CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TEMA DE TESIS

DESARROLLO DE LÁTEX DE COPOLÍMEROS DE MONÓMEROS ACRÍLICOS CON MIRCENO PARA SU APLICACIÓN COMO ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN

Presentado por:

I.Q. ANGEL PABLO MORALES

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Dirigido por:

Dra. María Esther Treviño Martínez **Dra. Odilia Pérez Camacho**

Saltillo, Coahuila 2018

CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 15 de noviembre de 2018

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **ÁNGEL PABLO MORALES** titulado Desarrollo de látex de copolímeros de monómeros acrílicos con mirceno para su aplicación como adhesivos sensibles a la presión el cual fue presentado el día 14 de noviembre de 2018, 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

Dr. René Darío Peralta Rodríguez
Presidente

M.C. Hortensia Maldonado Textle
Secretario

M.C. Hened Saade Caballero
Vocal

Vo. Bo. del Asesores

Dra. María Esther Treviño Martínez

Dra. Odilia Pérez Camacho

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ÁNGEL PABLO MORALES FIRMA

TITULO: Desarrollo de látex de copolimeros de monómeros acrílicos con mirceno para su aplicación como adhesivos sensibles a la presión.

ASESORES: Dra. María Esther Treviño Martínez FIRMA

Dra. Odilia Pérez Camacho 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 Noviembre de 2018

Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

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

TESIS

Desarrollo de látex de copolímeros de monómeros acrílicos con mirceno para su aplicación como adhesivos sensibles a la presión

Presentada por:

ÁNGEL PABLO MORALES

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dra. María Esther Treviño Martínez
Dra. Odilia Pérez Camacho

SINODALES

Dr. René Darío Peralta Rodríguez
Presidente

M.C. Hortensia Maldonado Textle
Secretario

M.C. Hened Saade Caballero
Vocal

Saltillo, Coahuila **Noviembre, 2018**

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

TESIS

Desarrollo de látex de copolímeros de monómeros acrílicos con mirceno para su aplicación como adhesivos sensibles a la presión

Presentada por:

ÁNGEL PABLO MORALES

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dra. María Esther Treviño Martínez
Dra. Odilia Pérez Camacho

Saltillo, Coahuila **Noviembre, 2018**

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 noviembre de 2018

ÁNGEL PABLO MORALES

Nombre y Firma

Prefacio

Se presenta esta tesis en cumplimiento parcial de los requisitos para obtener el grado de maestro en tecnología de polímeros en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), en el Proyecto CONACyT Ciencia Básica No. 181893 titulado "Desarrollo de látex de copolímeros de monómeros acrílicos con mirceno para su aplicación como adhesivos sensibles a la presión", dirigida por la Dra. María Esther Treviño Martínez y Dra. Odilia Pérez Camacho. El estudiante recibió una beca de maestría con el número de becario 612484.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por otorgarme el apoyo económico para la realización de esta investigación y al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por brindarme la oportunidad de continuar con mi formación profesional.

A la Dra. María Esther Treviño Martínez y a la Dra. Odilia Pérez Camacho, por su apoyo, paciencia y disposición para el desarrollo del presente trabajo. Por compartir su experiencia y conocimientos que contribuyeron con mi formación académica.

A los sinodales: Dr. René Darío Peralta Rodríguez, M.C. Hortensia Maldonado Textle y M.C. Hened Saade Caballero, por la evaluación del presente trabajo, dar correcciones y recomendaciones para la mejora de la investigación realizada.

A la I.Q. Beatriz Elvira Reyes Vielma, M.C. Aída Esmeralda García Valdez, por el apoyo brindado en las actividades de laboratorio, realizadas durante el presente trabajo.

A la M.C. Hortensia Maldonado Textle, por el apoyo en la caracterización de GPC. Al Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera y al L.C.Q. Jorge Félix Espinoza Muñoz por la realización de caracterización de ^{1}H-RMN. Y a la L.C.Q. María Guadalupe Mendoza Padilla por llevar a cabo la caracterización de DSC.

Dedicatorias

A Dios, por darme la vida, colmarme de bendiciones, darme el tiempo y espacio, permitiéndome cumplir con las metas que he propuesto.

A mi padre, por su paciencia, amor, sus consejos, comprensión, apoyo incondicional para poder logras todos mis sueños y por inspirarme confianza y aliento en los momentos difíciles.

A toda mi familia por brindarme su apoyo en los momentos difíciles, por celebrar mis victorias y por ser mi pilar para lograr mis metas.

A todos mis amigos, por pasar momentos inolvidables, haciendo que esta etapa de mi vida fuera más amena.

Y a todas aquellas personas que han aportado su granito de arena para que esta etapa de mis estudios fuese posible.

Resumen

Se estudió la homopolimerización del mirceno (My) en masa a diferentes temperaturas utilizando peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador. De este estudio cinético se determinó un valor para la E_{ap} de 54 kJ/mol y para k_{ap} se determinaron valores de 2.09×10^{-3} s^{-1}, 6.07×10^{-3} s^{-1} y 11.64×10^{-3} s^{-1} a 50, 70 y 90 ºC, respectivamente. También se estudió la copolimerización en masa de My con acrilato de butilo (BA) y metacrilato de metilo (MMA) para determinar las relaciones de reactividad. Para el caso del sistema My-BA se obtuvieron valores de rMy =1.73 y de rBA=0.16. Para el caso del sistema My-MMA se obtuvieron valores de rMy=1.26 y rMMA=0.33. El My es el monómero más reactivo por lo que se tienen polímeros de composición heterogénea en la copolimerización por lotes. Los copolímeros se caracterizaron por GPC encontrándose que altas concentraciones de My en la alimentación conducen a distribuciones de pesos moleculares bimodales. Este comportamiento se observó tanto con el BA como con el MMA. La evaluación por DSC también indica la formación de copolímeros de diferente composición, aún a bajas conversiones, ya que se observaron al menos dos valores de T_g. El My actúa como un agente de trasferencia de cadena durante la polimerización y como agente entrecruzante en el polímero. Se estudió la terpolimerización del My con BA y MMA, probando diferentes formas de adición de los monómeros durante la polimerización para obtener altas conversiones y altos contenidos de sólidos (aproximadamente 50 % en peso). Los látex obtenidos fueron evaluados como adhesivos sensibles a la presión y se determinó el efecto del mirceno sobre las propiedades de pegajosidad, fuerza adhesiva y fuerza cohesiva de las películas poliméricas. La presencia del My ocasionó el entrecruzamiento de las películas con el consecuente incremento en su fuerza cohesiva.

Contenido

1 Introducción ... 1
2 Antecedentes ... 1
2.1 Productos renovables. ... 1
2.2 Terpenos. ... 3
2.3 Mirceno. ... 4
3 Generalidades sobre adhesivos. ... 1
3.1 Definición de adhesivo. ... 1
3.2 Historia de los adhesivos. ... 1
3.3 Clasificación de los adhesivos. ... 2
3.4 Adhesivos sensibles a la presión (PSA's). ... 2
3.5 Propiedades de los adhesivos sensibles a la presión. ... 3
3.5.1 Pegajosidad (tack). ... 4
3.5.2 Fuerza adhesiva (peel strength). ... 4
3.5.3 Fuerza cohesiva (shear strength). ... 5
3.6 Adhesivos sensibles a la presión base agua. ... 6
3.7 Polimerización. ... 7
3.8 Polimerización por radicales libres. ... 8
3.8.1 Etapa de Iniciación. ... 8
3.8.2 Etapa de propagación. ... 9
3.8.3 Etapa de terminación. ... 10
3.8.4 Reacciones de transferencia de cadena. ... 11
3.9 Copolimerización. ... 13
3.10 Técnicas de polimerización. ... 16
3.10.1 Polimerización en masa. ... 17
3.10.2 Polimerización en emulsión. ... 17
3.11 Descripción de las polimerizaciones en emulsión. ... 17
3.12 Mecanismo de polimerización en emulsión por lotes. ... 18
3.12.1 Intervalo I: Nucleación. ... 18
3.12.2 Intervalo II: Crecimiento. ... 19
3.12.3 Intervalo III: Agotamiento. ... 20
3.12.4 Polimerización en emulsión en semicontinuo. ... 20
3.13 Formación de películas a partir de látex. ... 20
4 Objetivos. ... 22
4.1 General. ... 22
4.2 Específicos. ... 22
5 Hipótesis. ... 23
6 Parte experimental. ... 24
6.1 Materiales y reactivos. ... 24
6.2 Equipo. ... 24
6.3 Caracterización. ... 26
6.3.1 Determinación de la composición química de los copolímeros. ... 26
6.3.2 Determinación de los pesos moleculares. ... 26
6.3.3 Determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g). ... 26
6.3.4 Determinación del diámetro promedio de partículas. ... 27

6.3.5 Evaluación de propiedades adhesivas. 27
6.3.6 Determinación del contenido de gel e índice de hinchamiento en polímeros entrecruzados. 29
6.4 Metodología. 30
6.4.1 Polimerización en masa. 30
6.4.2 Polimerizaciones en emulsión. 31
7 Resultados y discusión. 34
7.1 Homopolimerización en masa del my. 34
7.1.1 Determinación de la constante de propagación aparente, k_{pa}. 34
7.1.2 Peso molecular. 38
7.2 Copolimerización en masa del My con BA. 40
7.2.1 Determinación de las relaciones de reactividad. 40
7.2.2 Peso molecular. 44
7.2.3 Temperatura de transición vítrea, T_g. 45
7.3 Copolimerización en masa del My con MMA. 46
7.3.1 Determinación de las relaciones de reactividad. 47
7.3.2 Peso molecular. 51
7.3.3 Temperatura de transición vítrea, T_g. 52
7.4 Polimerizaciones en Emulsión. 53
7.5 Polimerización en emulsión con adición de monómeros e iniciador por lotes. 54
7.6 Polimerización en emulsión con adición de monómero por lotes y del iniciador en semicontinuo. 57
7.7 Polimerización en emulsión con la adición del monómero y del iniciador en semicontinuo. 59
7.8 Evaluación de propiedades adhesivas. 62
7.9 Determinación de contenido de gel e índice de hinchamiento en polímeros entrecruzados. 63
7.9.1 Pegajosidad. 65
7.9.2 Fuerza adhesiva (peel strength). 66
7.9.3 Fuerza cohesiva (shear strength). 66
7.9.4 Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades adhesivas 67
8 Conclusiones. 68
9 Trabajo futuro 70
10 Referencias. 71

