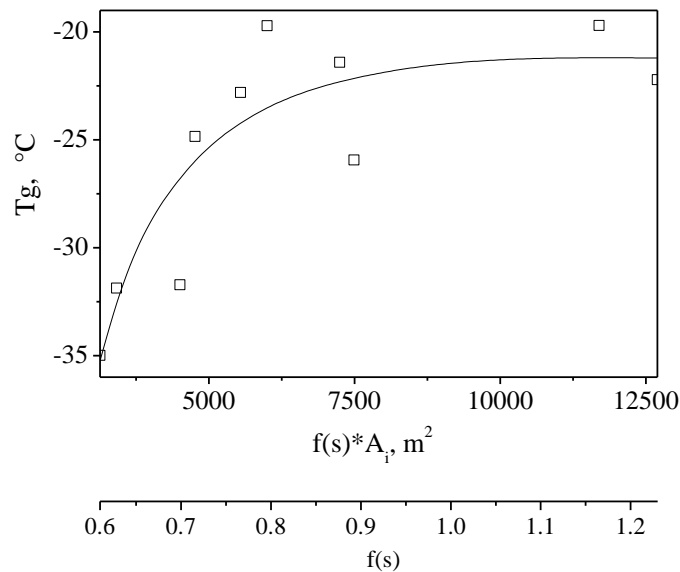


Figura 4.33. Evolución de la Tg de los polímeros en función $f(s)*A_i$.

El coeficiente de regresión fue 0.88, el análisis de varianza indica que existe correlación entre la Tg y el área cubierta por el surfactante. En la Figura 4.32 se muestra que la Tg aumenta a medida que el área de partículas de polímero cubierta por el surfactante se incrementa, sin embargo, conforme $f(s)$ se acerca a la unidad (escala inferior de las ordenadas en la Figura 4.32), el incremento de la Tg con $f(s)$ se hace menos importante.

La razón por la cual sucede lo anterior podría explicarse porque cuando $f(s)$ se acerca a la unidad, la superficie de las partículas comienza a saturarse con surfactante y a partir de la saturación ya no es posible acomodar más moléculas de surfactante y si se sigue alimentando surfactante, se utilizará para formar micelas en la fase acuosa. Esta hipótesis genera una línea de investigación interesante, ya que no ha sido reportado anteriormente que la incorporación de surfactantes polimerizables esté limitada por $f(s)$, para aceptar o refutar esta hipótesis será necesario caracterizar la composición de los polímeros. Además, se puede investigar si los resultados pueden ser extendidos al área de funcionalización de partículas de diversos tipos.

Capítulo V. Conclusiones y trabajo futuro.

5.1. Conclusiones.

En este trabajo, se sintetizaron partículas de polímero de baja Tg mediante polimerización heterogénea en tres etapas de P(VAc-co-AMA) / (VAc-co-BA) / P(BA-co-Hitenol BC 10) (Tg de PVAc ~ 35 °C y Tg de PBA ~ - 45 °C), y se entrecruzaron las partículas dispersas en fase acuosa con radiación UV antes de formar las películas para llevar a cabo las caracterizaciones morfológicas. De acuerdo con las caracterizaciones, con un microscopio de fuerza atómica, se logró optimizar el tiempo de radiación para entrecruzar las partículas solo cuando no se agregó Hitenol BC 10. Sin embargo, cuando se incluyó Hitenol BC 10, ya no se logró el grado de entrecruzamiento necesario para evitar la coagulación de las partículas, aun cuando los tiempos de radiación UV se extendieron hasta 10 min. Esta falta de entrecruzamiento se debe probablemente, a impurezas presentes en los surfactantes no iónicos utilizados en este trabajo. Como consecuencia del entrecruzamiento insuficiente, no fue posible evaluar el efecto de las variables sobre la morfología de equilibrio de las partículas de polímero. Aunque no se logró completamente el objetivo de entrecruzar para caracterizar la morfología, los resultados de fuerza atómica indican que es posible entrecruzar partículas de polímero de baja Tg para hacer caracterización morfológica en sistemas de polimerización en dos o más etapas.

Se logró obtener látex con contenidos de polímero cercanos a 30% sin que se observara coagulación de partículas aparente. Adicionalmente, existe la posibilidad de incrementar tal contenido manteniendo tamaños de partícula relativamente pequeños (~ 70 nm), este resultado puede ser de interés industrial.

Las ecuaciones desarrolladas para estimar el tamaño promedio de partículas y de la fracción de área cubierta por el surfactante (considerando ausencia de coagulación y nucleación secundaria de partículas), en función de la conversión y de la velocidad de alimentación de surfactante, desempeñaron un papel importante en la selección de las

magnitudes de los niveles de las variables $[t_{Mez}]_{II}$ y $[f_{BC10}]_{III}$. Las velocidades de alimentación del surfactante Hitenol BC 10, en la etapa III, se eligieron de manera que causaran que la concentración de surfactante en la fase acuosa estuviera por abajo y por arriba de su CMC. En las reacciones en las cuales la magnitud de la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 30/70, se estimó que ninguna de las velocidades de alimentación de Hitenol BC 10 seleccionadas causaría que la concentración de surfactante rebasa la CMC. Por lo tanto, la probabilidad de ocurrencia de nucleación secundaria de partículas sería mínima. Cuando la magnitud de la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 50/50 ó 70/30 se estimó que tal concentración sería cercana o superior a la CMC y la probabilidad de nucleación secundaria de partículas sería alta. Aquellas reacciones en las que se estimó que la concentración de surfactante no rebasaría la CMC, el número de partículas promedio se mantuvo aproximadamente constante, mientras que aquellas en las cuales se estimó que tal concentración rebasaría o sería muy cercana a la CMC, el número promedio de partículas se incrementó durante la etapa III. De estos resultados se desprende que las ecuaciones predicen los resultados experimentales y validan las ecuaciones como una herramienta útil para estimar y/o controlar el crecimiento de las partículas y la nucleación secundaria de una manera relativamente sencilla y rápida.

Los resultados de esfuerzo-deformación de los polímeros obtenidos de las reacciones del diseño de experimentos donde se variaron $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, $[AMA]_I$, $[t_{Mez}]_{II}$ y $[f_{BC 10}]_{III}$, indican que existen dos tipos de comportamiento en los polímeros, los cuales dependen de la magnitud de la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$. Los polímeros obtenidos de las reacciones en las cuales la magnitud de tal variable fue 30/70, muestran módulos de elasticidad y cargas máximas mayores y elongaciones al rompimiento menores que aquellos en los cuales dicha variable fue 50/50 y 70/30. Estos cambios drásticos de comportamiento quizá indican inversión de fases. Cuando $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 30/70, los polímeros estaban constituidos por una fase de PBA dispersa en una matriz de PVAc, mientras que cuando $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 50/50 y 70/30 los polímeros estaban constituidos de una fase de PVAc dispersa en una matriz de PBA.

El análisis de varianza de las regresiones lineales múltiples de las respuestas: elongación al rompimiento, carga máxima aplicada y módulo de elasticidad de los polímeros con las cuatro variables del diseño de experimentos indicó que no hay correlación múltiple ya que los coeficientes de correlación fueron muy bajos y los coeficientes de las

variables no fueron significativamente diferentes de cero. Por el contrario, sí hubo correlación no lineal de tipo exponencial de las respuestas con las variables $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ y $[f_{BC10}]_{III}$. Sin embargo, las variables $[AMA]_I$ y $[t_{Mez}]_{II}$, no mostraron correlación de ningún tipo con las respuestas. El hecho de que estas dos últimas variables no mostraran correlación, indica que no influyeron en las propiedades mecánicas porque no hubo entrecruzamiento de las partículas de PVAc en la etapa I y no se formó copolímero P(VAc-co-BA) en la etapa II, el cual podría actuar como agente compatibilizante entre el PVAc sintetizado en la etapa I y el PBA sintetizado en la etapa III.

Los resultados de las caracterizaciones de análisis dinámico-mecánico, confirman que no hay entrecruzamiento de las partículas de PVAc sintetizadas en la etapa I, ni se llevó a cabo la copolimerización esperada de VAc/BA en la etapa II. La Tg de la fase PVAc permanece constante con respecto a las reacciones del diseño. La Tg de la fase de PBA cambia con la variable $[f_{BC 10}]_{III}$.

La Tg del PBA se incrementa con la cantidad de surfactante polimerizable, Hitenol BC 10, incorporado en las cadenas del PBA. Esta incorporación es función del área superficial de partículas de polímero cubierta por el surfactante porque la densidad de moléculas de surfactante polimerizable por unidad de área se incrementa, conduciendo a un incremento de la composición de Hitenol BC 10 con respecto al BA en el sitio de reacción. Cuando el área interfacial se satura ($f(s) = 1$), ya no es posible acumular más moléculas de Hitenol BC 10 y cualquier incremento en la alimentación de Hitenol BC 10 ya no causará incremento en la Tg.

5.2. Trabajo futuro.

Debido a que con los tiempos de exposición a la radiación UV experimentados no se logró el entrecruzamiento adecuado, se propone llevar a cabo exposiciones a radiación UV más prolongadas para encontrar el tiempo óptimo de exposición y llevar a cabo las caracterizaciones de la morfología de las partículas.

Si no es posible entrecruzar las partículas con exposiciones más prolongadas a energía UV, cambiar el PBA por un polímero hidrófobo con una Tg alta para evaluar el efecto del Hitenol BC 10 sobre la morfología de equilibrio.

Llevar a cabo caracterizaciones de morfología de las películas formadas con los polímeros obtenidos de las reacciones del diseño de experimentos donde se variaron $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, $[AMA]_I$, $[t_{Mez}]_{II}$ y $[f_{BC\ 10}]_{III}$.

Diseñar experimentos para investigar si el pobre entrecruzamiento con energía UV se debe a trazas de compuestos fenólicos, al Tergitol NP 9, el Hitenol BC 10 o todas. Estos resultados pueden utilizarse para diseñar polímeros cuyos surfactantes los hagan resistentes a la luz ultravioleta.

Hacer extracciones y titulaciones conducto y potenciométricas para cuantificar el grado de incorporación del Hitenol BC 10 en las cadenas de PBA y correlacionar los resultados con el área superficial de partículas de polímero cubierta por el surfactante y con Tg.

Utilizando la distancia promedio partícula-partícula, hacer cálculos para estimar hasta donde se puede incrementar teóricamente el contenido de sólidos y llevar a cabo experimentos.

Determinar relaciones de reactividad del Hitenol BC 10 con el BA.

Diseñar experimentos para averiguar si el Hitenol BC 10 homopolimeriza.

Referencias

1. J. Odian, "Principles of Polymerization", 4sd edition, Wiley, 2004, p. 198.
2. N. A. Dotson, R. Galvan, R. L. Laurence, M. Tirrell, "Polymerization Process Modeling: Advances in Interfacial Engineering Series", Wiley and Sons, 1996, NY, p. 4.
3. N. Sosa, E. A. Zaragoza, R. G. López, R. D. Peralta, Langmuir, 16, 3612 (2000).
4. M. Antonietti, K. Tauer, Macrom. Chem. and Phys., 204, 207 (2003).
5. M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", 3rd Edition, Wiley, 2004, p.1.
6. P. Kumar, K. L. Mittal, "Handbook of Microemulsion Sci. Tech.", 1st edition, Marcel Dekker, F. Candau 1999, p. 687.
7. M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", 3rd Edition, Wiley, 2004, p. 106.
8. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).
9. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
10. J. Odian, "Principles of Polymerization", 4sd Edition, Wiley, 2004, p.352.
11. D. Munro, A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, K. Randle, J. Earn, J. Coll. Int. Sci., 68, 1 (1979).
12. J. Odian, "Principles of Polymerization", 4sd Edition, Wiley, 2004, p.352.
13. J. Ugelstad, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, "Journal of Polymer Science: Polymer Letters", 11, 503 (1973).
14. F. K. Hansen, J. Ugelstad, J. Polym. Sci.: Polym. Chem., 16, 1953 (1973).
15. J. Herrera-Ordoñez, R. Olayo, J. Polym. Sci.: Part A; Polym. Chem., 38, 2201 (2000).
16. J. Herrera-Ordoñez, R. Olayo, J. Polym. Sci.: Part A; Polym. Chem., 38, 2219 (2000).
17. M. Morton, S. Kaizerman, M. W. Altier, p300 (1954).
18. P. Kumar, K. L. Mittal, "Handbook of Microemulsion Sci. Tech.", 1st Edition, Marcel Dekker, F. Candau 1999, p. 680.
19. J. S. Guo, E. D. Sudol, J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 30, 691 (1992).
20. J. R. Herrera, R. D. Peralta, R. G. López, L. C. Cesteros, E. Mendizábal, J. E. Puig, Polymer, 44, 1795 (2003).
21. P. Kumar, K. L. Mittal, "Handbook of Microemulsion Sci. Tech.", 1st Edition, Marcel Dekker, F. Candau 1999, p. 686.
22. N. Sosa, R. D. Peralta, R.G. López, L. F. Ramos, I. Katime, C. Cesteros, E. Mendizábal, J. E. Puig, Polymer, 42, 6923 (2001).
23. M. Schneider, C. Graillat, A. Guyot, I. Betremieux, T.F. McKenna, J. Appl. Polym. Sci., 84, 1935 (2002).
24. M. Rabelero, M. Zacarías, E. Mendizábal, J. E. Puig, J. M. Domínguez, I. Katime, Polymer Bulletin, 38, 695 (1997).
25. A. Aguiar, S. González-Villegas. M. Rabelero, E. Mendizábal, J. E. Puig, Macrom., 32, 6767 (1999).
26. J. J. Krackeler, H. Naidus, J. Polym. Sci.: Part. C, 27, 207 (1969).
27. S. H. Maron, M. E. Elder, I. N. Ulevitch, J. Coll. Int. Sci., 9, 89 (1954).