Índice de Tablas

Tabla 3.1 Características de PSA's obtenidas mediante diferentes técnicas de polimerización[25]..... 7
Tabla 6.1 Medida de las probetas empleadas en la evaluación de las propiedades adhesivas 27
Tabla 6.2 Formulación de los componentes usados en las reacciones de polimerización en emulsión con adición de monómero por lotes y adición del iniciador en semicontinuo. 32
Tabla 6.3 Formulación de los componentes usados en las reacciones de polimerización en emulsión con adición del monómero y del iniciador en semicontinuo..... 33
Tabla 7.1 Datos de conversión de PMy hechas en masa a diferentes temperaturas de reacción con 1 % en peso de BPO. 34
Tabla 7.2 Datos cinéticos de la polimerización de My a diferentes temperaturas y tiempos de reacción..... 35
Tabla 7.3 Valores de los parámetros calculados de la ecuación 3.20 del My a diferentes temperaturas usando mínimos cuadrados..... 36
Tabla 7.4 Datos utilizados para calcular las relaciones de reactividad para el sistema My-BA por los métodos de Fineman-Ross y Kelen-Tudös..... 42
Tabla 7.5 Valores de relaciones de reactividad para el My–BA calculados por disitintos métodos. 43
Tabla 7.6 Datos utilizados para calcular las relaciones de reactividad para el sistema My-MMA por los métodos de FR y KT. 49
Tabla 7.7 Relaciones de reactividad del copolímero My – MMA..... 50
Tabla 7.8 Polimerizaciones en emulsión realizadas con adición del monómero e iniciador por lotes..... 54
Tabla 7.9 Polimerizaciones en emulsión realizadas con la adición del monómero por lotes y del iniciador en semicontinuo..... 57
Tabla 7.10 Polimerizaciones en emulsión realizadas con la adición del monómero y del iniciador en semicontinuo. 59

Índice de Figuras

Figura 2.1 Obtención de productos a partir de recursos renovables. Foto: Bosque Bávaro. Tomado de https://www.ejemplos.co/20-ejemplos-de-bosques. 1
Figura 2.2 Monoterpenos renovables con dobles enlaces potencialmente reactivos. 4
Figura 3.1 Clasificación de los adhesivos de acuerdo a su uso final. 2
Figura 3.2 Representación esquemática de la aplicación de un PSA. 3
Figura 3.3 Representación del método para evaluar la pegajosidad de un PSA por el método de loop tack. 4
Figura 3.4 Representación del método para evaluar la fuerza adhesiva de un PSA, a diferentes ángulos. 5
Figura 3.5 Representación esquemática de la f cohesión de un PSA. 5
Figura 3.6 Representación del método para evaluar el fuerza cohesiva de un PSA. 6
Figura 3.7 Diferentes tipos de estructuras de las cadenas poliméricas, a) polímero lineal, b) polímero ramificado y c) polímero entrecruzado. 7
Figura 3.8 Representación esquemática de un proceso de polimerización por lotes. 19
Figura 3.9 Proceso de formación de una película a partir de un látex. 21
Figura 6.1 Sistema utilizado para las reacciones en masa. 24
Figura 6.2 Sistema utilizado para las reacciones en emulsión. 25
Figura 6.3 Equipo utilizado para evaluar pegajosidad de un PSA con el método de punta. 28
Figura 6.4 Evaluación de fuerza adhesiva. 28
Figura 6.5 Manera de montar las muestras para las pruebas de fuerza cohesiva. 29
Figura 7.1 Conversión contra tiempo para la polimerización en masa del My a diferentes temperaturas de reacción. 35
Figura 7.2 Cinética de la polimerización de My, utilizando 1 % en peso de BPO como iniciador, a diferentes temperaturas. 36
Figura 7.3 Gráfica de la ecuación de Arrhenius para la polimerización de My a diferentes temperaturas. 37
Figura 7.4 Distribución de pesos moleculares de los homopolímeros de mirceno (PMy) obtenidos a 50 °C. 38
Figura 7.5 Distribución de pesos moleculares de los homopolímeros de mirceno (PMy) obtenidos a 70 °C 39
Figura 7.6 Distribución de pesos moleculares de los homopolímeros de mirceno (PMy) obtenidos a 90 °C 39
Figura 7.7 Conversión alcanzada, después de 1 h de reacción, en la copolimerización de My con BA a 70ºC y utilizando BPO al 1 % peso. 40
Figura 7.8 Esquema que representa la adición del BA y el My durante la reacción de copolimerización. 40
Figura 7.9 Espectro de RMN de 1H del copolímero de My-BA (fMy=0.1). 41
Figura 7.10 Composición de copolímeros de My-BA con respecto a la variación en la composición de la mezcla de monómeros. 42

Figura 7.11 Gráficas de las ecuaciones lineales utilizando los métodos de a) Fineman–Ross y b) Kelen–Tudös, para la determinación de las relaciones de reactividad del sistema My-BA. 43
Figura 7.12 Región con 95% de confianza, determinada con el programa RREVM, para las relaciones de reactividad del sistema My-BA calculadas con el mismo método..... 44
Figura 7.13 Región con 95% de confianza, determinada con el programa ProCop, para las relaciones de reactividad del sistema My-BA calculadas por distintos métodos..... 44
Figura 7.14 Distribución de pesos moleculares en los copolímero de My-BA obtenidos a bajas conversiones. 45
Figura 7.15 Termogramas de DSC de los copolímeros de My-BA obtenidos a partir de diferentes composiciones en la mezcla de monómeros. 46
Figura 7.16 Conversión alcanzada, después de 1 h de reacción, en la copolimerización de My con MMA a 70 °C utilizando BPO al 1 % p. 47
Figura 7.17 Esquema que representa la adición de MMA y el My durante la reacción de copolimerización. 47
Figura 7.18 Espectro de RMN de ^{1}H del copolímero de My–MMA (f_{My}=0.4). 48
Figura 7.19 Composicion del copolimero de My-MMA con respecto a la variacion en la composicion de la mezcla de monomeros. 49
Figura 7.20 Gráficas de los metodos de a) Fineman – Ross y b) Kelen – Tudös para determinar relaciones de reactividad para el sistema My – MMA. 50
Figura 7.21 Relaciones de reactividad y región con 95% de probabilidad de My-MMA determinado con el programa RREVM. 51
Figura 7.22 Relaciones de reactividad y región con 95% de probabilidad de My-MMA determinado con el programa ProCop. 51
Figura 7.23 Distribución de pesos moleculares en los copolímero de My-MMA obtenido a bajas conversiones. 52
Figura 7.24 Curvas de DSC de los copolímeros de My-MMA a varias composiciones. ... 53
Figura 7.25 Conversión instantánea vs. tiempo de reacción de las polimerizaciones en emulsión con la adición del monómero e iniciador por lotes. 55
Figura 7.26 Evolución del D_p con el avance de la polimerización en emulsión con adición del monómero e iniciador por lotes. 55
Figura 7.27 Evolución del número de partículas (Np) con el avance de la polimerización en emulsión con adición del monómero e iniciador por lotes. 56
Figura 7.28 Conversión contra tiempo de las polimerizaciones hechas en emulsión con adición de monómero por lotes y del iniciador en semicontinuo. 58
Figura 7.29 Conversión contra tiempo de las polimerizaciones en emulsión donde se adicionó el monómero y el iniciador en semicontinuo. 60
Figura 7.30 Evolución del Dp con el avance de la reacción en polimerizaciones en emulsión donde se adicionó el monómero y el iniciador en semicontinuo..... 60
Figura 7.31 Diámetro de partícula contra conversión de las polimerizaciones hechas en emulsión con adición de monómero y del iniciador en semicontinuo..... 61
Figura 7.32 Distribución de tamaño de partículas durante el avance de reacción..... 61

Figura 7.33 Ejemplo de formación de películas a partir de látex poco compatibles con el respaldo. 62
Figura 7.34 Ejemplo de formación de película a partir de látex compatible con el respaldo. 63
Figura 7.35 Formación de películas por casting de terpolímeros de BA-MMA-My. 63
Figura 7.36 Porcentaje de gel presente en películas con diferente contenido de mirceno.. 64
Figura 7.37 Índice de hinchamiento con THF de películas con diferente contenido de mirceno..... 65
Figura 7.38 Efecto del contenido de mirceno sobre el pegajosidad evaluado por el método de punta. 65
Figura 7.39 Efecto del contenido de mirceno sobre la fuerza adhesiva..... 66
Figura 7.40 Efecto del contenido de mirceno sobre la fuerza cohesiva para películas hechas con rodillo..... 67
Figura 7.41 Efecto del tratamiento térmico sobre la pegajosidad. 67

1 Introducción

La creciente tendencia a la obtención de materiales, que puedan ser reutilizados o degradados, ha favorecido la investigación en la química sostenible. Esta disciplina, también conocida como química verde, se rige por 12 principios entre los que se encuentra: la sustitución de materias primas de origen sintético, por materias primas provenientes de fuentes renovables[1].

En una publicación reciente, donde se aplican los principios de la química verde a la producción de materiales poliméricos, se define como materias primas renovables a aquellas que no se agotan[2]. En este sentido, es cada vez más común el uso de monómeros provenientes de productos vegetales; los cuales se pueden clasificar en diversas categorías según su fuente (terpenos, aceites vegetales o polisacáridos). Los monoterpenos, que constan de dos unidades de isopreno con la fórmula molecular $C_{10}H_{16}$, se pueden utilizar para la producción de polímeros[3].

Uno de los monoterpenos que está recibiendo especial atención en la investigación en los últimos años es el mirceno. El mirceno es un aceite incoloro, prácticamente insoluble en agua, con un agradable olor afrutado, pero picante, parecido al almizcle. Se obtiene en gran escala por pirólisis del β-pineno, a su vez obtenido de la trementina. También se puede encontrar en bajas concentraciones (<2%) en lúpulo, apio, raíz de jengibre, romero, nuez moscada, mango, marihuana y salvia[4].

En 1993, Trumbo llevó a cabo copolimerizaciones por radicales libres de mirceno con p-fluoroestireno, estireno y metacrilato de metilo para determinar relaciones de reactividad, obteniendo que el mirceno es más reactivo que los otros monómeros[5].

Los primeros estudios de polimerización radicálica convencional de mirceno en emulsión fueron llevados a cabo por Johanson y col., en 1948. Los autores reportan la obtención del homopolímero, el copolímero de mirceno con estireno y, el terpolímero de mirceno con estireno y butadieno; mismos que fueron vulcanizados para caracterizar sus propiedades mecánicas[6].

Sarkar y cols., han llevado a cabo una serie de polimerizaciones en emulsión de My para definir las condiciones del sistema de polimerización[7], así como copolimerizaciones con estireno para obtener un elastómero y su posterior vulcanizado y caracterización. También determinaron las relaciones de reactividad del mirceno con el estireno, comprobando que el mirceno es más reactivo que el estireno [8]; en otra publicación, realizaron un copolímero de mirceno con itaconato de dibutilo, con el fin de impartir polaridad y usarlo como agente compatibilizante, determinaron las relaciones de reactividad, en este caso el itaconato de dibutilo mostró una mayor reactividad que el mirceno, también estudiaron la microestructura del látex y sus propiedades mecánicas, teniendo un comportamiento elastomérico [9].