28. I. Piirma, S-R. Chen, *J. Coll. Int. Sci.*, 74, 90. 1980.
29. M. Okubo, A. Yamada, T. J. Matsumoto, *J. Polym. Sci: Polym. Chem.* 16, 3219. (1980).
30. A. M. Maurice, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 473 (1985).
31. X. Z. Kong, C. Pichot, Guillot, *J. Coll. Polym. Sci.*, 265, 791 (1987).
32. J. M. Stubbs, Y. G. Durant, D. C. Sundberg, *Langmuir*, 15, 3250 (1999).
33. C. Schellenberg, K. Tauer, M. Antonietti, *Macromol. Symp.*, 151, 465 (2000).
34. J. M. Stubbs, D. C. Sundberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 1538 (2004).
35. L.E. Karlsson, O. J. Karlsson, D. C. Sundberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 905 (2003).
36. J. Push, A. M. Van Herk, *Macrom.*, 38, 6909 (2005).
37. M. P. Merkel, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.: Part. A: Polym. Chem.*, 25, 1219 (1987).
38. D. Huo, D. Liu, *Polym. Int.*, 51, 585 (2002).
39. Hammond, P. M. Budd, C. Price, *Prog. Coll. and Polym. Sci.*, 113 (analytical Ultracentrifugation V), 142, (1999).
40. V. Nelliappan, M. S. El-Aasser, A. Klein, E. S. Daniels, J. E. Roberts, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 34, 3183 (1996).
41. M. P. Merkel, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 25, 1755 (1987).
42. C. L. Zhao, J. Roser, W. Heckmann, A. Zosel, E. Wistuba, *Prog. Org. Coat.*, 35, 265 (1999).
43. M. Okubo, Y. Katsuta, T. Matsumoto, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, 18, 481, (1980).
44. D. R. Stutman, A. Klein, M. S. El Aasser, J. W. Vanderhoff, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24, 404 (1985).
45. C. F. Lee, Y. Hsia, W. Y. Chiu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 13 (1998).
46. C. J. Ferguson, G. T. Russel, R. G. Gilbert, *Polymer*, 44, 2607 (2003).
47. Y. Zhang, T. Guo, G. Hao, S. Guangjie, M. Song, B. Zhang, *Int. J. Polym. Mat.*, 54, 279 (2005).
48. C. F. Lee, *Coll. Polym. Sci.*, 280, 116 (2002).
49. I. Cho, K. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1903 (1985).
50. Y. G. Durant, E. J. Sundberg, D. C. Sundberg, *Macrom.*, 30, 1028 (1997).
51. J. E. Jönsson, H. Hassander, B. Törnell, *Macrom.*, 27, 1932 (1994).
52. J. S. Stubbs, O. Karlsson, J. E. Jönsson, E. Sundberg, Y. Durant, D. Sundberg, *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 153, 255 (1999).
53. J. Jang, J. H. Oh, *Adv. Funct. Mat.*, 15, 494 (2005).
54. Y. Zhao, M. W. Urban, *Macrom.*, 33, 8426 (2000).
55. M. Hidalgo, J. Y. Cavaillé, J. Guillot, A. Guyot, J. Pérez, R. Vassoille, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 33, 1559 (1995).
56. S. Kirsch, A. Doerk, E. Bartsch, H. Sillescu, *Macrom.*, 32, 4508 (1999).
57. M. Okubo, A. Yamaguchi, T. Fugiwara, *Coll. Polym. Sci.*, 277, 1005 (1999).
58. E. Mendizábal, P. J. Hernández, G. Canche Escamilla, I. Katime, V. Castaño, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 3299 (1999).
59. M. Rabelero, S. López Cuenca, M. Puca, E. Mendizábal, J. Esquena, C. Solans, R. G. López, J. E. Puig, *Polymer*, 46, 6182 (2005).

60. S. H. Kim, W. K Son, Y. J. Kim, E. G. Kang, D. W. Kim, C. W. Park, W. G. Kim, H. J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 595 (2003).
61. J. E. Jönsson, H. Hassander, L. H Hansson, B. Törnell, *Macrom.*, 24, 126 (1991).
62. M. S. Dehghan, M. S. Sanjani, N. Naderi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 2409 (2006).
63. P. Sun, K. Zhao, D. Liu, D. Huo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 2930 (2002).
64. X. Z. Kong, C. Pichot, J. Guillot, J. Y. Cavaillé, in "Polym. Latexes, Preparation, Characterization and Applications". ACS Symp. Series 492. E. S. Daniels, E. D. Sudol, M. S. El Aasser, Washington, D. C. 1991.
65. M. R. Moghbeli, M. Mohammadi, R. Bagheri, *J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 1412 (2007).
66. K. Zhao, P. Sun, D. Liu, G. Dai, *Eu. Polym. J.*, 40, 89 (2004).
67. G. A. Vandezande, A. Rudin in "Polymer Latexes: Preparation and Characterization", ACS Symp. Series 492, E. S. Daniels, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, 1992. Chap. 8, p. 114.
68. X. Z. Kong, C. Pichot, J. Guillot, J. Y. Cavaillé in "Polymer Latexes: Preparation and Characterization", ACS Symp. Series 492, E. S. Daniels, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, 1992. Chap. 11, p. 163.
69. X. Z. Kong, C. Pichot, J. Guillot, *Eur. Polym. J.*, 24, 485 (1988).
70. R. Javanovic, M. A. Dubé, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 2958 (2001).
71. S. M. Arce, M. J. Hernández, E. Mendizábal, V. M. González, G. Canche, *Revista de plásticos Modernos*, 428 (1992).
72. C. Tang, F. Chu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 2352 (2001).
73. J. I. Amalvy, S. P. Armes, B. P. Binks, J. A. Rodrigues, G-F. Unali, *Chem. Comm.*, 1826 (2003).
74. M. R. Moghbeli, N. Mohammadi, R. Bagheri, *J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 1412 (2007).
75. C. J. Ferguson, G. T. Russell, R. G. Gilbert, *Polymer*, 43, 4557 (2002).
76. R. G. Gilbert, "Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach"; Academic Limited: London, 1995, p. 298.
77. C. P. Roe, *Ind. Eng. Chem.*, 20 (1968).
78. R. Kulasekere, H. Kaiser, J. F. Ankner, T. P. Russell, H. R. Brown, C. J. Hawker, A. M. Mayes, "Macromolecules", 29, 5493 (1996).
79. C. A. Dai, C. O. Osuji, K. D. Jandt, B. J. Dair, C. K. Ober, E. J. Kramer, C. Y. Hui, "Macromolecules", 30, 6727 (1997).
80. R. H. Liang, F. D. Tsay, A. Gupta, "Macromolecules", 15, 974 (1982).
81. C. David, M. Borsu, G. Geuskens, "Eur. Polym. J.", 6, 959 (1970).
82. R. G. Gilbert, "Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach"; Academic Limited: London, 1995, p. 6.
83. D. C. Sherrington, K. Staehler, K. H. Goebel, K. Tauer, M. Sjöberg, K. Holmberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1803 (1997).
84. Y. B. Malyukova, S. V. Naumova, I. A. Gristkova, A. N. Bondarev, V. P. Zubov, *Polym. Sci.*, 33, 1361 (1991).
85. K. Holmberg, *Prog. Org. Coat.*, 20, 325 (1992).
86. E. Aramendia, M. J. Barandarian, J. C. de la Cal, J. Grade, T. Blease, J. M. Asua in "Polymer Colloids: Sci. and Tech. of Latex Systems ", ACS Symposium Series 801, 2002, Ed. E. S. Daniels, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, p. 168.

87. Y. C. Chern, J. Macrom. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem., 35, 965 (1998).
88. J. I. Amalvy, M. J. Unzué, H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua, Macrom., 31, 5631 (1998).
89. X. Wang, B. Boya, E. D. Sudor, M. S. El-Aasser, Macrom., 34, 8907 (2001).
90. M. G. Dufour, A. Guyot, Coll. and Polym. Sci., 281, 105 (2003).
91. R. A. Dickie, M. F. Cheung. S. Newman, J. Appl. Polym. Sci. 17, 65 (1973).
92. A. García-Rejón, L. Ríos, A. L. Latorre, Polym. Eng. and Sci., 27, 463 (1987).
93. M. R. Lloyd, R. A. Berner, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 39, 1093 (2001).
94. T. I. Min, A. Klein, M. S. Aasser, J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 21, 2845 (1983).
95. C. F. Lee, Kuen-Rong Lin, W. Y. Chiu, J. Appl. Polym. Sci., 51, 1621 (1994).
96. T. Ishikawa. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 21, 147 (1983).
97. K. R. Lin, W. Y. Chiu, J. Appl. Polym. Sci., 51, 1621 (1994).
98. D. C. Sundberg, Y. G. Durant, NATO ASI Series E: Appl. Sci., 335, 155 (1997).
99. D. C. Sundberg, A. P. Casassa, J. Pantazopoulos, M. R. Muscato, J. Polym. Sci., 41, 1425 (1990).
100. I. Chen, V. Dimonie, M. S. El-Aasser, J. Appl. Polym., 42, 1049 (1991).
101. Durant Y. G., Sundberg E. J., Sundberg D. C., Macromolecules, 29, 8466 (1996).
102. M.H. Ropers, G. Czichocki, G. Brezesinski, J. Phys. Chem. B, 107, 5281 (2003).
103. Y. Tang, B. Du, J. Yang, Y. Zhang, J. Chem. Sci., 118, 281 (2006).
104. H.U. Kim, K.H. Lim, Bull. Korean Chem. Soc., 24, 1449 (2003).
105. D. Donescu, M. Teodorescu, L. Fusulan, C. Petcu, "Journal of Dispersion Science and Technology", 20, 1085 (1999).
106. M. Gómez-Cisneros, M. E. Treviño, R. D. Peralta, M. Rabelero, E. Mendizábal, J. E. Puig, C. Cesteros, R. G. López, Polymer, 46, 2900 (2005).
107. S. Sajjadi, B. W. Brooks, Chem. Eng. Sci., 55, 4757 (2000).
108. B. R. Vijayendran, J. Appl. Polym. Sci., 23, 893 (1979).

Anexo 1. Detalles experimentales de la síntesis de las reacciones.

Etapa I de polimerización.

En un matraz de 125 mL se pesaron VAc + AMA para obtener alrededor de 55 mL de mezcla de composición definida por la variable $[AMA]_I$ del diseño experimental (Tablas 3.2 y 3.3). Después, el matraz fue sellado con un septum y parafilm, colocado dentro de un vaso de precipitados de 500 mL y cubierto con hielo seco molido y acetona. Se dejó enfriar durante 15 minutos y, a través del septum, se conectó a una línea de vacío con una aguja de acero inoxidable para desgasificar la mezcla. La aguja no tocó la superficie de la mezcla y la desgasificación se mantuvo durante dos horas. Se prepararon los viales de muestreo con 0.5 gramos de solución de hidroquinona al 0.5%.

Se cargó el reactor con 360 g de agua destilada y desionizada, 1.1 g de SDS y 0.4 g de KPS y entonces, el sistema de reacción fue montado, sellado y agitado a una velocidad de 330 rpm mediante agitación mecánica y una varilla de vidrio con propela de media luna de teflón. Inmediatamente después, se introdujo una aguja de acero inoxidable para burbujear la solución con argón de ultra alta pureza y así desplazar el oxígeno del sistema. Entonces, se comenzó el calentamiento del reactor haciéndole pasar, por la chaqueta, agua a 60 °C proveniente de un baño recirculador. El calentamiento y el burbujeo se mantuvieron durante todas las etapas de reacción.

Después de la desgasificación de la mezcla VAc + AMA, se inyectó argón al matraz y se retiró del vaso de precipitados. Después, la mezcla de monómeros se transfirió a una jeringa Gas Tight de 50 mL degasificada con argón. Se registró el peso de la jeringa con la mezcla de monómeros y se montó sobre la bomba de dosificación. La velocidad de alimentación y el volumen de alimentación de la bomba dosificadora se ajustaron a 0.375 mL/min y 45 mL respectivamente. Con la alimentación de la mezcla VAc + AMA se inició la etapa I de reacción. Se extrajeron aproximadamente 2 gramos de muestra a tiempos previamente establecidos para determinar la cinética de polimerización y el tamaño de partícula. Al terminar la alimentación de monómero se pesó la jeringa de nuevo para conocer la cantidad de monómeros alimentada al reactor.

Etapa II de polimerización.