En este documento de tesis se presentan resultados obtenidos en el estudio de la copolimerización en masa del mirceno con acrilato de butilo y metacrilato de metilo, para la determinación de las relaciones de reactividad. Posteriormente, se presentan resultados obtenidos de la síntesis de copolímeros y terpolímeros de mirceno mediante la técnica de polimerización en emulsión; con la adición del monómero por lotes y en semicontinuo. Por último, se presentan resultados preliminares sobre la evaluación, como adhesivos sensibles a la presión, de películas obtenidas a partir de los látex.

2 Antecedentes.

2.1 Productos renovables.

"Lo que el ser humano debe saber es que no pueden vivir sin la madre tierra, pero la tierra puede vivir sin humanos"

Evo Morales

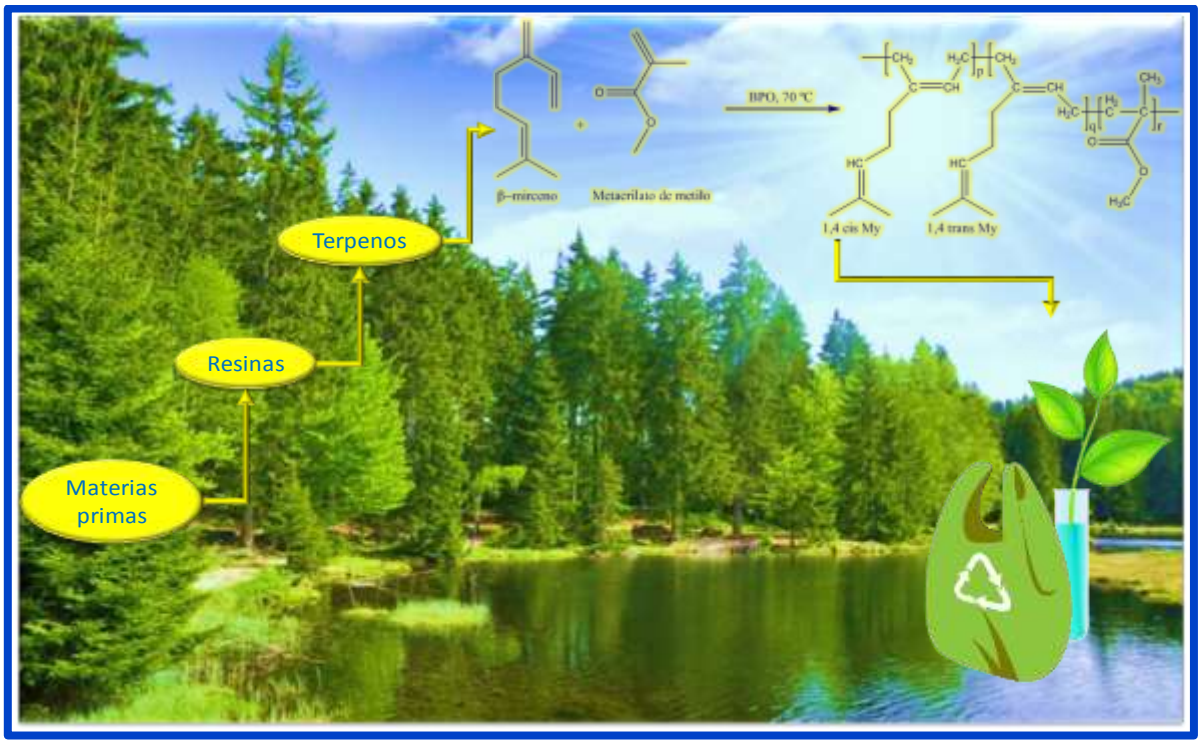


Figura 2.1 Obtención de productos a partir de recursos renovables. Foto: Bosque Bávaro. Tomado de https://www.ejemplos.co/20-ejemplos-de-bosques.

Los polímeros de recursos renovables son atractivos desde el punto de vista de la materia prima, pero también tienen beneficios desde una perspectiva de eliminación de residuos. En la actualidad, la eliminación de plásticos derivados de la petroquímica es una preocupación importante, especialmente en países de alta densidad de población, ya que la mayoría termina en vertederos donde son voluminosos y penetrantes.

Por lo tanto, existe una considerable presión legislativa y del consumidor para el desarrollo de plásticos biodegradables y/o reciclables. De hecho, muchos de los productos que pueden derivarse de recursos renovables también pueden volverse biodegradables en las

condiciones adecuadas[10]. Por lo tanto, la introducción de plásticos provenientes de fuentes renovables se considera una solución prometedora[11].

El desarrollo de polímeros renovables ha reducido la dependencia y uso de los combustibles como materia prima orgánica de los polímeros sintéticos. Estos biopolímeros han recibido más atención en los últimos años, debido a la rentabilidad económica, disponibilidad en el medio ambiente, son renovables y generalmente biodegradables[12], y con ello apoyar el desarrollo sostenible[13]. Esto ha creado una tendencia hacia la investigación de la química verde y sostenible[14].

Un aspecto extremadamente relevante, pero rara vez recordado, es el hecho de que las fuentes renovables que ofrecen la posibilidad de preparar biopolímeros están disponibles para todos los países del planeta, independientemente de su situación geográfica y climática, a través de diferentes medios. Tal situación, naturalmente democrática, contrasta con las enormes disparidades asociadas a la distribución mundial de combustibles fósiles, que ha sido la causa injusta de tanta agitación económica y geopolítica[15].

Es importante aclarar que no todos los biopolímeros, que surgen de materias primas renovables, son necesariamente biodegradables. Esta asociación errónea se presenta frecuentemente en el estudio de los biopolímeros. Se ha definido como biodegradables a los polímeros que: primeramente, son fragmentados a moléculas más pequeñas y, posteriormente, transformados a sus correspondientes compuestos monoméricos, o incluso hasta moléculas gaseosas (CO_2, O_2, H_2, CH_4, etc.), por ejemplo, el poli(ácido láctico) o los almidones. Otros biopolímeros como el caucho natural y polímeros de furano, aunque provienen de fuentes naturales, no presentan propiedades de biodegradabilidad. Por otro lado, existen polímeros que provienen de fuentes no naturales y presentan propiedades biodegradables[10].

Una de las materias primas provenientes de fuentes naturales son los terpenos, los cuales incluyen monómeros vinílicos que han sido conocidos y explotados durante siglos como fuente de resinas para adhesivos y selladores. Recientemente, la química de estas polimerizaciones ha recibido mucha atención debido a la necesidad del uso de materias

primas naturales, renovables, y métodos de polimerización que sean amigables con el medio ambiente[15].

2.2 TERPENOS.

Los terpenos son típicos constituyentes de los aceites esenciales de las plantas (esencias de naranja, menta, lavanda, laurel, rosa, geranio, etc.), también se encuentran en especies animales donde, a veces, funcionan como mecanismo de defensa[3]. Son compuestos que contienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono y comparten la misma unidad elemental de isopreno (2-metil-1,4-butadieno). Por lo que de manera general los terpenos obedecen lo que se conoce como la regla del isopreno, es decir, la secuencia de los átomos que conforman un terpeno es tal que pueden localizarse varias unidades consecutivas de isopreno[16].

A los terpenos que tienen diez átomos de carbono, comúnmente se les denomina monoterpenos, su estructura está formada por dos unidades tipo (2-metil-1,3-butadieno) y pueden estar en forma cíclica o acíclica[16]. Desde inicios del siglo XX, se estableció que el isopreno constituye la unidad básica de todos los terpenos. Esto ha permitido clasificarlos y estudiarlos, pero en realidad los terpenos no derivan del isopreno ya que éste nunca se ha encontrado como monómero natural. También se han encontrado terpenos presentes en bacterias, hongos, algas e insectos. El rol principal de estos compuestos en las plantas, es atraer organismos polinizadores, mediante sus fragancias, que también funcionan como medio de defensa ante depredadores[3].

Los monoterpenos (con dos unidades de isopreno), especialmente el pineno, limoneno y el mirceno, mostrados en la Figura 2.2, son abundantes, por lo que son un material de partida ideal para la síntesis de nuevos productos químicos importantes para su uso como fragancias, aromatizantes, productos farmacéuticos, disolventes y también como biopolímeros[16]. A continuación, se describe más a detalle las características y algunas publicaciones sobre el mirceno, ya que es el monómero de origen natural de nuestro interés.

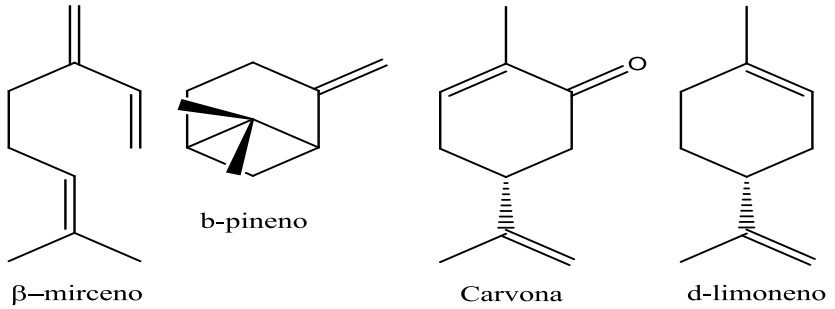


Figura 2.2 Monoterpenos renovables con dobles enlaces potencialmente reactivos.

2.3 MIRCENO.

El mirceno (My) es un monoterpeno acíclico simple extraído de los aceites esenciales de una gran variedad de plantas (tomillo, marihuana, mangos, yerbabuena, té de limón, perejil y coníferas). Generalmente, se obtiene por pirólisis del β-pineno, el cual es extraído generalmente de la trementina que es la fracción volátil de las resinas exudadas de las coníferas[15], el cual a su vez es obtenido de la destilación del aceite de pino. El My ha sido utilizado como fragancia y atenuador de sabor[7,17], y ha sido explotado durante siglos como fuente de resinas para adhesivos y selladores[15]. La apariencia del mirceno es la de un líquido aceitoso e incoloro con un aroma agradable a geranio. Sólo en Estados Unidos se estima una producción anual de 10 a 50 millones de libras de My[3].

El mirceno tiene tres dobles enlaces altamente reactivos (Figura 2.2) por lo que puede polimerizar térmicamente en forma espontánea. Por lo anterior, es necesario almacenarlo a bajas temperaturas y adicionarle un inhibidor de la polimerización como p-tert-butilcatecol. Sin embargo, el mecanismo mediante el cual ocurre esta polimerización aún no se ha clarificado[18]. El estudio de la polimerización del My por radicales libres es escaso, sin embargo, existe un reporte sobre la copolimerización en masa de My con estireno (St), metacrilato de metilo (MMA) y p-fluoroestireno, para la determinación de las relaciones de reactividad. De acuerdo a los resultados obtenidos, el mirceno fue el monómero más reactivo en todos los casos[5].

Los primeros estudios de polimerización radicálica convencional de mirceno en emulsión fueron llevados a cabo en 1948 por Johanson, obteniendo un homopolímero, copolímero de mirceno con estireno y terpolímero de mirceno, estireno y butadieno; que posteriormente fueron vulcanizados para caracterizar sus propiedades mecánicas como

caucho de origen natural, el homopolímero de mirceno tuvo bajas propiedades de elongación y resistencia a la tracción, cuando se copolimerizó con estireno mejoró estas propiedades, mientras que el terpolímero de My con estireno y butadieno, las propiedades mecánicas no tuvieron mucha mejoría[6]. En 1987, Cawse y col., utilizaron polimirceno hidroxifuncionalizado para modificar una red de poliuretano vidriado altamente reticulado, obteniendo mejoras en propiedades mecánicas a concentraciones <10 p/p de polimirceno[19].

Recientemente, han sido publicados una serie de estudios sobre la polimerización en emulsión del mirceno. Sarkar llevaron a cabo estudios sobre la homopolimerización de mirceno en emulsión por lote en 2016, donde se utilizó dodecilsulfato de sodio (SDS) como surfactante y persulfato de amonio como iniciador (APS), y fue posible la obtención de un látex estable con aproximadamente 30 % de sólidos. La T_g del polímero obtenido fue de – 53 °C, característico de un elastómero. Determinaron que las condiciones óptimas de reacción donde se obtuvo el mayor rendimiento y peso molecular fue a una temperatura de 70 ºC y 20 horas de reacción[7]. También estudiaron la copolimerización del My con estireno, determinaron las relaciones de reactividad y encontraron que el My es un monómero más reactivo que el estireno, en este sistema. Posteriormente se llevó a cabo la vulcanización (curado convencional con azufre) del copolímero con una composición 70/30 (St/My) donde las propiedades mecánicas del material obtenido pueden considerarse como prometedoras para aplicaciones en la industria llantera[8]. En otro estudio se llevó a cabo la copolimerización del My con itaconato de dibutilo, con la intención de impartir polaridad al polímero para una posible aplicación como agente compatibilizante, aquí también determinaron las relaciones de reactividad, demostrando que el mirceno es menos reactivo que el itaconato de dibutilo[9].

Como no se han hecho estudios de terpolimerización de My en emulsión por polimerización radicálica convencional, en este trabajo se pretende analizar la aplicabilidad de látex de terpolímeros de mirceno (My) con acrilato de butilo (BA) y metacrilato de metilo (MMA) como adhesivos sensibles a la presión (PSA’s), por tanto, a continuación, se definirán y describirán los tipos de adhesivos, así como las propiedades medibles en un adhesivo y otras características necesarias para su aplicación.

3 Generalidades sobre adhesivos.

3.1 DEFINICIÓN DE ADHESIVO.

Un adhesivo es una sustancia capaz de mantener unidas al menos dos superficies en forma firme y duradera[20]. Los adhesivos son polímeros que se utilizan para unir otros polímeros, metales, madera, papel, cartón, tela, materiales cerámicos, materiales compuestos o combinaciones de los anteriores[21], sin importar su forma o grosor. La unión adhesiva a través de polímeros tiene como ventajas ser más rápida de unir y menos costosa que alguna otra forma de unión (por ejemplo, de manera mecánica). No obstante, como desventajas se puede mencionar que se necesita un cuidado especial al preparar las superficies, se requiere un cierto tiempo de curado y su desempeño depende de las condiciones ambientales[20].

3.2 HISTORIA DE LOS ADHESIVOS.

La historia de los adhesivos y pegamentos como ciencia, tecnología y medio para unir materiales nace desde los primeros vestigios de los hombres en la prehistoria. Durante esa época se utilizaban adhesivos de origen natural para la fabricación de armas y utensilios, y durante un largo periodo los adhesivos fueron conocidos y utilizados por las diversas culturas y civilizaciones más antiguas[20].

Por ejemplo, en esculturas en Tebas que datan de hace 3,300 años a. de C., se observa el encolado de piezas delgadas de chapeado en un tablón de madera. Los egipcios, empleaban adhesivos de caseína, almidones y azucares para unir las hojas de papiro. Los romanos aplicaban láminas de oro sobre papel, usando como adhesivo la clara de huevo; Los chinos mencionan en documentos, que datan del año 1 000 a. de C., sustancias obtenidas de la boca del esturión para su empleo como pegamentos aplicables en la construcción de barcos[20].

A finales del siglo XVII, aparece en Holanda la primera planta industrial para la producción de adhesivos a partir de fuentes animales. En el siglo XVIII, se obtiene en Inglaterra la primera patente para la fabricación de pegamentos a base de pescado, y a finales del mismo siglo, se patenta el uso del caucho natural como adhesivo[22].

En los comienzos del siglo XX, la revolución industrial marcó un amplio desarrollo de las ciencias poliméricas y con ello, nacieron los adhesivos sintetizados a nivel laboratorio, permitiendo la creación de nuevos materiales y nuevos diseños utilizados posteriormente en una amplia gama de procesos industriales[22].

3.3 Clasificación de los adhesivos.

Actualmente existe una gran variedad de adhesivos en el mercado, cada uno con aplicaciones específicas, de las que se puede elegir dependiendo de las necesidades de unión que se requieren. En la Figura 3.1 se presenta la clasificación de los adhesivos, basada en su uso final, que generalmente se producen en la industria relacionada con este tipo de productos[22]:

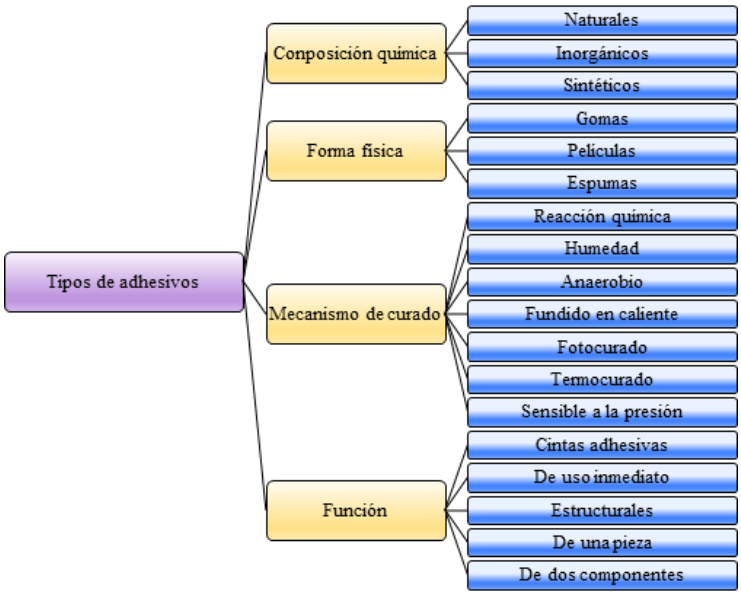


Figura 3.1 Clasificación de los adhesivos de acuerdo a su uso final.

3.4 ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN (PSA'S).

Son sustancias elastoméricas – viscoelásticas que son pegajosas a temperatura ambiente[24]. Se producen en forma de película o de recubrimiento, libre de disolventes, que, al aplicarle una presión mínima durante un corto periodo de tiempo, logra una buena adhesión al sustrato sólido, sin necesidad de una reacción química o de un agente térmico. En la Figura 3.2 se representa la forma de aplicación de un PSA a un sustrato que puede ser otro tipo de polímero en forma sólida, metales, madera, papel o concretos; mientras que el forro puede

ser películas de plástico (por ejemplo, poli (tereftalato de etileno) o papel. Los PSA's se utilizan para una diversidad de aplicaciones, en la producción de cintas aislantes eléctricas y de empaque, etiquetas, rotulaciones, losetas de piso, recubrimientos para muros, películas texturizadas que imitan a la madera y vendajes médicos, entre otros[24].

Figura 3.2 Representación esquemática de la aplicación de un PSA.

Los PSA's, son polímeros muy viscosos que se encuentran en estado fluido a temperatura ambiente, ya que tienen una Tg muy baja[24]. El comportamiento visco-elástico del polímero debe tener un buen balance para responder al proceso de unión-desunión. Un PSA debe fluir al aplicarle una presión (comportamiento viscoso) con el fin de lograr un contacto íntimo con la superficie del sustrato; por otra parte, debe resistir la tendencia a fluir (comportamiento elástico) cuando la presión desaparece[22].

Comparados con otros tipos de adhesivos, los PSA's tienen las siguientes ventajas: no requieren activación previa; su fijación es instantánea; no tienen problemas de almacenaje o de transporte y la unión puede ser reversible.

3.5 PROPIEDADES DE LOS ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN.

La fuerza de unión de los sistemas PSA se determina por medio de pruebas mecánicas que caracterizan sus propiedades primarias. Las principales propiedades de los PSA's son: la pegajosidad o tack (capacidad del adhesivo para formar una unión con la superficie del sustrato); fuerza adhesiva o peel strength (fuerza con la cual se une el adhesivo a la superficie del sustrato) y fuerza cohesiva o shear strength (fuerza interna entre las moléculas de la película del adhesivo)[25].

Los PSA's tienen muy variadas aplicaciones y para cada una de ellas se requiere una combinación óptima de las tres propiedades, lo cual no es fácil de lograr porque no son directamente proporcionales. Por ejemplo, normalmente las tres propiedades se incrementan

con el aumento en el peso molecular del polímero, pero el máximo de cada propiedad aparece a diferentes valores de peso molecular. El máximo del tack y del peel strength aparece a pesos moleculares relativamente bajos, a diferencia de lo observado para el shear strength. Esto significa que una mejora de las primeras dos propiedades generalmente resulta en una disminución de la última y viceversa[25]. A continuación, se describe la forma en la que se puede evaluar cada una de estas propiedades.

3.5.1 Pegajosidad (tack).

La norma ASTM D907-12 señala que la pegajosidad es la propiedad de un adhesivo que le permite formar una unión de resistencia medible cuando se pone en contacto con un adherente por efecto de una baja presión[26].

El método para la medición de la pegajosidad es el de loop tack, que se describe en la norma ASTM D6195[29], donde un segmento de película en forma de gota con el PSA en la zona exterior de la cinta se pone en contacto de manera controlada en una superficie de acero inoxidable de 2.54 cm^2 y después se retira la cinta del sustrato a una velocidad controlada, el instrumento utilizado tiene un sensor que mide la fuerza requerida para despegar el adhesivo (ver Figura 3.3).