En un matraz de 10 mL, se pesaron VAc y BA para obtener alrededor de 5 mL de mezcla de composición 50/50 mol/mol, el matraz fue sellado, enfriado y desgasificado de la misma manera que el monómero de la etapa I. Después de la desgasificación, los monómeros fueron transferidos del matraz a una jeringa Gas Tight de 25 mL. La jeringa fue pesada y montada sobre la bomba de alimentación. El inicio de la alimentación de monómero de la etapa II se inició al final de la etapa I a una velocidad constante de 0.174 mL/min. El tiempo de alimentación en esta etapa se varió de acuerdo a la variable $[t_{Mez}]_{II}$.

Etapa III de polimerización.

La etapa III se inició adicionando alrededor de 5.5 gramos de Tergitol NP9. El Hitenol BC 10 fue alimentado en solución acuosa al 16 % y su velocidad se varió de acuerdo a la variable $[f_{BC10}]_{III}$ (Tablas 3.2 y 3.3). Al mismo tiempo, se alimentó BA desgasificado cuya cantidad fue definida por la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ a una velocidad de 0.375 mL/min.

La alimentación de la solución de Hitenol BC 10 se mantuvo durante el mismo tiempo que duró la alimentación de BA. En cada una de las etapas, al finalizar la alimentación de monómero, la reacción se dejó avanzar 30 minutos más hasta que ya no se observó ningún cambio en la conversión.

Anexo 2. Cálculos para establecer magnitudes de variables.

METODOLOGÍA

Simulaciones del comportamiento de la energía libre interfacial del sistema PVAc / PBA.

A) Energía libre interfacial y morfología de equilibrio sin entrecruzamiento de la semilla.

Para conocer la morfología de equilibrio se calcula la energía libre correspondiente a las cuatro morfologías de equilibrio posibles (núcleo-coraza, núcleo-coraza invertida, hemihesfera y partículas individuales). La morfología que posea la menor energía libre será la correspondiente a la morfología de equilibrio [1].

La Figura A2-1, son secciones transversales de las morfologías de equilibrio posibles.

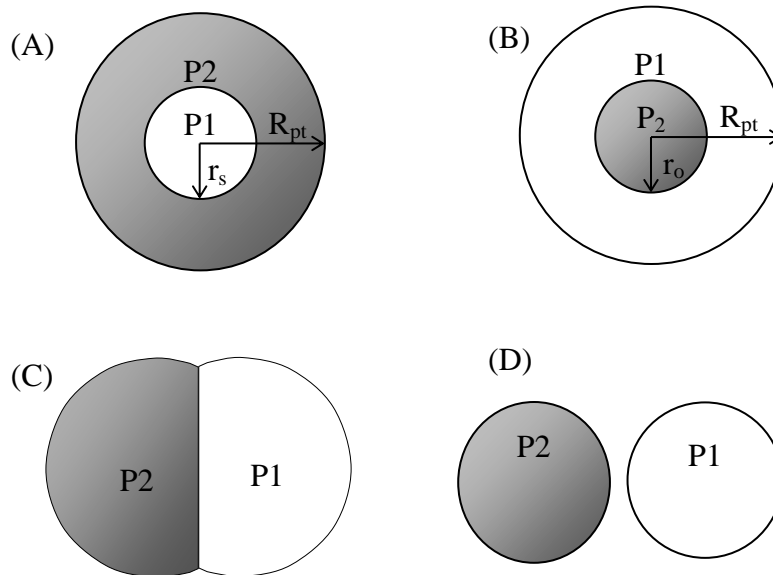


Figura A2-1. Posibles morfologías de equilibrio: A) núcleo-coraza; B) núcleo-coraza invertida; C) hemihesfera y D) partículas individuales. P₁ es el polímero sintetizado en la etapa I, P₂ es polímero sintetizado en la etapa II, r_s es el radio del polímero sintetizado en la etapa I, r_o es el radio de una oclusión de polímero sintetizado en la etapa II y R_{pt} es el radio de la partícula.

En esta Figura A2-1, P1 es el polímero sintetizado en la etapa I (semilla), P2 es el polímero sintetizado en la etapa II, r_s es el radio de las partículas de polímero sintetizado en la etapa I, r_o es el radio de una oclusión de polímero sintetizado en la etapa II y R_{pt} es el radio de la partícula.

Así, considerando que las interfaces presentes en la morfología correspondiente a la núcleo-coraza (NC) son P1-P2 y P2-w, la ecuación E1 se transforma en:

$$\Delta G_{NC} = \gamma_{P1P2}A_{P1P2} + \gamma_{P2w}A_{P2w} - \gamma_{P1w}A_{P1w} \quad (E2-1)$$

En la ecuación E2-1, $\gamma_{P1w}A_{P1w}$ es el estado de energía de referencia (energía libre interfacial entre las partículas de polímero P1 y la fase acuosa), γ_{P1P2} , γ_{P2w} y γ_{P1w} son las tensiones interfaciales de las interfaces P1-P2, P2-w y P1-w respectivamente. Análogamente, A_{ij} son las áreas interfaciales correspondientes a esas interfaces. La ecuación E2-1 se puede expresar en energía libre por área de semilla ($\Delta G/A_{P1w}$) y en función de los radios r_s y R_{pt} .

$$\left(\frac{\Delta G}{A_{P1w}} \right)_{NC} = \gamma_{P1P2} + \gamma_{P2w} \frac{R_{pt}^2}{r_s^2} - \gamma_{P1w} \quad (E2-2)$$

O en función de la fracción volumen de polímero de la etapa II, ϕ_{P2} :

$$\left(\frac{\Delta G}{A_{P1w}} \right)_{NC} = \gamma_{P1P2} + \gamma_{P2w} (1 - \phi_{P2})^{-2/3} - \gamma_{P1w} \quad (E2-3)$$

De manera similar para las otras morfologías, se obtienen las siguientes expresiones:

Núcleo-coraza invertida (NCI):

$$\left(\frac{\Delta G}{A_{P1w}} \right)_{NCI} = \gamma_{P1w} \left((1 - \phi_{P2})^{-2/3} - 1 \right) + \gamma_{P1P2} \left(\phi_{P2} / (1 - \phi_{P2})^{-2/3} \right) \quad (E2-4)$$

Partículas individuales (PI):

$$\left(\frac{\Delta G}{A_{P1w}} \right)_{PI} = \gamma_{P2w} (\phi_{P2} / (1 - \phi_{P2})^{-2/3}) \quad (E2-5)$$

Hemiesfera (HM):

En este caso, la estructura es más complicada y se hace una aproximación geométrica en la cual ambos polímeros se encuentran dentro de una esfera para facilitar la deducción matemática.

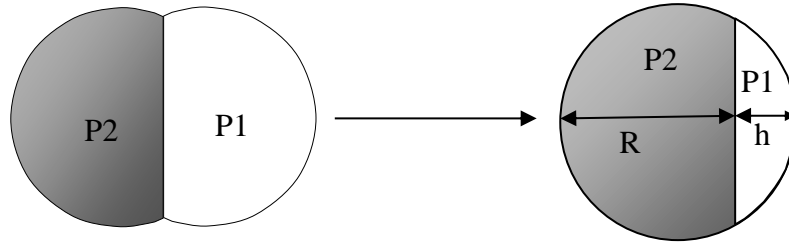


Figura A2-2. Aproximación geométrica de la hemiesfera para facilitar el cálculo de la energía libre interfacial.

$$\left(\frac{\Delta G}{A_{P1w}} \right)_{HM} = (1 - \phi_{p2})^{-2/3} \left\{ \gamma_{P2w} (h/2R) + \gamma_{P1w} \left[1 - (h/2R) - (1 - \phi_{p2})^{2/3} \right] + \gamma_{P1P2} (h/2R)(1 - h/2R) \right\} \quad (E2-6)$$

En la ecuación (E2-6), ϕ_{p2} está dada por:

$$\phi_{P2} = 3(h/2R)^2 + 2(h/2R)^3 \quad (E2-7)$$

B) Energía libre interfacial y morfología de equilibrio con entrecruzamiento de la semilla.

La morfología de equilibrio del sistema PVAc / PBA, sin agente de entrecruzamiento, es la morfología núcleo-coraza invertida (es decir, PBA sería el núcleo y PVAc la coraza) [2]. Para una semilla de PVAc con cierto grado de entrecruzamiento, el cambio de energía libre y la morfología de equilibrio asociada a este cambio se puede simular utilizando el sistema de ecuaciones desarrollado por Durant y Sundberg, [1,3] ecuaciones (E2-1) y (E2-2). Las simulaciones predicen la concentración de agente de entrecruzamiento necesario para lograr que la morfología de equilibrio cambie de núcleo-corza invertida a núcleo-coraza para diferentes relaciones en peso de polímero P2 / P1. Los cálculos se hacen de la siguiente manera: se calcula ΔG_s y G_{el} (utilizando las ecuaciones (2.3) a (2.6) de los antecedentes) y los valores obtenidos de los cálculos se introdujeron en la ecuación 2.2. La ecuación 2.2, expresa el cambio de energía libre ocasionado por la combinación entre las fuerzas elásticas generadas por una oclusión de P2, de radio $r = r_o$, en el interior de una semilla entrecruzada y las fuerzas interfaciales de las fases presentes en la partícula. En esta ecuación, el estado de referencia energético es la energía libre correspondiente a la morfología núcleo-coraza sin entrecruzar (ecuación E2-3). Esta referencia está implícita en la ecuación 2.3, razón por la cual, se expresa como ΔG_s . El cálculo de ΔG_i es relativamente sencillo pero G_{el} requiere integración numérica. Así, para realizar el cálculo numérico, las ecuaciones (2.4) a (2.6) se re-arreglaron de la siguiente manera:

$$G_{el} = K \left[Ab + B \frac{M}{M_c} b^2 + C \left(\frac{M}{M_c} \right)^2 b^2 \right] \quad (E2-8)$$

$$K = 4\pi \frac{\sigma RT}{2M_c} \left(1 - 2 \frac{M_c}{M_w} \right) \quad (E2-9)$$

$$A = \int_0^{r_s} [\alpha^2 + 2\alpha^{-1} - 3] r^2 dr \quad (E2-10)$$

$$B = 2 \int_0^{r_s} [\alpha^4 + 2\alpha^{-2} - 3] \frac{1}{20} r^2 dr \quad (E2-11)$$

$$C = 2 \int_0^{r_s} [\alpha^6 + 2\alpha^{-3} - 3] \frac{1}{1050} r^2 dr \quad (\text{E2-12})$$

$$\alpha = \left(1 + \left(\frac{r_o}{r} \right)^3 \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{E2-13})$$

Las ecuaciones (E2-10) a (E2-13) fueron integradas por separado, desde $r = 0$ hasta $r = r_s = 23$ nm (radio experimental promedio de partícula obtenido en la etapa I), para diferentes radios hipotéticos de polímero ocluido ($2.5 \leq r_o \leq 50$ nm). Por otra parte, la ecuación E2-9 sólo es una agrupación de constantes definidas en el capítulo II y reflejan el nivel de entrecruzamiento de la semilla. Los resultados de las integraciones fueron introducidos en la ecuación (E2-8) para calcular G_{el} . Así, para el sistema P(VAc-co-entrecruzante) / PBA para diferentes grados de entrecruzamiento, M_c , y diferentes valores de la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ se calculó G_{el} resolviendo las ecuaciones A, B y C numéricamente con Visual Fortran 6.0. Se varió el radio de la oclusión, r_o , en el intervalo $2.5 \leq r_o \leq 50$ nm, obteniéndose 200 integraciones desde $r_s = 0$ hasta 23, una integración para cada relación r_o/r_s . Posteriormente, se determinó K con los siguientes parámetros: $\rho =$ densidad del PVAc = 1.16 @ 60 °C [4], $T = 333$ K, $R = 8.315$ J mol⁻¹ K⁻¹, $M_w = 500000$ y M_c fue variable. Después, los resultados de las integraciones y de K, a determinado valor de M_c , se introdujeron en la ecuación E2-8 para encontrar la energía almacenada, G_{el} . Para determinar la contribución de las energías interfaciales se resolvió la ecuación 2.3 (de los antecedentes) y para determinar el cambio de energía libre en la partícula, ΔG , debido a las contribuciones elásticas e interfaciales se resolvió la ecuación 2.2.

En la ecuación 2.3 se utilizaron las tensiones interfaciales calculadas con la media armónica a 60 °C y r_s/r_o se relacionó con la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ de la siguiente manera:

$$\frac{W_{M,III}}{W_{M,I}} \approx \frac{W_{P3}}{W_{P1}} = \frac{\rho_{PBA} V_{PBA}}{\rho_{PVAc} V_{PVAc}} = \frac{\rho_{PBA} \frac{4}{3} \pi r_o^3}{\rho_{PVAc} \frac{4}{3} \pi r_s^3} = \frac{\rho_{PBA} r_s^3}{\rho_{PVAc} r_o^3} \quad (E2-14)$$

Donde ρ_{PBA} , V_{PBA} , ρ_{PVAc} y V_{PVAc} son: la densidad del PBA, el volumen de PBA, la densidad del PVAc y el volumen de PVAc en la partícula, respectivamente. En las simulaciones se hicieron las siguientes suposiciones:

- El volumen de PVAc no cambia por la deformación.
- El entrecruzamiento de la semilla es uniforme.

M_c se define como el peso molecular entre dos puntos de entrecruzamiento y M_c / M como el número de unidades monoméricas entre estos dos puntos. Durant y col. [1] relacionan M_c / M con la fracción molar de agente de entrecruzamiento de la siguiente manera:

$$\frac{M_c}{M} = \frac{1}{f X_{AMA}} \quad (E2-15)$$

En la ecuación E2-15, a f se le asignó un valor de 0.75 y es la efectividad del agente para crear entrecruzamiento (de acuerdo con Durant y col. [3], se estima que 25% de los dobles enlaces de la molécula no reaccionan), X_{AMA} es la fracción molar de AMA en la mezcla. Así, para una concentración $X_{AMA} = 0.013$, $M_c / M = 100$; y para $X_{AMA} = 0.0027$ $M_c / M = 500$.

La ecuación 2.3 corresponde a la diferencia de energía libre de la morfología núcleo-coraza invertida y la de la morfología núcleo-coraza, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta G_s = \left(\frac{\Delta G}{A_{P1w}} \right)_{NCI} - \left(\frac{\Delta G}{A_{P1w}} \right)_{NC} \quad (E2-16)$$

De esta manera, introduciendo la ecuación E2-16 en la E2.2, la energía total de una partícula que tiene una semilla ligeramente entrecruzada con una oclusión está dada por:

$$\Delta G = G_{el} + \left(\frac{\Delta G}{A_{P1w}} \right)_{NCI} - \left(\frac{\Delta G}{A_{P1w}} \right)_{NC} \quad (E2-17)$$

La ecuación E2-17 resume los cálculos realizados a diferentes grados de entrecruzamiento y a diferentes relaciones r_o/r_s (peso de PBA / peso de PVAc, W_{P3}/W_{P1}).

Estimación de las tensiones interfaciales.

Las tensiones interfaciales del sistema PVAc / PBA utilizadas en los cálculos fueron estimadas a 60 °C utilizando un promedio armónico (ecuación E2-18).

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^P \gamma_2^P}{\gamma_1^P + \gamma_2^P} \quad (E2-18)$$

Donde γ_{12} es la tensión interfacial entre las fases 1 y 2, γ_1 y γ_2 son las tensiones superficiales de las fases 1 y 2 mientras que γ_1^d y γ_2^d son los componentes dispersivos y γ_1^P y γ_2^P son los componentes polares.

Huo y col. [5] utilizaron esta ecuación para estimar las tensiones interfaciales de los sistemas PBA / PMMA, PS / PMMA y PBA / PS y utilizaron los resultados en predicciones morfológicas que fueron consistentes con resultados experimentales. Sun y col. [6] también utilizaron este promedio en predicciones de tiempo necesario para alcanzar la morfología de equilibrio utilizando el modelo de González-Ortiz y encontraron buena concordancia con los resultados experimentales. Huo y Sun asumieron que la contribución del monómero a la tensión interfacial fue despreciable porque consideraron que la concentración de monómero en las partículas fue baja. En nuestro caso haremos la misma suposición debido a que alimentamos el monómero en condiciones escasas de monómero.

Las tensiones superficiales de los polímeros PVAc, PBA y del agua en presencia de SDS, usadas en la ecuación E2-18, fueron tomadas de la literatura y se muestran en la T2-1.

Tabla T2-1. Tensiones superficiales de PVAc, PBA y del agua en presencia de SDS a diferentes temperaturas [7].

T (°C)	PVAc (P1) γ (mN/m)	PBA (P2) γ (mN/m)	H ₂ O (w) γ (mN/m)
20	36.5	33.7	39.5
70	33.2	30.2	28.12
150	27.9	24.6	
200	24.6	21.1	
χ_P	0.33	0.10	0.70

Debido a que el comportamiento de la tensión superficial con la temperatura es lineal, las tensiones superficiales a 60 °C se pueden obtener haciendo una interpolación. Las interpolaciones fueron necesarias porque no se encontraron datos a la temperatura antes mencionada, los resultados se muestran en la Tabla T2-2.

Tabla T2-2. Tensiones superficiales de PVAc, PBA y del agua en presencia de SDS obtenidos por interpolación de los datos de la Tabla T2-1 y componentes polar y no polar.

T (°C)	PVAc (P1) γ (mN/m)	PBA (P2) γ (mN/m)	H ₂ O (w) γ (mN/m)
60	33.855	30.9	30.396
γ^d (mN/m)	22.72	27.87	8.42
γ^p (mN/m)	11.14	3.03	19.70

Los componentes polares y no polares de las tensiones superficiales de la Tabla T2-2 fueron calculados con las siguientes ecuaciones:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (\text{E2-19})$$

$$\chi = \frac{\gamma^p}{\gamma} \quad (\text{E2-20})$$

En la tabla T2-3 se encuentran las tensiones interfaciales para las interfaces PVAc-PBA (P1-P2), PVAc-agua (P1-w) y PBA-agua (P2-w).

Tabla T2-3. Tensiones interfaciales de las interfaces P1-P2, P1-w y P2-w estimadas mediante el promedio armónico.

Interface	γ (mN/m)
$\gamma_{P1P2} =$	5.17
$\gamma_{P1w} =$	11.22
$\gamma_{P2w} =$	24.93

Simulación del incremento de tamaño en la etapa II por la alimentación de VAc + BA a velocidad constante.

La formación de copolímero P(VAc-co-PBA) en la etapa II se relaciona con la variable $[t_{mez}]_{II}$ que es el tiempo que se mantiene la alimentación continua a velocidad constante de una mezcla de monómeros VAc + BA. Para determinar las magnitudes de los niveles de la variable $[t_{mez}]_{II}$ se simuló el incremento de tamaño de las partículas con el tiempo de alimentación de la mezcla VAc + BA. Para hacer las simulaciones, se desarrolló una ecuación que expresara el incremento de tamaño de las partículas obtenidas en la etapa I, en función del tiempo de alimentación de la mezcla VAc + BA, suponiendo que el P(VAc-co-BA) se forma sobre la superficie de las partículas obtenidas en la etapa I y que la conversión de la mezcla VAc + BA es 100 %.

A $[t_{mez}]_{II} = 0$ el volumen promedio de las partículas, V_I , corresponde al obtenido al final de la etapa I.

$$V_I = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (E2-21)$$

Cuando el tiempo de alimentación es $[t_{mez}]_{II} = t$ el volumen de las partículas cambia de V_I a V_t con incremento de volumen ΔV y el radio cambia de r_s a r_t .

$$V_t = \frac{4}{3} \pi r_s^3 + \Delta V \quad (E2-22)$$

Si x_I y $w_{M,I}$ son la fracción de conversión instantánea y la cantidad de monómero en peso alimentado al final de la etapa I y x_t y w_t son la fracción de conversión instantánea y la cantidad de monómero alimentado al tiempo de alimentación $[t_{mez}]_{II} = t$ respectivamente, ΔV se puede expresar como:

$$\Delta V = \frac{x_t w_t - x_I w_{M,I}}{\rho_{cop} N_P} \quad (E2-23)$$

Considerando que las partículas con volumen V_t tienen un radio r_t y combinando las ecuaciones (E2-22) y (E2-23) obtenemos la siguiente ecuación.

$$V_t = \frac{4}{3} \pi r_s^3 + \frac{x_t w_t - x_I w_{M,I}}{\rho_{cop} N_P} = \frac{4}{3} \pi r_t^3 \quad (E2-24)$$

De la ecuación E2-24 resolvemos para el radio de las partículas.

$$r_t = \left[\left(\frac{4}{3} \pi r_s^3 + \frac{x_t w_t - x_I w_{M,I}}{\rho_{cop} N_P} \right) \frac{3}{4\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (E2-25)$$

Si el incremento en el radio de las partículas, Δr , está dado por $r_t - r_s$ y $x_t w_t - x_I w_I = x_{t,II} w_{t,I} = x_{t,II} t_{II} F_{mez,II}$, entonces:

$$\Delta r = r_t - r_s = \left[\left(\frac{4}{3} \pi r_s^3 + \frac{x_{t,II} t_{II} F_{mez,II}}{\rho_{cop} N_P} \right) \frac{3}{4\pi} \right]^{\frac{1}{3}} - r_s \quad (E2-26)$$

Donde; $x_{t,II}$ es la conversión instantánea en la etapa II al tiempo t_{II} de alimentación de VAc + BA y $F_{mez, II}$ es la velocidad de alimentación de las mezcla de VAc + BA.

RESULTADOS

Energía libre con entrecruzamiento de la semilla.

Los resultados se encuentran graficados en la Figura A2-3. Donde W_{P3} y W_{P1} son los pesos de PBA y PVAc respectivamente. En la Figura A2-3, si ΔG es positiva significa que la energía correspondiente a la núcleo-coraza invertida es mayor que la núcleo-coraza y entonces la morfología de equilibrio es la núcleo-coraza. De manera contraria, si es negativa significa que la morfología de equilibrio es la núcleo-coraza invertida. Para una relación de PBA/PVAc = 30/70 (primera línea vertical discontinua de izquierda a derecha), se aprecia que niveles de entrecruzamiento menores que 500 no son suficientes para cambiar la morfología de equilibrio de núcleo-coraza invertida (NCI) a núcleo-coraza (NC), mientras que para una relación de PBA/PVAc = 50/50 (segunda línea discontinua) el nivel de entrecruzamiento debe corresponder al menos a un valor cercano a $M_c/M = 1000$ y para PBA/PVAc = 70/30, un valor M_c/M ligeramente mayor a 1500.

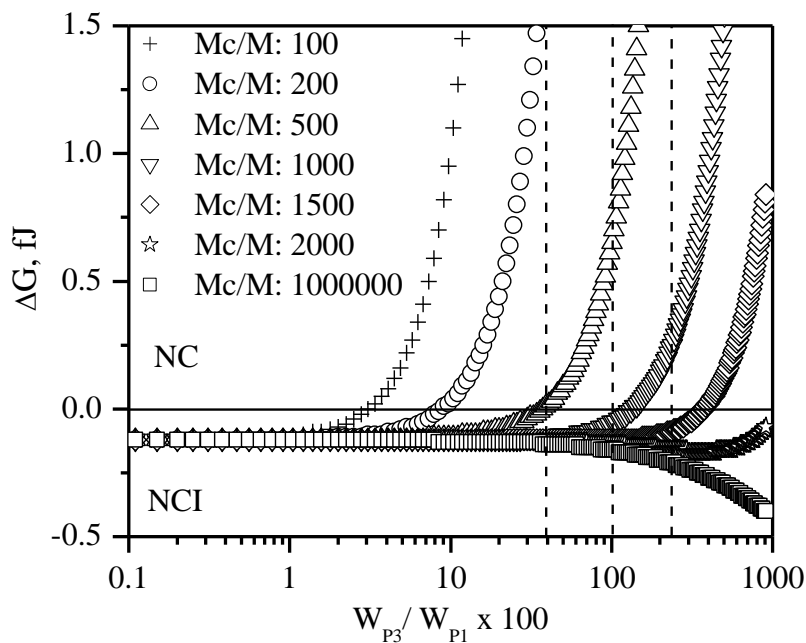


Figura A2-3. Comportamiento de la energía libre, en femtoJoeules, fJ, de la morfología de equilibrio con el entrecruzamiento de la semilla de PVAc en el sistema P(VAc-co-AMA) / PBA y con respecto a la relación W_{P3}/W_{P1} a 60 °C.

Con estos cálculos se encontró que, para las relaciones de polímero 30/70, 50/50 y 70/30, los valores $Mc/M = 500, 1000$ y 1500 son grados de entrecruzamiento que se logran con una concentración de agente entrecruzante de 0.27, 0.13 y 0.09% mol respectivamente (calculados con E2-15). Aunque estas concentraciones son bajas, en teoría son suficientes para cambiar la morfología de equilibrio de núcleo-coraza invertida a núcleo-coraza.

Cálculos para determinar el crecimiento de las partículas en la etapa II.

Las simulaciones se hicieron con la ecuación E2-26 para radios de partícula de 20, 23, 26 y 29 nm. Para hacer las simulaciones se supuso la densidad del copolímero P(VAc-co-BA) que se puede estimar con la siguiente ecuación:

$$\rho_{cop} = f_{PVAc}\rho_{PVAc} + (1 - f_{PVAc})\rho_{PBA} \quad E2-27$$

Las densidades ρ_{PVAc} , ρ_{PBA} y ρ_{cop} fueron 1.19, 1.055 y 1.12 g/min, respectivamente. La composición del VAc en las cadenas de copolímero, f_{PVAc} , se tomó como 0.5, N_p fue 6.9×10^{17} y corresponde al N_p obtenido al final de la etapa I. F_{mez} fue la velocidad de alimentación de la mezcla de monómeros.