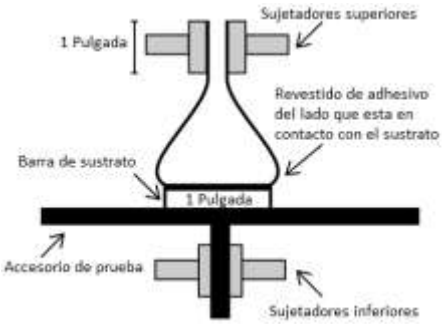


Figura 3.3 Representación del método para evaluar la pegajosidad de un PSA por el método de loop tack.

3.5.2 Fuerza adhesiva (peel strength).

La fuerza adhesiva representa a la fuerza de unión entre el adhesivo y el sustrato[30]. La fuerza de adhesión se puede cuantificar midiendo la resistencia al despegado. La prueba se suele realizar jalando para despegar del sustrato al material que contiene el adhesivo y midiendo la fuerza necesaria para romper la unión adhesiva. Regularmente, el respaldo del

adhesivo es de un material flexible[22]. En la norma ASTM D3330[31], se describe el método para la medición de la fuerza adhesiva de un PSA. En esta prueba el sustrato de referencia es el acero inoxidable, pero pueden utilizarse otros sustratos con la intención de mejorar las condiciones reales de uso. El ángulo de despegado es por lo general de 90° o 180° (Figura 3.4). El procedimiento en general consiste en adherir el adhesivo de prueba a una placa de acero inoxidable y después despegar la cinta de la placa a la velocidad controlada, hasta el ángulo determinado.

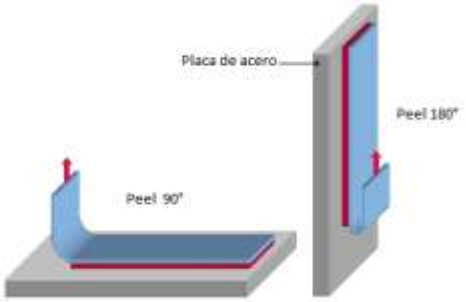


Figura 3.4 Representación del método para evaluar la fuerza adhesiva de un PSA, a diferentes ángulos.

3.5.3 Fuerza cohesiva (shear strength).

La fuerza cohesiva, es la fuerza interna que existe entre las moléculas de la película del adhesivo (Figura 3.5). Para evaluar esta propiedad se mide la fuerza requerida para despegar una cinta tirando de un extremo de la misma. La fuerza es medida en sentido paralelo a la longitud de la cinta.

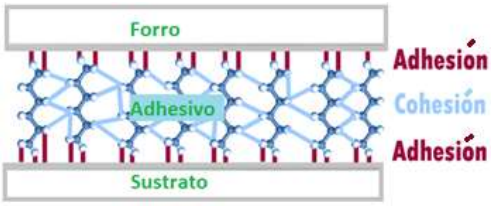


Figura 3.5 Representación esquemática de la f cohesión de un PSA.

En la norma ASTM D3654[32], se describe el procedimiento para evaluar la resistencia al corte de un PSA, que consiste en medir el tiempo requerido para retirar definitivamente una cinta de un panel de prueba bajo una carga constante (Figura 3.6).

Figura 3.6 Representación del método para evaluar el fuerza cohesiva de un PSA.

3.6 Adhesivos sensibles a la presión base agua.

Los PSA's siempre han sido objeto de estudio con el propósito de mejorar sus propiedades, así como para el desarrollo de materiales con nuevas aplicaciones. La mayoría de estos materiales son producidos en procesos donde se utiliza un disolvente orgánico como base. Comparados con los adhesivos base agua, los adhesivos base disolvente orgánicos tienen muy buenas propiedades de adhesión, resistencia a la humedad, a otros disolventes y a plastificantes. No obstante, debido a los requerimientos del cuidado ambiental y a la restricción legislativa, se ha optado por la producción de los PSA's sólidos o base agua, con lo cual se ha reemplazado a los adhesivos base disolvente orgánico de manera paulatina[22].

Los adhesivos base agua, comúnmente denominados látex, están constituidos por partículas de polímero estabilizadas con agentes surfactantes, que están dispersas en un medio continuo acuoso. Los surfactantes son sustancias que tienen en su estructura una parte hidrófila (afín al agua) y otra hidrófoba (repelente al agua). En una formulación base agua, el surfactante se utiliza en muy bajas concentraciones y, gracias a sus características de anfífilo, tienen la propiedad de adsorberse sobre la superficie de las partículas para disminuir la tensión superficial en la interface polímero/agua[33].

Una de las técnicas utilizadas para la preparación de los adhesivos base agua es la polimerización en emulsión. En este tipo de polimerizaciones es más fácil controlar o diseñar las propiedades del PSA, por ejemplo, es posible obtener partículas de morfología controlada, como es el caso de las partículas de estructura núcleo/coraza[22]. Los factores que favorecen el desempeño de un PSA base agua son: la composición química del adhesivo, el control de la morfología de partícula, el tamaño promedio y la distribución de tamaño de las partículas[22].

Los PSA's obtenidos mediante polimerización en emulsión tienen buenas propiedades. Generalmente, el polímero tiene un alto peso molecular, lo cual es deseable para mejorar la fuerza cohesiva[22]. En la Tabla 3.1 se hace una comparación entre diferentes tipos de PSA's de acuerdo a la técnica de polimerización empleada para su preparación:

Tabla 3.1 Características de PSA's obtenidas mediante diferentes técnicas de polimerización[25].

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

*Copolímero de estireno-isobutileno-estireno

3.7 POLIMERIZACIÓN.

Los polímeros son moléculas de gran tamaño constituidas por la repetición de pequeñas unidades monoméricas, unidas por enlaces covalentes. La estructura química en su repetición puede ser lineal, ramificada o entrecruzada para formar redes tridimensionales (Figura 3.7)[34].

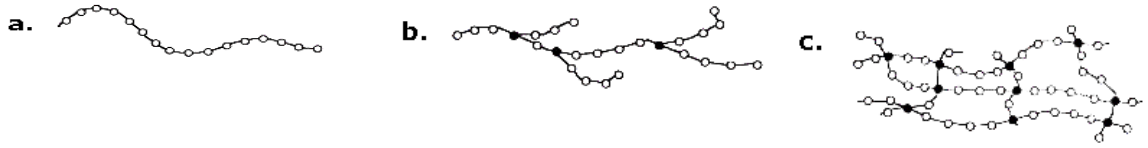


Figura 3.7 Diferentes tipos de estructuras de las cadenas poliméricas, a) polímero lineal, b) polímero ramificado y c) polímero entrecruzado.

Por lo general, la unidad repetitiva se conoce como monómero, la cual se combina con más unidades del mismo tipo para formar un homopolímero, o de diferente tipo para formar copolímeros[34].

3.8 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.

La polimerización por radicales libres implica reacciones altamente exotérmicas, donde es muy importante tener un buen control de la disipación del calor. Además, la velocidad de polimerización se incrementa con la temperatura, disminuyendo el grado de polimerización (número de unidades de monómero en la cadena de polímero), es decir el peso molecular. La viscosidad del medio de reacción aumenta con el incremento en la conversión, lo que hace más difícil el control de la temperatura. Actualmente, la mayoría de los plásticos, elastómeros y algunas fibras, son fabricados mediante poliadiciones, en polimerizaciones por radicales libres. Este tipo de polimerizaciones muestran altas velocidades de reacción, comparadas con las policondensaciones, y su mecanismo consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación[34].

3.8.1 Etapa de Iniciación.

La etapa de iniciación en una polimerización radicálica, se lleva a cabo con la ruptura homolítica de los enlaces covalentes, del iniciador utilizado, o de los monómeros, por lo que la formación de radicales libres depende de fuerzas de alta energía o de la existencia de enlaces covalentes débiles[34]. Por lo general, se utilizan iniciadores radicálicos, donde la velocidad de descomposición de éstos sigue un comportamiento cinético de primer orden con respecto al monómero, y depende de la naturaleza del disolvente y de la temperatura de la reacción. La descomposición del iniciador puede representarse con las siguientes ecuaciones[34]:

$$\mathrm{I} \xrightarrow{k_d} 2\mathrm{R}* \tag{3.1}$$

$$R_i = -\frac{d[I]}{dt} = k_d[I] \tag{3.2}$$

En donde R_d es la velocidad de descomposición, $[I]$ es la concentración del iniciador y k_d es la constante de descomposición del iniciador. La etapa de iniciación también incluye la adición del radical formado ($R*$), con la primer molécula de monómero.

$$I^* + M \xrightarrow{k_i} P_1 \tag{3.3}$$

$$R_d = \frac{d[I^*]}{dt} = -2f\frac{d[I]}{dt} = 2fk_d[I] \tag{3.4}$$

Donde R_d es la velocidad de iniciación, $[M]$ es la concentración del monómero y k_i es la constante cinética de iniciación. La velocidad de iniciación está relacionada con el proceso de obtención de dos radicales por cada molécula de iniciador, el cual se muestra en la siguiente ecuación[34]:

$$R_d = 2fk_d[I] \qquad 0.3 \leq f \leq 0.8 \tag{3.5}$$

En donde f, es el factor de eficiencia del iniciador, y se define como la relación entre la cantidad de cadenas activas generadas y la cantidad total de radicales producidos a partir del iniciador[36].

3.8.2 Etapa de propagación.

La etapa de propagación consiste en hacer crecer el radical primario (P_1), con la adición sucesiva de moléculas de monómeros, lo cual da lugar a las especies en crecimiento. Cada adición crea un nuevo radical que tiene la misma identidad que el anterior, con la única diferencia que es más grande en una unidad de monómero. La etapa de propagación se representa mediante las siguientes ecuaciones[34]:

$$P_1 + M \xrightarrow{k_p} P_2 \tag{3.6a}$$

$$P_2 + M \xrightarrow{k_p} P_3 \tag{3.6b}$$

$$P_3 + M \xrightarrow{k_p} P_4 \tag{3.6c}$$

De manera general, queda representado como:

$$P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1} \tag{3.6d}$$

Donde k_p es la constante cinética de propagación. La velocidad de desaparición del monómero con respecto al tiempo se representa como[36]:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[P_n][M] \tag{3.7}$$

3.8.3 Etapa de terminación.

La etapa de terminación se lleva a cabo cuando dos cadenas en crecimiento se acoplan o se recombinan, produciendo un polímero estable. Sin embargo, las reacciones de terminación también pueden producirse por desproporción, donde igualmente participan dos cadenas en crecimiento, mediante una reacción conocida como eliminación de hidrógeno beta, donde en este caso se producen dos cadenas de polímero, uno con un doble enlace terminal y el otro neutro. Las dos formas de terminación pueden ser representadas de manera general en las ecuaciones (3.8) y (3.9)[34]:

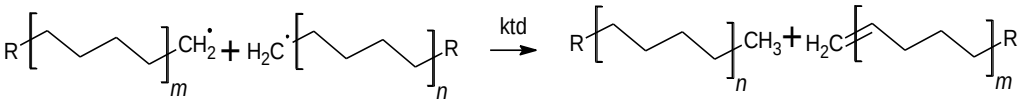
$$P_n + P_m \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m} \tag{3.8}$$

$$P_n + P_m \xrightarrow{k_{td}} P_n + P_m \tag{3.9}$$

Donde k_{tc} y k_{td} son las constantes cinéticas de terminación de acoplamiento y desproporción, respectivamente. La terminación por acoplamiento se da cuando dos cadenas en crecimiento se unen para generar una sola cadena de polímero, con fragmentos de iniciador en ambos extremos[34].