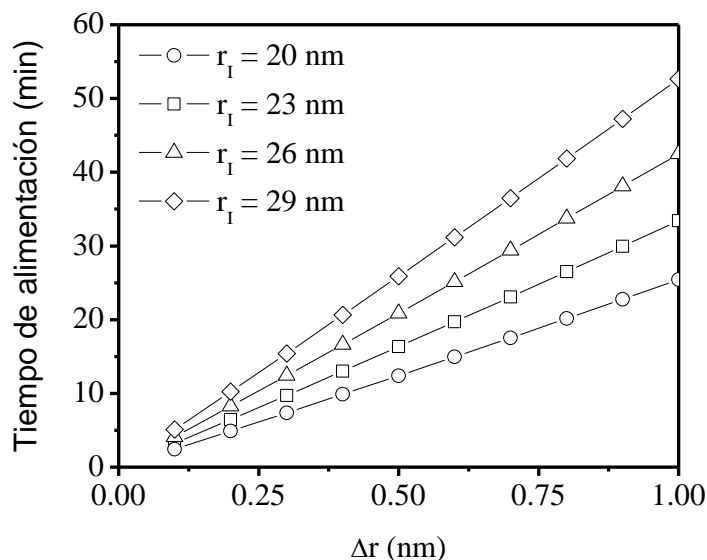


Figura A2-4. Simulaciones del incremento de tamaño de partícula en la polimerización de la mezcla VAc + BA, en la etapa II, alimentada a 0.156 g/min a diferentes r_I .

Referencias

1. Y. G. Durant, E. J. Sundberg, D. C. Sundberg, *Macromolecules*, 29, 8466 (1996).
2. K. Zhao, P. Sun, D. Liu, G. Dai, *Eu. Polym. J.*, 40, 89 (2004).
3. Y. G. Durant, E. J. Sundberg, D. C. Sundberg, *Macrom.*, 30, 1028 (1997).
4. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, "Polymer Handbook", 4th Edition, S. Wu, 1998, p.V/77.
5. D. Huo, D. Liu, *Polym. Int.*, 51, 585 (2002).
6. P. Sun, K. Zhao, D. Liu, D. Huo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 2930 (2002).
7. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, "Polymer Handbook", 4th Edition, S. Wu, 1998, p.VI/526.

Anexo 3. Formación de películas para pruebas mecánicas.

El peso de látex vaciado al molde, para obtener placas de polímero de 1 mm de espesor, fue dependiente de su contenido de polímero y fue determinado de la siguiente manera:

Considerando que el volumen de los polímeros, del Tergitol NP9 y del Hitenol BC 10 es aditivo y que el P(BA-co-Hitenol BC 10) se pueden tratar como PBA y Hitenol BC 10, se puede establecer que el volumen seco total, V_T , de los sólidos contenidos en el látex está dado por la siguiente ecuación:

$$V_T = V_{PVAc,I} + V_{cop,II} + V_{PBA,III} + V_{Terg,II} + V_{Hit,III} \quad E3-1$$

Donde, $V_{PVAc,I}$, $V_{cop,II}$, $V_{PBA,III}$, $V_{Terg,II}$ y $V_{Hit,III}$ son el volumen de PVAc sintetizado en la etapa I, el volumen de copolímero P(VAc-co-BA) sintetizado en la etapa II, el volumen de PBA sintetizado en la etapa III, el volumen de Tergitol NP 9 adicionado en la etapa II y el volumen de Hitenol BC 10 adicionado en la etapa III respectivamente.

Conocidas las composiciones de cada uno de los componentes de la mezcla de reacción, la ecuación E3-1 se puede expresar en fracciones peso, f , de cada componente.

$$V_T = \frac{w_{lat} f_{PVAc,I}}{\rho_{PVAc}} + \frac{w_{lat} f_{cop,II}}{\rho_{cop}} + \frac{w_{lat} f_{PBA,III}}{\rho_{PBA}} + \frac{w_{lat} f_{Terg,II}}{\rho_{Terg}} + \frac{w_{lat} f_{Hit,III}}{\rho_{Hit}} \quad E3-2$$

Si la ecuación anterior se resuelve analíticamente para el peso de látex, w_{lat} , obtenemos:

$$w_{lat} = \frac{V_T}{\frac{f_{PVAc,I}}{\rho_{PVAc}} + \frac{f_{cop,II}}{\rho_{cop}} + \frac{f_{PBA,III}}{\rho_{PBA}} + \frac{f_{Terg,II}}{\rho_{Terg}} + \frac{f_{Hit,III}}{\rho_{Hit}}} \quad E3-3$$

En estas ecuaciones, ρ es la densidad de cada componente, los subíndices son: la especie en cuestión y la etapa en que fue sintetizada o adicionada al reactor cada especie. El valor de V_T es el volumen de una placa de polímero de dimensiones 11 x 10 x 0.1 cm.

Anexo 4. Fracción de área de polímero cubierta por el surfactante en la tercera etapa de polimerización.

El área superficial de una partícula de polímero dispersa en fase acuosa, matemáticamente se puede considerar como el área de una esfera de diámetro D. El área superficial total, A_p , de las partículas de polímero en el látex se puede considerar como el área de una partícula multiplicada por el número total de partículas, N_p .

$$A_p = \pi D^2 N_p \quad (\text{E4.1})$$

Por otro lado, el área interfacial de un polímero en particular, A_s , que puede cubrir una cantidad de surfactante [S] se puede conocer utilizando la siguiente ecuación.

$$A_s = \alpha_s [S] N_A \quad (\text{E4.2})$$

N_A es el número de Avogadro y α_s es el área específica del surfactante, es decir, el área que ocupa un surfactante determinado sobre la superficie de una partícula de polímero cuando la superficie se encuentra saturada con el surfactante. Si definimos $f(s)$ como la relación A_s/A_p , se puede obtener $f(s)$ utilizando las ecuaciones (E4.1) y (E4.2).

$$f(s) = \frac{\alpha_s [S] N_A}{\pi D^2 N_p} \quad (\text{E4.3})$$

La ecuación (E4.3), puede ser utilizada para conocer la evolución de $f(s)$ en la primera etapa de polimerización, siendo [S] la concentración de surfactante de la formulación de la primera etapa. No obstante, a continuación se muestra cómo se puede extender esta ecuación para predecir $f(s)$ en etapas de polimerización posteriores en función de la velocidad de alimentación de surfactante extra al de la etapa I, de la velocidad de alimentación de monómero y de la conversión.

Considerando que las partículas tienen un volumen promedio V_p y resolviendo para el radio de la ecuación del volumen de la esfera obtenemos:

$$r = \left(\frac{3V_p}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{E4.4})$$

Suponiendo que cada partícula está constituida de los polímeros sintetizados en las etapas I, II y III y que los volúmenes de las fases de polímero son aditivos, el volumen promedio por partícula, V_p , es la suma del volumen de polímero de la etapa I por partícula, V_I ; el volumen de polímero de la etapa II por partícula, V_{II} ; y el volumen de polímero de la etapa III por partícula, V_{III} .

$$V_p = V_I + V_{II} + V_{III} \quad (\text{E4.5})$$

Durante la etapa III, el volumen V_{III} está cambiando continuamente por la conversión de monómero, sin embargo, el polímero que se formó en las etapas I y II (V_I y V_{II}) permanece constante y se puede estimar con el radio promedio de las partículas obtenido al final de la etapa II, r_{II} , con la siguiente ecuación:

$$V_I + V_{II} = \frac{4}{3} \pi r_{II}^3 \quad (\text{E4.6})$$

Como la alimentación de BA en la etapa III se llevará a cabo de manera continua, el volumen V_{III} se puede expresar como función del tiempo de polimerización, de la velocidad de alimentación de monómero y de la conversión.

$$V_{III} = \frac{F_m t x}{\rho_{PBA} N_{p,II}} \quad (\text{E4.7})$$

En donde F_m es la velocidad de alimentación de BA, t es el tiempo de alimentación de BA, x es la conversión instantánea de BA, ρ_{PBA} es la densidad de PBA y $N_{p,II}$ es el número de partículas obtenido al final de la etapa II y se puede considerar constante durante la etapa de polimerización III. Combinando las ecuaciones (E4-4) a (E4-7) se obtiene el diámetro promedio de las partículas en función de F_m , t y x .

$$D = 2 \left(\frac{3 \left[\frac{4}{3} \pi r_{II}^3 + \frac{F_m t x}{\rho_{PBA} N_{P,II}} \right]}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (E4.8)$$

La ecuación (E4.8) puede ser sustituida en la (E4.3) y obtenemos:

$$f(s) = \frac{a_s [S] N_A}{\pi \left[2 \left(\frac{3 \left[\frac{4}{3} \pi r_{II}^3 + \frac{F_m t x}{\rho_{PBA} N_{P,II}} \right]}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \right]} N_{P,II} \quad (E4.9)$$

Finalmente, si alimentamos diferentes tipos de surfactante y suponemos que la mezcla entre ellos no causa sinergia en sus propiedades físicas y químicas, es decir, que α_s de cada surfactante no cambia con la presencia de otros surfactantes, el área total de PBA que puede ser cubierta por los diferentes surfactantes, $A_{T,S}$, se puede estimar, incluso, como función de la velocidad de alimentación cuando uno de ellos se alimenta de manera continua en la tercera etapa de polimerización.

$$A_{T,S} = \alpha_{s,i} [S]_i N_A + F_{s,j} t \alpha_{s,j} N_A = (\alpha_{s,i} [S]_i + F_{s,j,III} t \alpha_{s,j}) N_A \quad (E4.10)$$

En esta ecuación $\alpha_{s,i}$ es el área específica del surfactante i , $[S]_i$ es la concentración de surfactante i , $F_{s,j,III}$ es la velocidad de alimentación del surfactante j en la tercera etapa, t es el tiempo de alimentación del surfactante j y $\alpha_{s,j}$ es el área específica del surfactante j . Finalmente, la ecuación (E4-10) puede sustituir al numerador de la ecuación (E4.9) para tomar en cuenta la adición de surfactante extra.

$$f(s) = \frac{(a_{s,i}[S]_i + F_{s,j,III} ta_{s,j})N_A}{\pi N_{P,II}} \left[2 \left(\frac{3 \left[\frac{4}{3} \pi r_{II}^3 + \frac{F_m t x}{\rho_{PBA} N_{P,II}} \right]}{4\pi} \right) \right]^{-\frac{2}{3}} \quad (E4.11)$$

Se llevaron a cabo dos tipos de simulaciones, simulaciones en las que la relación peso/peso de BA /VAc fue 30/70 y otra en la que fue 70/30. En ambas simulaciones, la velocidad de alimentación fue la misma. Experimentalmente, para lograr una relación de monómeros alimentados de 70/30, simplemente se alargó el tiempo de alimentación de BA con respecto a las polymerizaciones en las cuales la relación fue 30/70. Estas relaciones son tomadas en cuenta de manera implícita en la ecuación (3.23) ya que el volumen de PVAc presente en una partícula puede ser relacionado con r_{II} y el volumen de PBA, formado al tiempo t de polymerización, con la conversión experimental de BA. Las relaciones de polímero antes mencionadas se logran hasta que la alimentación de BA en la etapa III finaliza y la alimentación de Hitenol BC 10, independientemente de su velocidad, se detiene en el momento en que se detiene la alimentación de BA. Para las simulaciones de 30/70, la conversión alimentada, a la ecuación 3.25, fue la expresión 3.26. Esta expresión fue obtenida del ajuste a datos experimentales donde la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 30/70, x es la conversión, t es el tiempo de polymerización en minutos y los parámetros de ajuste a , b , c y d fueron -4.0131, 0.6936, 1.7495 y 0.3141 respectivamente.

$$x(t) = \frac{a * b + c * t^d}{b + t^d} \quad (E4.12)$$

Para las simulaciones en las cuales la relación BA/VAc fue 70/30, el ajuste se hizo a datos experimentales donde la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ fue 70/30. En este caso, la expresión matemática que mejor se ajustó fue uno polinomial de cuarto orden (ecuación 3.27).

$$x(t) = a + b * t + c * t^2 + d * t^3 + e * t^4 \quad (E4.13)$$

Los coeficientes a, b, c, d y e obtenidos del ajuste fueron 0.0046, 0.0150, -0.0001, 3.03E-07 y -3.09E-10 respectivamente. El radio promedio r_{II} , utilizado para hacer las simulaciones, fue el radio promedio experimental obtenido mediante dispersión de luz de un látex del final de la etapa I.

Anexo 5. Polimerización de vac en microemulsión en lotes e incremento del contenido de polímero por adición continua.

METODOLOGÍA

La polimerización inició en polimerización en lote y continuó adicionando VAc de manera continua a una velocidad de alimentación, F_{VAc} , ($\sim 0.35\text{g/min}$). La composición en fracción peso inicial fue de 0.98 de agua, 0.003 de SDS y 0.014 de VAc= Después de media hora de reacción, cuando la conversión fue aproximadamente 0.5, se comenzó a agregar VAc adicional de manera continua a una velocidad.

RESULTADOS

En la Figura A5-1 se observa la conversión global e instantánea de la reacción.