(3.10a)

La terminación por desproporción incluye la transferencia de un átomo, generalmente hidrógeno, del extremo de una cadena al radical del extremo de otra cadena en crecimiento, quedando uno de los polímeros con un doble enlace en uno de sus extremos[34].



(3.10b)

Durante la polimerización, pueden coexistir las dos formas de terminación, o puede dominar una excluyendo a la otra, todo depende de las condiciones experimentales y de la

naturaleza química de las sustancias que conforman la reacción. La cinética de terminación se presenta como:

$$R_t = 2k_t[R_i^*]^2 \tag{3.11}$$

3.8.4 Reacciones de transferencia de cadena.

Además de las reacciones que fueron descritas en la sección anterior, sobre las principales etapas de una polimerización radicálica, existe otro tipo de reacción de terminación denominada transferencia de cadena. Esta reacción involucra la transferencia del radical activo de una cadena en crecimiento (etapa de propagación) a otra molécula presente en el medio, la cual puede ser de monómero, iniciador, solvente o cualquier otro aditivo presente en el medio de reacción. En este tipo de reacciones, se genera una cadena de polímero y un nuevo radical que podrá continuar con la reacción de propagación[34]:

$$P_n \bullet + A \xrightarrow{k_{tr}} P_n \quad + A \bullet \tag{3.12}$$

La adición de una molécula que actúe como un agente de transferencia de cadena, tiene la finalidad de frenar el crecimiento de las cadenas poliméricas para disminuir su peso molecular. Normalmente, se utilizan moléculas que reinician la reacción de propagación a la misma velocidad que lo haría el radical polimérico, por lo que no se afecta la velocidad de polimerización.

Para llevar un seguimiento de la cinética de una polimerización radicálica convencional, la ecuación 3.7 se puede ajustar muy bien. Se deduce que la velocidad de polimerización instantánea y la velocidad neta de formación de radicales está dada por la ecuación (3.7). Si se asume que se llega a un pseudo–estado estacionario donde la velocidad con la que se producen los radicales es igual a la velocidad con que éstos terminan, es decir $R_d = R_t$, (ecuaciones (3.5) y (3.11), se llega a la ecuación (7.4)[37].

$$2fk_d[I] = 2k_t[P_n]^2 \tag{3.13}$$

Despejando para la concentración de radicales poliméricos (P_n):

$$P_n = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \tag{3.14}$$

Sustituyendo P_n en la ecuación 3.5, R_p queda definida como:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p\sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}[M] \tag{3.15}$$

Donde

$$[M] = [M]_0(1 - X) \tag{3.16}$$

Aquí, X corresponde a la fracción de monómero que ha reaccionado o se ha convertido en polímero, de la concentración inicial del monómero $[M]_0$. La velocidad de reacción es de primer orden con respecto al monómero y de medio orden (0.5) con respecto a la concentración del iniciador, como se observa en la siguiente ecuación.

$$[M]_0\frac{dX}{dt} = k_p\sqrt{\frac{fk_d}{k_t}}[M]_0(1 - X)\sqrt{[I]} \tag{3.17}$$

Suele suponerse que hay un cambio insignificante de la concentración de iniciador durante la polimerización, de tal manera que $[I] = [I]_0 = \text{cte}$. Por lo tanto, la velocidad de polimerización se reduce a la ecuación:

$$\frac{dX}{dt} = k_{ap}(1 - X) \tag{3.18}$$

donde k_{ap} es la constante de velocidad de polimerización aparente para la reacción de primer orden, y el término $[M]_o$ se elimina.

$$k_{ap} = k_p\sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \tag{3.19}$$

Después de la integración y la reorganización, la ecuación (3.18) se llega a la ecuación (3.20):

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k_{ap}t \tag{3.20}$$

3.9 COPOLIMERIZACIÓN.

Mayo y Lewis[38] introdujeron el primer modelo cinético de copolimerización de radicales libres, el llamado modelo cinético terminal. La ecuación se estableció en relación con la etapa de propagación (las etapas donde se produce el consumo de comonómero más significativo) y representó la contribución de cuatro posibilidades de reacción separadas en la copolimerización[39]:

$$-M_1 * + M_1 \xrightarrow{k_{11}} -M_1 * \tag{3.21}$$

$$-M_1 * + M_2 \xrightarrow{k_{12}} -M_2 * \tag{3.22}$$

$$-M_2 * + M_2 \xrightarrow{k_{22}} -M_2 * \tag{3.23}$$

$$-M_2 * + M_1 \xrightarrow{k_{21}} -M_1 * \tag{3.24}$$

donde los k_{ij} son coeficientes de tasa de propagación. El desarrollo de la ecuación de copolimerización involucró lo siguiente como sumas:

1. Se trata de una reacción en cadena que involucra cadenas largas, de modo que el consumo de monómero y la composición de copolímero se puede discutir únicamente en términos de reacciones de propagación de la cadena. Una cantidad insignificante del monómero es consumida por reacciones con radicales libres que surgen de la descomposición del iniciador y de la reacción de transferencia de cadena al iniciador, disolvente o copolímero.

2. Los macrorradicales libres tienen vidas muy cortas en comparación con el tiempo de reacción general para que las expresiones de estado estacionario se pueden configurar para las concentraciones de centros activos.

3. La última unidad de monómero agregado solo afecta la reactividad del macrorradical libre. Se supone que las constantes de velocidad de reacción específicas no se ven afectadas por la longitud de la cadena de polímero.

4. Posibles interacciones entre comonómeros, o entre comonómeros y solvente, no se tienen en cuenta.

Bajo estas condiciones, la tasa de desaparición de los dos monómeros está dada por:

$$-\frac{dM_1}{dt} = k_{11}[M_1 *][M_1] + k_{21}[M_2 *][M_1] \tag{3.25}$$

$$-\frac{dM_2}{dt} = k_{22}[M_2 *][M_2] + k_{12}[M_1 *][M_2] \tag{3.26}$$

Llevando a cabo arreglos a las ecuaciones 3.25 y 3.26 se llega al método comúnmente empleado para estimar las relaciones de reactividad, el cual utiliza un arreglo de la ecuación de composición del copolímero para dejarla en una forma lineal. Mayo y Lewis propusieron la siguiente ecuación[38]:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{r_1[M_1]^2 + [M_1][M_2]}{r_2[M_2]^2 + [M_1][M_2]} \tag{3.27}$$

Los datos obtenidos de la composición del copolímero son sustituidos en la ecuación 3.27 y el valor de r_2 es graficado en función de varios valores supuestos para r_1. Cada experimento da una línea recta y la intersección de las líneas para diferentes alimentaciones proporciona los mejores valores de r_1 y r_2[40].

En nuestro caso de estudio se utilizaron diferentes métodos para determinar las relaciones de reactividad. Primeramente, se utilizaron dos métodos propuestos para la linealización de la ecuación de Mayo-Lewis: el de Fineman-Ross[41] y Kelen-Tudös[42], cuyas ecuaciones se describen a continuación.

La ecuación de Fineman–Ross relaciona la razón de monómeros en la alimentación, X, con la razón de monómeros en el copolímero, Y, de acuerdo a las ecuaciones 3.28 y 3.29:

$$G = \frac{X(Y-1)}{Y} \tag{3.28}$$

$$H = \frac{X^2}{Y} \tag{3.29}$$

Al graficar *G* contra *H* se obtiene una línea recta con pendiente r_1 e intersección en r_2:

$$G = Hr_1 - r_2 \tag{3.30}$$

Por su parte, los valores *X* y de *Y* se calculan de acuerdo con las ecuaciones 3.31y 3.32.

$$X = \frac{f_{My}}{1 - f_{My}} \tag{3.31}$$

$$Y = \frac{F_{My}}{1 - F_{My}} \tag{3.32}$$

Kelen y Tudös refinaron el método de Fineman-Ross al introducir una constante arbitraria positiva, α, dentro de la ecuación 3.33, para distribuir los datos uniformemente y dar igual peso a todos los datos. Los resultados se expresan con las siguientes ecuaciones:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\mu - \frac{r_2}{\alpha} \tag{3.33}$$

Donde:

$$\eta = \frac{G}{\alpha + H} \tag{3.34}$$

$$\mu = \frac{H}{\alpha + H} \tag{3.35}$$

Al graficar los valores de η contra μ se obtiene una línea recta donde se obtienen$-r_2/\alpha$ y r_1, de la intersección al extrapolar $\mu = 0$ y $\mu = 1$, respectivamente. El valor de α distribuye los datos experimentales simétricamente en la gráfica y se determina con la siguiente ecuación.

$$\alpha = (H_{min} H_{max})^{0.5} \tag{3.36}$$

La complejidad del proceso de copolimerización ha conducido al desarrollo de métodos no lineales para la estimación de las relaciones de reactividad, en los cuales se requiere una mayor cantidad de cálculos pero permite la obtención de valores más precisos. Una extensión adicional al método no-lineal es el método no-lineal de error en variables (RREVM por sus siglas en inglés). Este método considera el error en todas las variables y minimiza la suma ponderada de los cuadrados de la distancia del punto estimado para predecir un valor[40,43]. Las relaciones de reactividad r_{My} y r_{BA} se analizaron utilizando el programa RREVM desarrollado específicamente para la estimación de los límites de confianza de las relaciones de reactividad. También fueron analizadas por el método no-lineal. Por último, las relaciones de reactividad también fueron estimadas por el programa ProCop[39], desarrollado por Hagiopol. Este método considera que los errores aleatorios en la composición del copolímero son normalmente distribuidos y estadísticamente independientes. Se supone que la variable independiente (composición de alimentación del comonómero) no tiene errores. Ocupa el algoritmo modificado de Nelder y Mead[44], el programa busca el par de relaciones de reactividad para las cuales la desviación estándar es mínima.

$$F = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{p} \left(m_i^{j(e)} - m_i^{j(c)}\right)^2}{n(p - n + 1)}} \tag{3.37}$$

Donde n es el número de monómeros, p es el número de experimentos, $m_i^{j(e)}$ es la composición del copolímero (determinada experimentalmente) para el monómero $i(i = 1, n)$ para el experimento $j(j = 1, p)$ y $m_i^{j(c)}$ es la fracción mol del monómero i en el copolímero, calculado por la ecuación de Mayo-Lewis de la composición de monómeros (M_i).