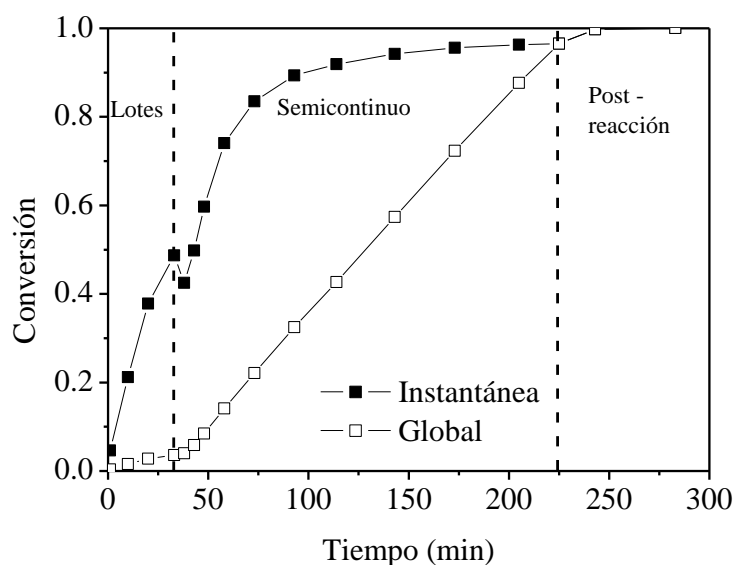


Figura A5-1. Conversiones globales e instantánea de las polimerizaciones en microemulsión de VAc a 60 °C iniciadas (polimerización en lotes) con una composición de VAc de 1.4%, 0.3% de SDS y 0.03% de KPS en peso y continuadas mediante adición de VAc en semicontinuo a una velocidad de 0.375 mL/min (polimerización en semicontinuo).

Esta figura muestra que la conversión de la polimerización en lotes fue baja pero la correspondiente a la de alimentación continua fue alta. Al inicio de la polimerización en semicontinuo, hubo una caída en la conversión instantánea, esto fue debido a que hubo una acumulación de monómero en el sistema con respecto al que existía al final de la polimerización por lotes. Después, de esta caída en la conversión instantánea, hubo una notable recuperación hasta que la conversión se hizo pseudo-constante. Este comportamiento es bastante conocido y tiene que ver con el hecho de que la concentración de monómero en las partículas llega a un equilibrio que se mantiene mientras se mantenga la misma velocidad de alimentación de monómero.

La Figura A5-2 muestra la evolución de la velocidad de polimerización y del número de partículas con respecto al tiempo de polimerización para el periodo de lotes y de semicontinuo. Se puede observar que la velocidad de polimerización, R_p , la cual fue calculada como la pendiente punto a punto, en el periodo de lotes es muy baja y cae conforme avanza la conversión, cuando comienza la polimerización en semicontinuo, R_p , se incrementa inmediatamente debido al aumento de la concentración de monómero y de iniciador (adición extra de 0.3 g de KPS en 15 mL de agua, de acuerdo a las condiciones experimentales). Aproximadamente 20 minutos después de haber comenzado la polimerización en semicontinuo, R_p alcanza un valor pseudo-estable y en este periodo $\langle R_p \rangle / R_a = 0.98$, ($\langle R_p \rangle$ es un promedio numérico de la porción de la curva de R_p , Figura 4.3.1-2, donde la velocidad de polimerización se considera pseudo-constante). El hecho de que $\langle R_p \rangle / R_a$ sea 0.98, indica que la velocidad de polimerización fue muy cercana a la de alimentación y es un indicio de que la polimerización se llevó a cabo en condiciones escasas de monómero. Por otra parte, el número de partículas alcanzado fue del orden de $10^{15}/g$ de látex con poca coagulación de partículas durante la reacción.

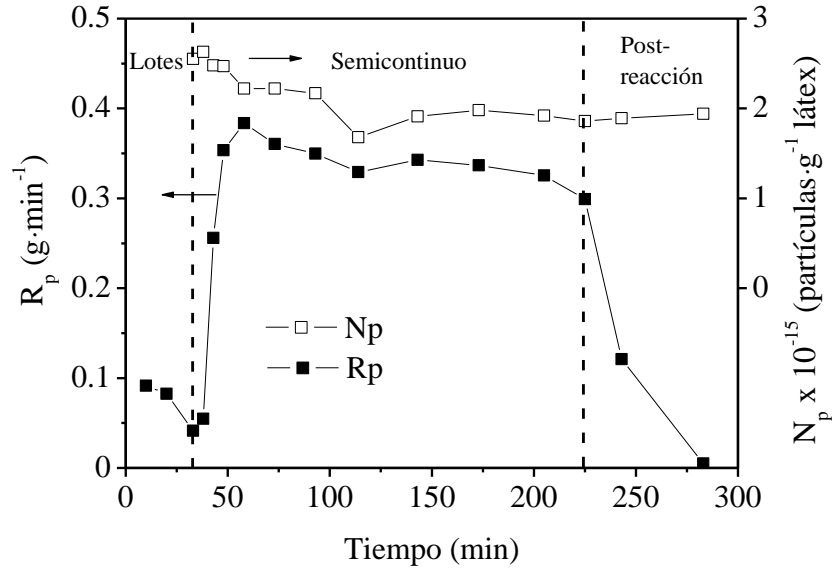


Figura A5-2. Evolución de la velocidad de polimerización, R_p , y del número de partículas con respecto al tiempo de polimerización.

La Figura A5-3 muestra la evolución experimental y estimada del diámetro de partícula durante la polimerización en semicontinuo. El diámetro se estimó con la ecuación 3.2.4.1.d-8, en donde, en lugar de r_{II} , se utilizó el radio que tenían las partículas al final de la polimerización en lotes. En lugar de ρ_{PBA} se utilizó ρ_{PVAc} y N_p fue el número de partículas obtenido al final de la polimerización en lotes.

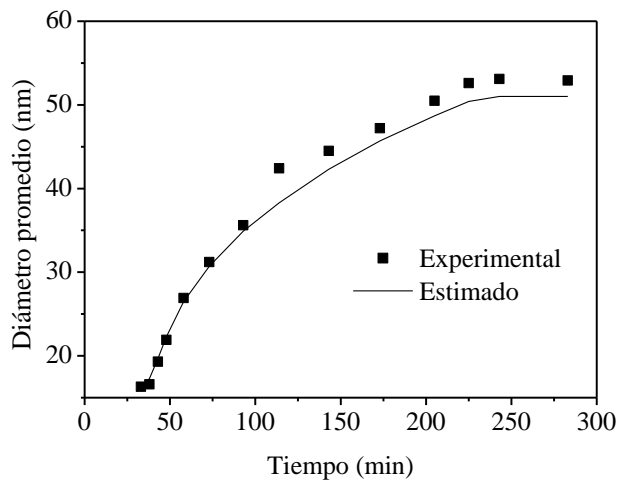


Figura A5-3. Evolución del diámetro promedio de partícula experimental estimado con la ecuación E4.8 del Anexo 4.

Debido a que N_p se mantuvo constante durante la simulación, los resultados se refieren al caso en el que no ocurre coagulación ni generación de nuevas partículas. Comparando los resultados estimados con los experimentales se puede decir que a pesar de que se utilizó una baja concentración de SDS, la coagulación de partículas no fue importante, de lo contrario, el diámetro promedio se habría incrementado significativamente y la diferencia con respecto al estimado sería mucho mayor.

En la Figura A5-4 se muestra el cambio de la fracción del área de partículas de PVAc cubierta por el SDS, $f(s)$, durante la polimerización en semicontinuo. Valores de $f(s)$ menores de 1.0 indican que no toda la superficie del polímero ha sido cubierta por el surfactante y que la concentración de surfactante en la fase acuosa es menor que la CMC. Valores mayores que 1.0 indican que la superficie de las partículas de polímero y la fase acuosa se encuentran saturadas con surfactante, es decir, que toda la superficie de las partículas de polímero ha sido cubierta por el surfactante a empaquetamiento máximo de las moléculas de surfactante y que la concentración del surfactante en la fase acuosa se encuentra por arriba de la CMC.

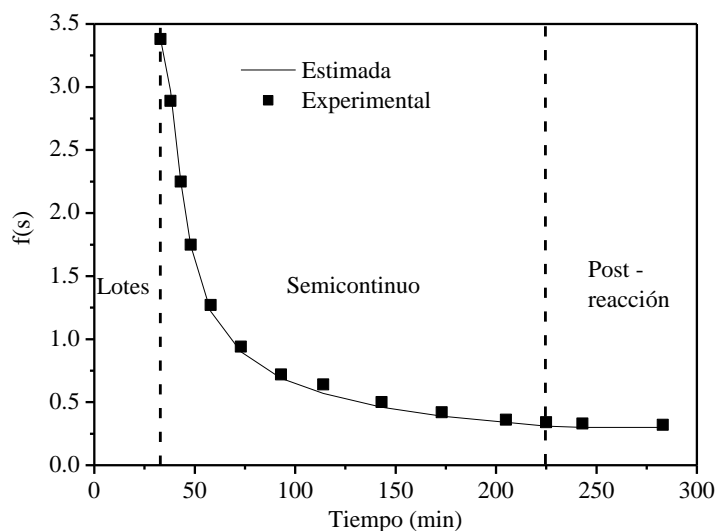


Figura A5-4. Evolución del área de partículas de PVAc, $f(s)$, cubierta por SDS.

De acuerdo con la Figura A5-4 se asume que durante el periodo de polimerización por lotes $f(s)$ es mayor que uno (los datos se salen del área graficada), y se mantiene así aproximadamente cuarenta minutos después de haber comenzado la alimentación semicontinua de VAc. Este hecho indica que las micelas presentes en la fase acuosa desaparecen hasta que la reacción avanza hasta el minuto 70 (después de 40 minutos de alimentación semicontinua). A partir de este punto, $f(s)$ es menor que 1.0 y es entonces cuando las micelas desaparecen por el continuo consumo de surfactante para estabilizar las partículas en continuo crecimiento. Después del minuto 70, $f(s)$ sigue disminuyendo porque el área superficial de las partículas de PVAc se incrementa conforme la reacción avanza y porque ya no existen micelas que puedan proveer surfactante a las partículas. Cuando la reacción terminó, $f(s)$ fue menor que 0.5, esto significa que sólo la mitad de la superficie de las partículas estaba cubierta con surfactante, no obstante, debido a que N_p se mantuvo aproximadamente constante durante casi todo el periodo de alimentación en semicontinuo (A5-2), se supone que la coagulación de partículas fue mínima durante este periodo. El contenido de polímero al final de la reacción fue 17% y la relación de polímero/surfactante en peso fue 57. Aunque el contenido de polímero no es muy alto, este resultado puede ser importante si se considera que el contenido de surfactante es muy bajo. Esta relación polímero/surfactante es de las más altas encontrados en la literatura [1]. En la determinación de $f(s)$ no se consideró la contribución del KPS para recubrir la superficie de las partículas de polímero.

Referencias

1. M. Schneider, C. Graillant, A. Guyot, I. Betremieux, T. F. McKenna, *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 1935 (2002).

Anexo 6. Titulaciones para determinar α_s

Determinación de la CMC, de α_s de surfactantes no iónicos y pruebas de coagulación en presencia de surfactantes no iónicos.

Una vez superados los problemas de coagulación de partículas al formar las películas, se estudió la forma de evitarla o minimizarla durante la polimerización probando la efectividad de surfactantes no iónicos para disminuir la coagulación en látex de PBA

Determinación de la CMC de surfactantes no iónicos en fase acuosa.

En la Figura A6-1 se muestran los resultados de las titulaciones para Tween 20, Triton X-100, Tergitol NP 9 y para el Hitenol BC 10. En cada curva de la Figura A6-1 se trazaron líneas de ajuste lineal para cada sección de la curva, la concentración correspondiente al punto en el cual ambas líneas hacen intersección se tomó como la CMC del surfactante.

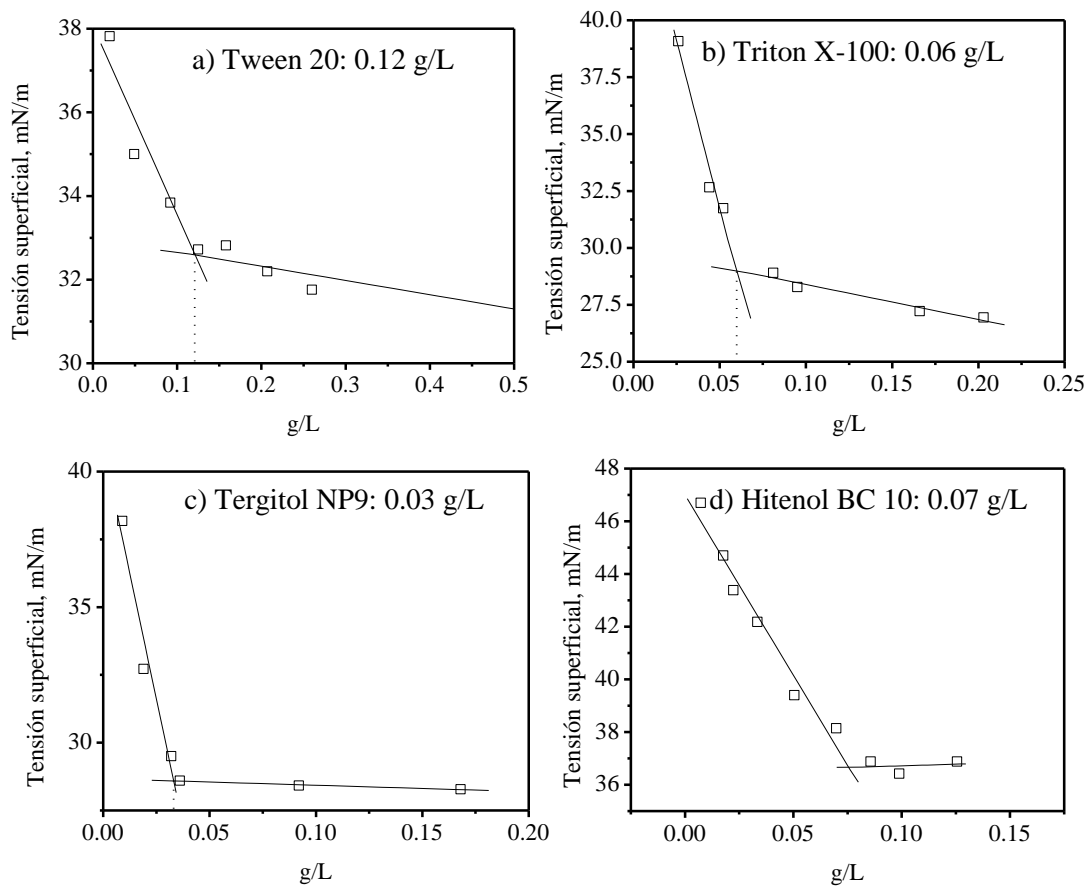


Figura A6-1. Curvas del comportamiento de la tensión superficial para diversos surfactantes no iónicos a 60 °C para determinar la CMC de: a) Tween 20, b) Triton X-100, c) Tergitol Np 9 y d) Hitenol BC 10.