3.10 TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN.

Las principales técnicas de polimerización que se utilizan en la síntesis de polímeros por radicales libres, son: polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización

es suspensión en fase acuosa y polimerización en emulsión. A continuación, se describe cada una de éstas técnicas, con la finalidad de comparar sus principales características.

3.10.1 Polimerización en masa.

La técnica de polimerización en masa es un método simple, ya que sólo requiere el monómero y el iniciador para llevar a cabo la reacción. Sin embargo, el monómero debe ser un líquido, o un sólido de bajo punto de fusión, donde el iniciador sea soluble. La principal desventaja de esta técnica es la dificultad en disipar el calor generado en las reacciones. Particularmente, en poliadiciones, o polimerizaciones radicálicas, el uso de esta técnica es muy limitado ya que las reacciones son muy exotérmicas, lo cual altera la eficiencia del iniciador. Además, el rápido incremento de la viscosidad, debido a la rápida formación de cadenas de peso molecular alto, que tienen como característica las polimerizaciones radicálicas, dificulta aún más el control de la temperatura, con lo cual se originan puntos calientes donde ocurre la auto-aceleración de la reacción de polimerización[35]. Por lo anterior, este método de polimerización es utilizado comercialmente en la obtención de soluciones oligoméricas, y poco utilizado en la obtención de polímeros de alto peso molecular.

3.10.2 Polimerización en emulsión.

Al igual que las polimerizaciones en suspensión, las polimerizaciones en emulsión se llevan a cabo en un medio heterogéneo, sin embargo, ambos métodos guardan diferencias muy significativas como el hecho de que en este caso el iniciador es soluble en la fase acuosa. Las investigaciones del presente trabajo se basan en esta técnica, ampliamente utilizada en polimerizaciones radicálicas. Por tal motivo, a continuación, se destina una sección específica para la descripción de los detalles y el mecanismo de polimerización que prevalecen en este tipo de sistemas.

3.11 DESCRIPCIÓN DE LAS POLIMERIZACIONES EN EMULSIÓN.

Mediante esta técnica se obtiene una dispersión de partículas de polímero en agua, comúnmente denominado látex. El polímero en esta presentación puede ser utilizado para la obtención de adhesivos y recubrimientos que además de ser baratos son también amigables

con el ambiente ya que se evita la contaminación con los disolventes orgánicos, tradicionalmente utilizados en polimerizaciones en solución[45].

Al igual que en la polimerización en suspensión, el estado del sistema hace que sea más fácil el control de la viscosidad y la temperatura del medio de reacción. Además, debido a las múltiples aplicaciones para los látex, el producto final puede ser utilizado directamente sin que sea necesario llevar a cabo un proceso de secado para eliminar el agua[46].

La polimerización en emulsión se considera como una técnica de polimerización heterogénea que requiere una serie de aditivos, por ejemplo: tensioactivos a concentraciones hasta 8% en peso, iniciadores <3% en peso, agentes de transferencia de cadena 0-3% en peso, todos estos con respecto al monómero, buffer 0 a 1% en peso con respecto al agua y por supuesto, el monómero, que pueden ser añadidos antes, durante y después de la reacción de polimerización[46].

3.12 MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN POR LOTES.

Para el curso de la reacción de polimerización en emulsión, Harkins propuso un modelo cualitativo que identifica tres intervalos en el proceso, como se describe en la Figura 3.8[47]:

I. Formación de partículas (nucleación)
II. Crecimiento de las partículas en presencia de las gotas de monómero
III. Polimerización del monómero remanente en las partículas de polímero.

3.12.1 Intervalo I: Nucleación.

Al inicio del proceso se ha detectado que existe un número relativamente pequeño de gotas de monómeros (109 a 1012 gotas/mL) con diámetros de 1 a 5 micras, y un gran número de micelas (~1018 micelas/mL) con diámetros de 5 a 10 nm. La formación de radicales libres se inicia en la fase acuosa, pues el iniciador es soluble en esta fase. Luego los radicales tienden a difundirse hacia las micelas, porque el área superficial de éstas es mucho mayor al área superficial de las gotas de monómero. El radical inicia la polimerización con el monómero en la fase acuosa y una vez que el radical es suficientemente hidrófobo, entra a

una micela hinchada con monómero para continuar la polimerización. Esta etapa también se le conoce como nucleación de partículas [25,36,45].

Una vez iniciada la polimerización, el monómero que se consume dentro de las partículas es suministrado por las gotas de monómero por difusión a través de la fase acuosa. Para estabilizarse, las partículas en crecimiento toman el surfactante con el que están formadas las micelas, ocasionando que estas últimas desaparezcan. En este momento se detiene la formación de partículas de polímero y finaliza el intervalo I. Durante este intervalo la velocidad de polimerización se incrementa debido a la generación de partículas[36].

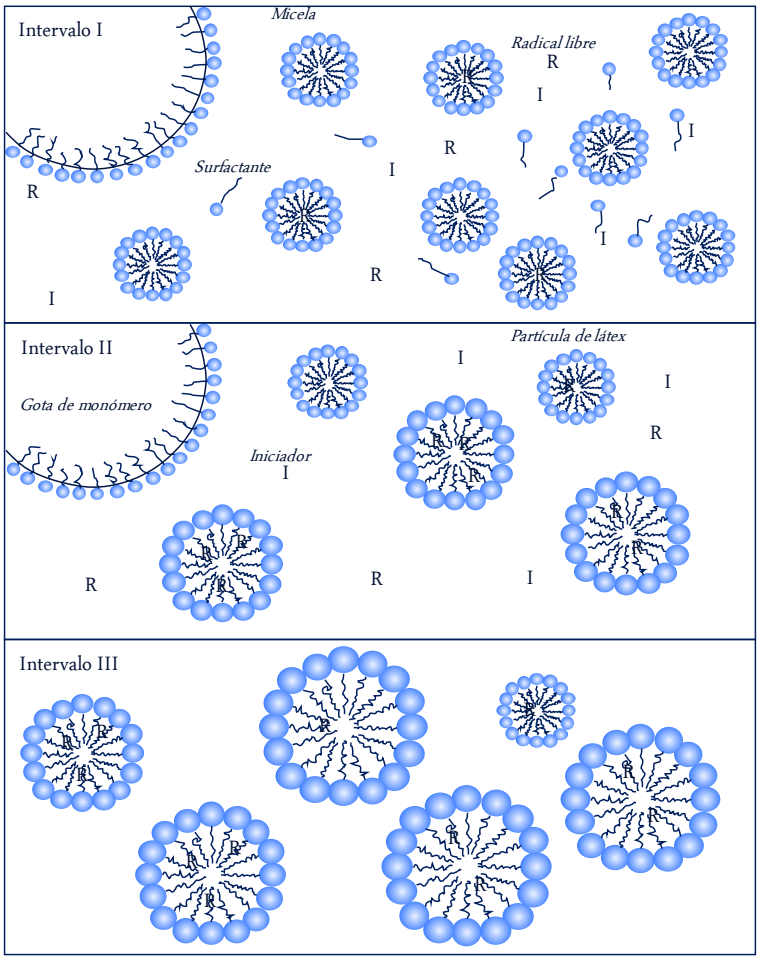


Figura 3.8 Representación esquemática de un proceso de polimerización por lotes.

3.12.2 Intervalo II: Crecimiento.

En este intervalo ya no hay formación de partículas, pero continúan creciendo. La concentración de monómero dentro de las micelas se conserva constante en su concentración

de equilibrio. Para lograrlo, estas partículas toman el monómero que se difunde en la fase acuosa, desde las gotas de monómero que actúan como reservas. Para estabilizarse, las partículas toman el surfactante que se desorbe de las gotas de monómero. Las gotas de monómero empiezan a disminuir su tamaño al inicio de esta etapa hasta desaparecer al final de la misma, mientras que el tamaño de las partículas sigue aumentando. En este intervalo la velocidad de polimerización se mantiene constante ya que la concentración de monómero dentro de las partículas se mantiene constante[36,45,46].

3.12.3 Intervalo III: Agotamiento.

En este intervalo, la polimerización dentro de las partículas continúa, pero ya no aumentan de tamaño, la concentración de monómero dentro de las partículas disminuye con el tiempo, lo que hace que la velocidad de polimerización disminuya también. Generalmente al final de este intervalo se logra una conversión total y el diámetro promedio de las partículas es de 50 a 300 nm[36,45,46].

3.12.4 Polimerización en emulsión en semicontinuo.

Hay muchas maneras de adicionar el monómero y surfactante al medio de reacción. Se puede agregar el monómero solo en una corriente, mientras que en otras se agrega paralelamente la solución micelar (surfactante/agua). Otra opción es agregar al mismo tiempo la solución micelar con el monómero mezclado, es decir, en forma de emulsión, evitando que la mezcla se separe. La forma de agregar el surfactante es muy importante para determinar el tamaño de partícula del polímero y la estabilidad coloidal del látex producido. Por lo general, siempre se debe de adicionar el iniciador en forma continua al reactor[36,48].

3.13 FORMACIÓN DE PELÍCULAS A PARTIR DE LÁTEX.

En la mayoría de las aplicaciones, los látex son aplicados directamente, sobre un sustrato, para formar una película. Las propiedades mecánicas y permeabilidad de la película formada dependen de la naturaleza del polímero, tipo de dispersión y morfología de las partículas. Generalmente, el proceso de formación de una película a partir de un látex involucra tres etapas, Figura 3.9:

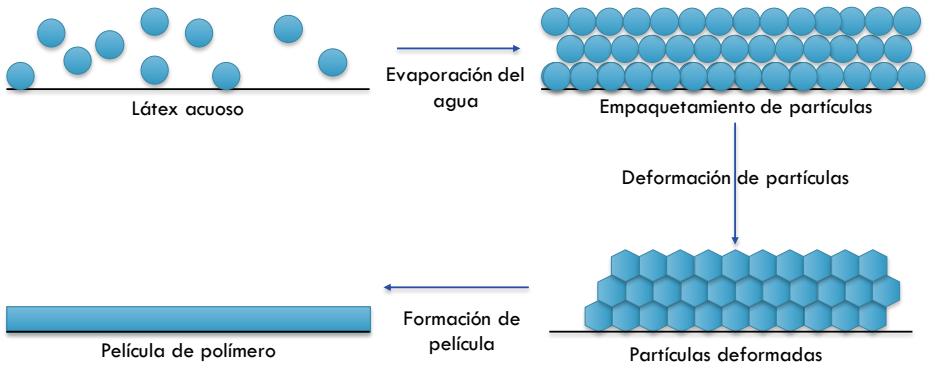


Figura 3.9 Proceso de formación de una película a partir de un látex.