De las curvas se determinó que la CMC del Tween 20, Triton X-100, Tergitol NP 9 y Hitenol BC 10 fue 0.12, 0.06, 0.03 y 0.07 g/L, respectivamente.

Síntesis del PBA libre de surfactante.

En la Figura A6-2 se muestra que la conversión alcanzada es cerca de 0.5, se esperaba que todo el monómero se dispersara en gotas en la fase acuosa por la agitación, no obstante, parte del monómero se quedó sobre la superficie de la mezcla de reacción, en el vórtice creado por la varilla de agitación, lo cual, pudo ser causa de la baja conversión. El punto que se encuentra en cuarenta minutos es erróneo porque ese comportamiento no tiene significado físico. En polimerizaciones en las que el contenido de polímero es bajo, el error es frecuente ya que el peso de polímero obtenido para cuantificar por gravimetría es pequeño y cualquier contaminación en el momento de pesar los viales, por pequeña que sea, se maximiza.

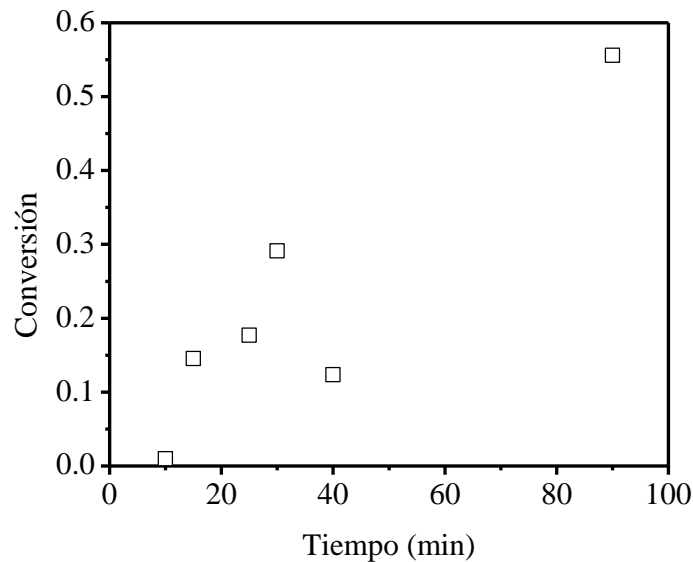


Figura A6-2. Conversión alcanzada en la polimerización en lotes de BA libre de surfactante a 60° C. El contenido de monómero fue 0.17%.

En la Figura A6-3 se muestra el diámetro de partícula promedio obtenido mediante dispersión de luz.

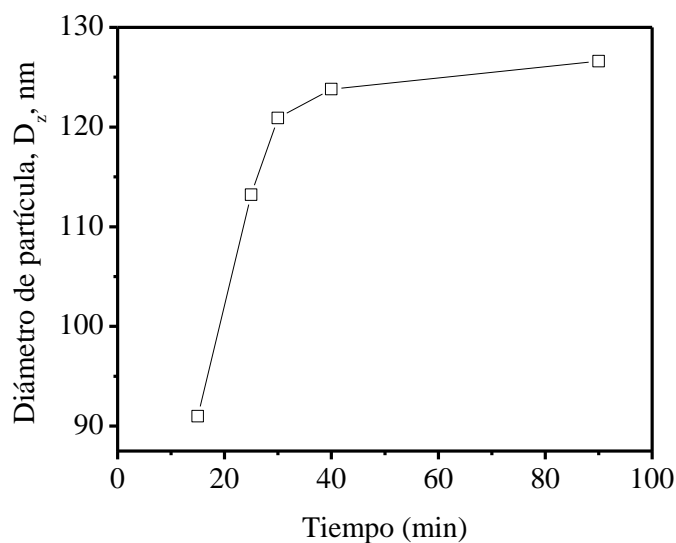


Figura A6-3. Diámetro de promedio de partículas, nm, obtenido por dispersión de luz, de muestras de la polimerización en lotes de BA libre de surfactante.

La Figura A6-4 muestra el número promedio de partículas obtenido con la ecuación 3.7. El diámetro utilizado en los cálculos en esta ecuación es el diámetro promedio z obtenido por dispersión de luz y graficado en la Figura A6-3. Es posible que exista un pequeño error en el cálculo de N_p porque el diámetro promedio que se debe utilizar es el diámetro promedio volumen.

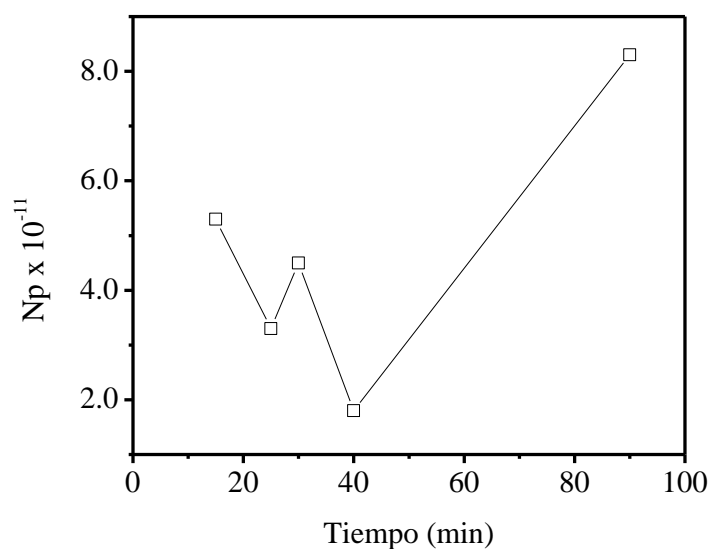


Figura A6-4. Número promedio de partículas, N_p , calculado utilizando los tamaños de partículas de la Figura 4.4.2-2 y la conversión de la Figura 4.4.2-1.

No obstante, el error debería ser el mismo en cada uno de los puntos graficados en la Figura A6-4 y esto nos permite, al menos, hacer comparaciones relativas (variaciones en el comportamiento de los resultados obtenidos con el tiempo de polimerización en esta reacción), ya que los valores absolutos están sujetos a posibles errores. Sin embargo, se podría decir que el orden de magnitud sí es confiable ya que pequeños errores en el tamaño de partícula y en el contenido de polímero no afectan prácticamente el orden de magnitud de N_p .

El área superficial total de las partículas de polímero, A_p , en el látex sintetizado fue calculada al final de la polimerización utilizando los datos finales de diámetro y número de partícula, utilizando la ecuación 3.8. El resultado para A_p a los 90 minutos de reacción fue: $0.0417 \text{ m}^2/\text{g}$ de látex de PBA. Este resultado, junto con los resultados de las titulaciones del látex de PBA con los surfactantes no iónicos, se utilizó para calcular α_s para diferentes surfactantes no iónicos.

Titulación del látex de PBA con el surfactante de interés a 60 °C.

Las titulaciones del látex de PBA con los surfactantes no iónicos se hicieron de manera similar a las titulaciones realizadas para determinar la CMC de los, sólo que en lugar de agregar el surfactante a agua destilada y desionizada, fue agregado a una cantidad conocida de látex de PBA. Los resultados de las titulaciones se encuentran en la Figura A6-5.

En cada curva de esta figura se trazó una línea de ajuste lineal por cada lado de la curva, la concentración correspondiente al punto en el cual ambas líneas hacen intersección se tomó como el punto en el que el surfactante agregado saturó la superficie de las partículas de PBA a empaquetamiento máximo, al mismo tiempo que la concentración del surfactante en la fase acuosa alcanzó la CMC del surfactante.

Cuando se agrega una pequeña cantidad de surfactante al látex libre de surfactante, parte de esas moléculas se van hacia la superficie de las partículas y la otra parte queda

disuelta en la fase acuosa, de tal manera que los potenciales químicos del surfactante en la superficie de las partículas y en la fase acuosa se igualan [28].

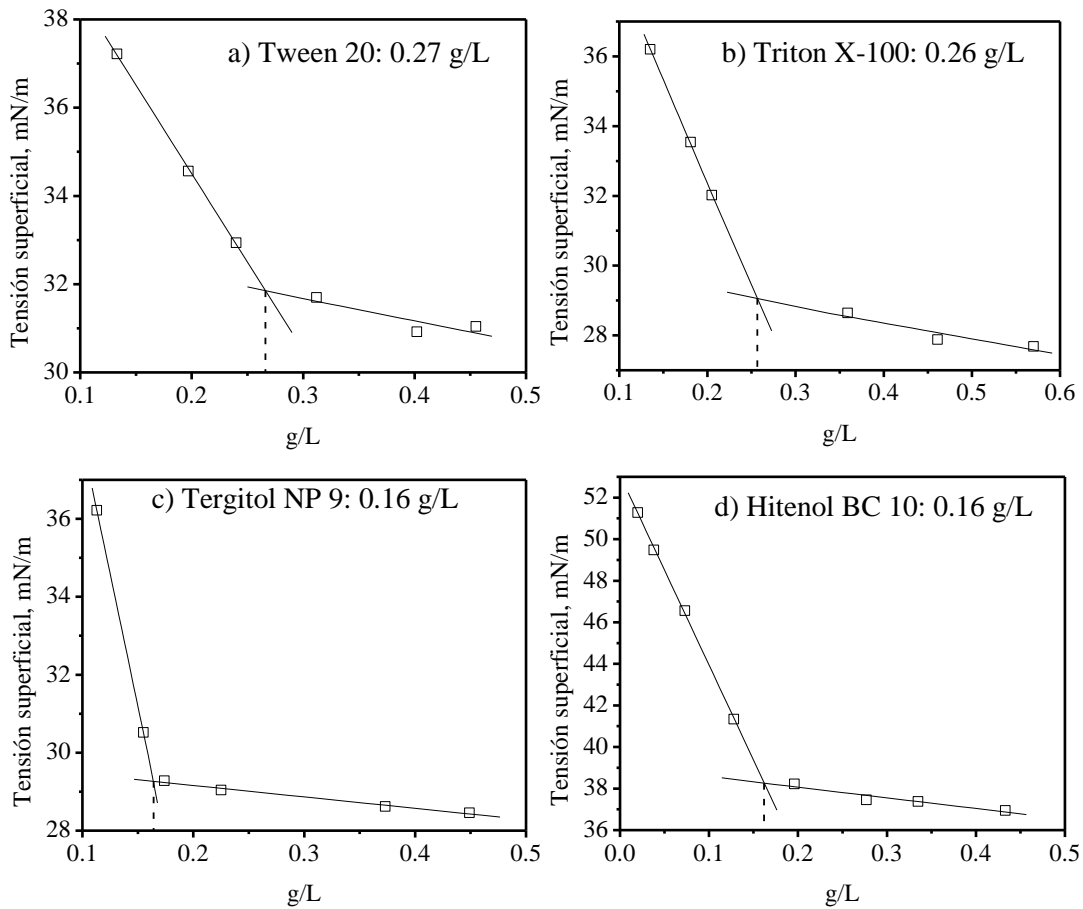


Figura A6-5. Curvas del comportamiento de la tensión superficial obtenidas de las titulaciones de látex de PBA con diversos surfactantes no iónicos a 60 °C para determinar α_s de: a) Tween 20, b) Triton X-100, c) Tergitol NP 9 y d) Hitenol BC 10.

A medida que se incrementa el surfactante agregado al látex, su concentración en la superficie de las partículas y en la fase acuosa se incrementa mientras que la tensión superficial disminuye. Cuando las moléculas de surfactante saturan la superficie de las partículas también saturan la fase acuosa y se alcanza la CMC. Después de la saturación de las fases, cualquier cantidad de surfactante adicional contribuirá a la formación de más micelas pero la tensión superficial del látex ya no disminuirá de manera aparente. Así, el punto en el cual se observa el cambio en el comportamiento de la tensión superficial en las curvas de la Figura A6-5, es tomado como un indicio de que la superficie de las partículas se encuentra saturada con una capa monomolecular de surfactante a empaquetamiento máximo y que la concentración de surfactante en la fase

acuosa ha alcanzado la CMC [28]. Debido a que en ese punto se conoce la cantidad total de surfactante agregado al látex y la CMC, con la ecuación 3.8 del capítulo 3, es posible conocer la cantidad de surfactante adsorbido sobre la superficie de las partículas y α_s de los surfactantes. En la Tabla A6-1 se encuentran los datos experimentales, necesarios para determinar α_s y los valores calculados de α_s para cada uno de los surfactantes a 60 °C.

Tabla A6-1. Datos utilizados en la ecuación 3.8 para el cálculo de α_s sobre PBA para los surfactantes no iónicos Tween 20, Triton X-100, Tergitol Np 9 y Hitenol BC 10 a 60 °C.

	Tween 20	Triton X-100	Tergitol NP 9	Hitenol BC 10
Área superficial de las partículas del látex de PBA, A_p , m^2/g de látex.	0.0417	0.0417	0.0417	0.0417
Peso de látex de PBA utilizado en las titulaciones, g.	30.43	33.00	31.42	33.06
CMC del surfactante, g/L.	0.12	0.06	0.03	0.07
Concentración de surfactante adicionado en el punto de saturación de los látex, g/L.	0.27	0.26	0.16	0.16
α_s , ($nm^2/molécula$)	0.59	0.23	0.33	0.42

Pruebas de coagulación de partículas de PBA en presencia de surfactantes no iónicos.

En la Tabla A6-2 se resumen los parámetros, las cantidades de látex de PBA y de surfactante en las pruebas de estabilidad coloidal de las partículas de PBA. Se seleccionaron tres magnitudes diferentes de $f(s)$, 0.33, 0.66 y 1, para investigar si la estabilidad coloidal también es función de $f(s)$. Debido a que las cantidades de surfactante que se debían adicionar a dos gramos de látex de PBA, para cubrir las partículas a los valores $f(s)$ antes mencionados, resultaron muy pequeñas y difíciles de manejar en la práctica, los cálculos de peso de surfactante se hicieron para treinta

gramos de látex. Después, se mezclaron el látex y el surfactante indicado por los cálculos y se tomaron dos gramos de la mezcla para someterlos al calentamiento.

Tabla A6-2. Parámetros, pesos de surfactante y de látex usados en las pruebas de estabilidad coloidal de las partículas de látex de PBA libre de surfactante.

Surfactante: Tween 20, M.W. _s = 1228 g/mol			
f(s)	a _s (nm ²)	w _{látex} (gramos)	w _s (gramos)
0.33	0.59	30.54	0.00142
0.66		31.2	0.00281
1.0		30.21	0.00435
Surfactante: Triton X-100, M.W. _s = 652 g/mol			
f(s)	a _s	w _{látex}	w _s
0.33	0.23	30.55	0.00192
0.66		30.17	0.00394
1.0		30.12	0.00591
Surfactante: Tergitol NP 9, M.W. _s = 616 g/mol			
f(s)	a _s	w _{látex}	w _s
0.33	0.33	30.25	0.00130
0.66		29.87	0.00265
1.0		30.32	0.00392

Inicialmente, se hicieron pruebas con viales sellados a 60 °C y 80 °C pero no se observaron cambios en los tamaños de partículas con el tiempo de calentamiento, por esta razón, se le permitió a las mezclas que parte del agua se evaporara, tal que, después de 16 horas se encontró que el peso del látex remanente fue cercano a 0.2 gramos.

Las determinaciones de tamaño de partícula de las muestras calentadas se determinaron a una, dos, ocho y dieciséis horas de calentamiento, los resultados se muestran en la Tabla A6-3. Para muestrear se tocó, con la punta de una pipeta Pasteur, la superficie del látex dentro de los viales y por capilaridad se extrajo látex.

Tabla A6-3. Evolución del tamaño de partícula con el tiempo de calentamiento de la mezcla de látex de PBA y surfactante no iónico a 80 °C.

Tween 20	Dz (nm)			
	Una hora	Dos horas	Ocho horas	Dieciséis horas
f(s)				
0.33	125.8	130.8	124.9	140.3
0.66	126.0	128.6	128.5	145.9
1.0	126.1	127.8	128.0	139.8
Triton X-100				
0.33	132.5	125.7	123.7	158.2
0.66	126.5	128.4	124.1	155.5
1.0	127.9	129.8	124.9	152.8
Tergitol NP 9				
0.33	127.2	125.1	123.4	132.5
0.66	125.7	127.2	126.1	137.8
1.0	124.5	128.4	127.5	153.1

De los resultados de la tabla A6-3 se observa que el tamaño de partícula hasta ocho horas de calentamiento no cambia, pero después de dieciséis horas de calentamiento se observa un cambio importante en el tamaño de partícula; sin embargo, en este caso el peso inicial del látex de PBA se redujo aproximadamente 90% ya que la mayor parte del agua del látex se evaporó. También se observa que el cambio en el tamaño de partícula cambia con respecto al tipo de surfactante utilizado, siendo el Tergitol NP 9 y con el Triton X-100 con los que se registró el mayor cambio. Por esta razón, se decidió tomar el Tergitol NP 9 como candidato para hacer la próxima reacción de prueba para evitar la coagulación de partículas.

Anexo 7. Determinación de α_s .

En el punto en el que cambia el comportamiento de la tensión superficial las fases se encuentran saturadas con surfactante, es decir, la concentración de surfactante en la fase acuosa es la CMC y las moléculas de surfactante en las partículas se encuentran empaquetadas al máximo posible cubriendo la superficie de las partículas al 100% la concentración de surfactante en cada una de las fases en el punto de saturación está dada por:

$$[S]_T = [S]_s + CMC \cdot V_{aq} \quad A6-1$$

En la ecuación A6-1, $[S]_T$, $[S]_s$ y V_{aq} son la cantidad total (mol) de surfactante en el sistema, la cantidad de surfactante en la superficie de las partículas y el volumen de la fase acuosa (litros), respectivamente. La CMC está dada en mol/L. En el punto de saturación, el área cubierta por el surfactante, A_s , es el área superficial de las partículas o, de otra manera, $f(s)$ es igual a la unidad:

$$A_s = \alpha_s [S]_s N_A = 4\pi r^2 N_p \quad A6-2$$

De las ecuaciones A6-1 y A6-2 se puede calcular α_s .

Anexo 8. Resultados del análisis de varianza.

Tabla A. Análisis de varianza de la regresión lineal múltiple de la elongación máxima en función de la magnitud de las variables del diseño, con un nivel de confianza de 95% ($\alpha = 0.05$).

Estadísticas de la regresión					
Coeficiente de determinación R^2 :	0.93				
R^2 ajustado:	0.87				
Error típico:	242.26				
Observaciones:	10				
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Probabilidad, P, de F	
Regresión	4	3954921	16.8468	0.0042	
Residuos	5	293447.45			
Total	9	4248368.4			
	Coeficientes	Error típico	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción	-157.7859	224.7633	0.5140	-735.55	419.98
$[W_{M,III}/W_{M,I}]$	779.6891	138.8496	0.0025	422.76	1136.61
$[AMA]_I$	-29693.5546	93590.6820	0.7638	-270275.67	210888.56
$[t_{Mez}]_{II}$	57.6555	70.5900	0.4512	-123.80	239.11
$[f_{BC10}]_{III}$	-10.6464	12.1336	0.4204	-41.83	20.54

Tabla B. Análisis de varianza de la regresión lineal simple de la elongación máxima en función de la variable $[W_{M,III}/W_{M,I}]$, con un nivel de confianza de 95% ($\alpha = 0.05$).

Estadísticas de la regresión					
R^2 ajustado	0.90				
Error típico	213.20				
Observaciones	10				
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Probabilidad, P, de F	
Regresión	1	3884723.5	85.4619	1.5E-05	
Residuos	8	363644.93			
Total	9	4248368.4			
	Coeficientes	Error típico	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción	-116.5281	123.2613	0.3721	-400.7693	167.7131
$[W_{M,III}/W_{M,I}]$	676.6699	73.1965	1.5E-05	507.8783	845.4616

Tabla C. Análisis de varianza de la regresión no-lineal simple de la variable independiente $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ a la elongación máxima, con un nivel de confianza de 95% ($\alpha = 0.05$), utilizando como modelo la Ecuación 4.1.

Estadísticas de la regresión					
------------------------------	--	--	--	--	--

	R ² ajustado	0.9439			
	Error típico	172.5650			
	Observaciones	10			
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Valor crítico de F	
Regresión	1	4010138.861	134.6647	2.8E-06	
Residuos	8	238229.542			
Total	9	4248368.403			
	Coefficientes	Error típico	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción	764.2180	54.9330	<0.0001	637.5421	890.8924
[W _{M,III} /W _{M,I}]	849.6284	73.2153	<0.0001	680.7955	1018.4614

Tabla D. Análisis de varianza de la regresión no-lineal simple de la variable independiente [f_{BC10}]_{III} a la elongación máxima, con un nivel de confianza de 95% ($\alpha = 0.05$), utilizando como modelo la ecuación 4.2.

Estadísticas de la regresión					
	R ² ajustado	0.93			
	Error típico	169.98			
	Observaciones	10			
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Probabilidad, P, de F	
Regresión	1	11011683	122.776748	<0.0001	
Residuos	7	231143.659			
Total	9	11242826.6			
	Coefficientes	Error típico	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
a	0.3040	0.5542	0.002	-	7.9532
b	0.8106	0.0348	0.004	0.6851	0.8858
c	4.3802	0.9127	0.0005	2.6389	7.9167

Tabla E. Análisis de varianza de la regresión lineal múltiple de la carga máxima en función de la magnitud de las variables del diseño, con un nivel de confianza de 95% ($\alpha = 0.05$).

Estadísticas de la regresión					
	R ² ajustado:	0.50			
	Error típico:	0.82			
	Observaciones:	10			
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Probabilidad, P, de F	
Regresión	4	8.8631	3.2812	0.1123	
Residuos	5	3.3764			
Total	9	12.2395			
	Coefficientes	Error típico	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%

Intercepción	1.6497	0.7624	0.0828	-0.3102	-0.1147
$[W_{M,III}/W_{M,I}]$	-0.8510	0.4710	0.1306	-2.0617	0.3597
$[AMA]_I$	535.2835	317.4652	0.1526	-280.7854	1351.3524
$[t_{Mez}]_{II}$	-0.1436	0.2394	0.5747	-0.7592	0.4717
$[f_{BC10}]_{III}$	-0.0089	0.0411	0.8374	-0.1146	0.0969

Tabla F. Análisis de varianza de la regresión no lineal simple de la ecuación 4.3 en función de $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ con un nivel de confianza de 95% ($\alpha = 0.05$).

Estadísticas de la regresión					
R^2	0.98				
Error típico	0.17				
Observaciones	10				
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Valor crítico de F	
Regresión	1	14.9889	485.6380	1.9E-08	
Residuos	8	0.2469			
Total	9				
	Coefficientes	Error típico	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción, a	1.1246	54.9331	<0.0001	0.8903	1.3588
$[W_{M,III}/W_{M,I}]$, b	1.3291	73.2153	<0.0001	1.1901	1.4683

Tabla G. Análisis de varianza de la regresión lineal múltiple del módulo elástico en función de de las variables independientes del diseño, con un nivel de confianza de 95% ($\alpha = 0.05$).

Estadísticas de la regresión					
R^2 ajustado:	0.51				
Error típico:	0.72				
Observaciones:	10				
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Probabilidad, P, de F	
Regresión	4	7.0690	3.4301	0.104412714	
Residuos	5	2.5760			
Total	9	9.6450			
	Coefficientes	Error típico	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción	0.8423	0.6659	0.2617	-0.8696	2.5542
$[W_{M,III}/W_{M,I}]$	-0.7490	0.4114	0.1283	-1.8065	0.3086
$[AMA]_I$	620.2515	277.2952	0.0755	-92.5575	1333.0604
$[t_{Mez}]_{II}$	-0.1069	0.20914	0.6310	-0.6446	0.4307
$[f_{BC10}]_{III}$	-0.0015	0.0360	0.9676	-0.0930	0.0909

Tabla H. Resultados de la regresión no lineal simple de la ecuación 4.4 en función de $[W_{M,III}/W_{M,I}]$ con un nivel de confianza de 95% ($\alpha = 0.05$).

Estadísticas de la regresión					
R^2 ajustado	0.9927				
Error típico	0.4215				
Observaciones	10				
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Valor crítico de F	
Regresión	1	217.7793	1225.3558	4.8E-10	
Residuos	8	1.4218			
Total	9	219.2011			
	Coefficientes	Error típico	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción, a	-0.8676	0.2437	0.0074	-1.4297	-0.3056
$[W_{M,III}/W_{M,I}]$, b	5.0665	0.1447	4.8E-10	4.7327	5.4002

Tabla I. Análisis de varianza de la regresión no lineal simple de la ecuación 4.5 en función de $[f_{BC10}]_I$ con un nivel de confianza de 95% ($\alpha = 0.05$).

Estadísticas de la regresión					
R^2 ajustado	0.9681				
Error típico	882.67				
Observaciones	10				
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Valor crítico de F	
Regresión	1	213477689.8	274.0018	1.79E-07	
Residuos	8	6232885.173			
Total	9	219710575			
	Coefficientes	Error típico	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción, a	-2010.6975	440.8980	0.00185	-3027.4108	-993.9843
$[W_{M,III}/W_{M,I}]$, b	439.7515	26.5662	1.79E-07	378.4895	501.0135