1. El agua se evapora a velocidad constante hasta formarse un empaquetado denso de las partículas[49].
2. Se forma una estructura mecánicamente débil por la deformación de las partículas en celdas poliédricas. Esta etapa está gobernada por la relación entre una fuerza impulsora y la resistencia a la deformación de las partículas[25]. La Tg del polímero influye de manera significativa en la deformación de las partículas, así como la temperatura de secado. Si la Tg disminuye, también decrece la resistencia a la deformación de la partícula. Si la temperatura de secado es mayor que la Tg del polímero, la deformación también decrece. La temperatura a la cual las fuerzas de deformación de la partícula prevalecen es llamada temperatura mínima de formación de película (MFFT, por sus siglas en inglés)[25].
3. Aquí ocurre la coalescencia de las partículas de látex. La fuerza cohesiva de la película se desarrolla por la inter-difusión de las cadenas de polímero a través de la interfase entre las partículas. El grado de difusión depende del peso molecular del polímero, la estructura de la partícula, la temperatura y la presencia de plastificante[25].

4 Objetivos.

4.1 GENERAL.

Terpolimerizar el mirceno (My) con acrilato de butilo (BA) y metacrilato de metilo (MMA) en emulsión para la obtención de látex útiles como adhesivos sensibles a la presión (PSA's).

4.2 ESPECÍFICOS.

1. Determinar relaciones de reactividad para los sistemas My-BA y My-MMA en masa.

2. Terpolimerizar My con BA y MMA, mediante polimerización en emulsión en semicontinuo, para la obtención de PSA's base agua.

3. Preparar películas adhesivas y evaluar sus propiedades de adhesión.

5 Hipótesis.

Es factible la terpolimerización en emulsión del My-BA-MMA para la obtención de látex que puedan ser utilizados como PSA's base agua. El My actuará como agente de transferencia de cadena (CTA) durante la polimerización y como agente de entrecruzamiento una vez formadas las películas.

6 Parte experimental.

6.1 MATERIALES Y REACTIVOS.

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de Sigma–Aldrich. Los monómeros, acrilato de butilo (BA; ≥99 %) y metacrilato de metilo (MMA; ≥99 %), se purificaron pasándolos a través de una columna empacada para eliminar el inhibidor, el mirceno (My; ≥96 %) se destiló a 65 °C. El peróxido de benzoilo (BPO) usado en las polimerizaciones en masa se recristalizó dos veces con cloroformo y metanol grado reactivo posteriormente se secó hasta peso constante. Los reactivos anteriores se almacenaron en un refrigerador antes de su uso. Los siguientes reactivos se usaron tal como se recibieron; iniciadores usados en polimerización en emulsión persulfato de potasio (KPS; ≥99 %) y persulfato de amonio (APS; ≥99 %), los surfactantes de tipo aniónico dodecil sulfato de sodio (SDS; ≥99 %) y dodecil sulfonato de sodio (SDBS; ≥99 %), el bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$; ≥99) usado como buffer y agua desionizada.

6.2 EQUIPO.

El sistema experimental utilizado para llevar a cabo las polimerizaciones en masa consistía en tubos de vidrio tipo Schlenk previamente pesados, Figura 6.1.

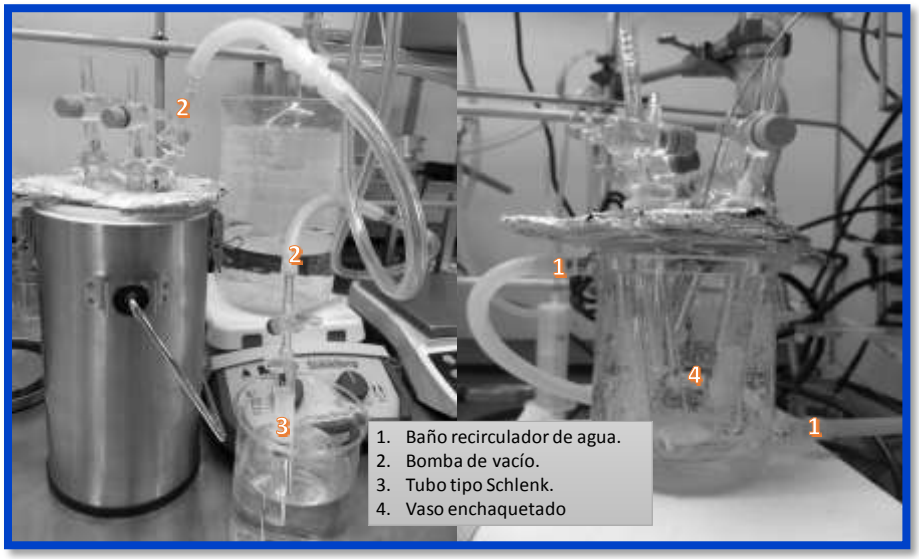


Figura 6.1 Sistema utilizado para las reacciones en masa.

Para el proceso de desgasificación se utilizó una bomba de alto vacío. Se usó un vaso enchaquetado, como se muestra en la Figura 6.1, el control de la temperatura del baño se hizo con ayuda de un recirculador marca SEV FC 10L. Para eliminar el monómero residual en las muestras de polímero obtenidas se utilizó una estufa de vacío.

Las polimerizaciones en emulsión se llevaron a cabo en un reactor de vidrio enchaquetado de 100 mL marca SEV con tapa de 4 bocas, donde se adaptó un agitador mecánico, dispositivo de muestreo, un puerto para la purga de nitrógeno, un sistema de condensación y burbujeo, y una entrada para alimentar los reactivos. La temperatura en el reactor se controló a 70 °C, bombeando agua a través de la camisa del reactor desde un baño recirculador marca PolyScience y se ajustó con la ayuda de un termopar. El agua fría en el condensador se bombeó con la ayuda de un baño recirculador marca Cole–Parmer. El equipo utilizado se muestra en la Figura 6.2. La adición en semicontinuo del monómero o de la pre-emulsión, así como la de los iniciadores, se hizo utilizando bombas de infusión KDScientific modelo 200.

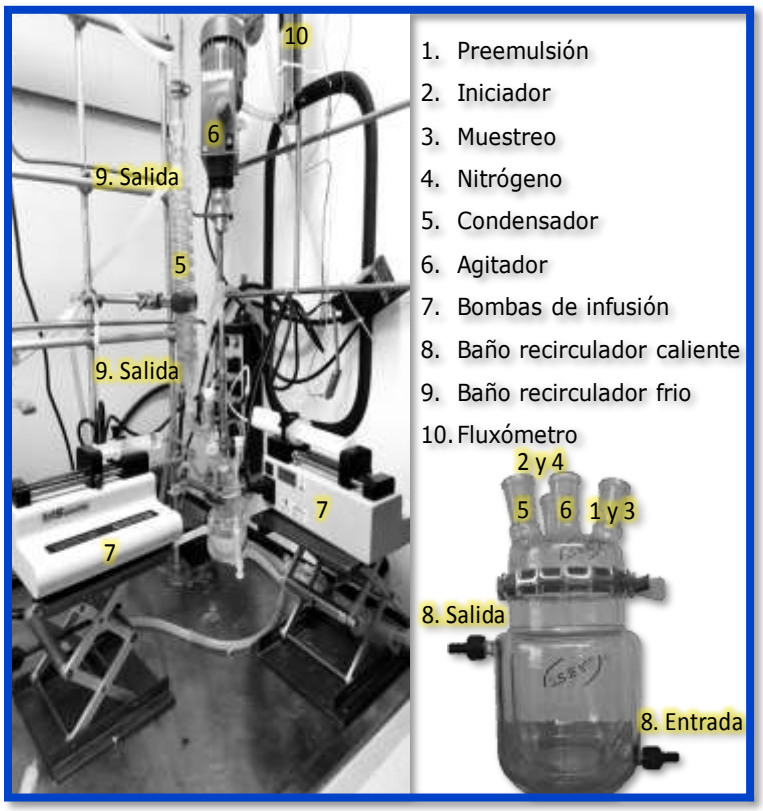


Figura 6.2 Sistema utilizado para las reacciones en emulsión.

Las conversiones fueron determinadas por gravimetría con la ayuda de una balanza analítica marca OHAUS. El peso molecular se determinó con un GPC marca Agilent acoplado con índice de refracción. La composición se determinó por resonancia magnética nuclear de protón (^{1}H-RMN) marca Bruker Avance. Las Tg de los polímeros y copolímeros se determinaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en un equipo TA Instruments. El diámetro de partícula se determinó por dispersión dinámica de luz (DLS) con un equipo Microtrac Nanotrac modelo Wave II Q. Se evaluaron las propiedades adhesivas, la propiedad de fuerza cohesiva se hizo en un 8 Bank Oven Shear y las propiedades de fuerza adhesiva y pegajosidad se llevó a cabo en un Probe Material Analyzer, todos de la marca ChemInstruments.

6.3 CARACTERIZACIÓN.

6.3.1 Determinación de la composición química de los copolímeros.

Las muestras de polímero se disolvieron en cloroformo deuterado (30 mg de muestra en 1 mL de disolvente), posteriormente se obtuvo su espectro de ^{1}H-RMN, asignando e integrando las señales características de cada comonómero para hacer el cálculo de su composición en porcentaje molar.

6.3.2 Determinación de los pesos moleculares.

Para determinar los pesos moleculares, se usó la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC, utilizando tetrahidrofurano (THF) como fase móvil. La muestra de polímero de 5 mg se disolvió en 5 mL de disolvente (THF), y se pasó a través de un filtro de jeringa de 0.2 μm antes de la inyección en el GPC.

6.3.3 Determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g).

Las Tg de los polímeros y copolímeros se determinaron por DSC, en un equipo TA Instruments. Las muestras de polímero se colocaron en un recipiente de muestra cerrado y se sometieron al siguiente procedimiento: calentamiento de -100 a 100 °C a 10 °C min^{-1}, isotérmico durante 3 min a 100 °C, enfriamiento de 100 a -100 °C, isotérmico durante 3 minutos a -100 °C y luego recalentado de -100 a 100 °C para eliminar el historial térmico de

la muestra. La Tg se determinó como el punto de inflexión en la curva de flujo de calor con el segundo ciclo de calentamiento.

6.3.4 Determinación del diámetro promedio de partículas.

Para determinar la evolución de los tamaños de partículas durante la polimerización, se tomaron muestras al mismo tiempo que se tomaron para la determinación de la conversión. Una gota de látex se depositó en un vial de 10 mL que contenía aproximadamente 5 mL de agua desionizada. Posteriormente se realizaron las mediciones a temperatura ambiente en un DLS.

6.3.5 Evaluación de propiedades adhesivas.

Para evaluar las propiedades de los adhesivos, se formaron películas en respaldos de poli (tereftalato de etileno), PET (por sus siglas en inglés), con la ayuda de un rodillo marca Meyer número 50 el cual da un espesor de película antes de secar de 5×10^{-6} m. La película se dejó secar por 7 días en condiciones controladas de humedad y temperatura (R.H. de 50 ± 5% y 25 ± 2°C). Las probetas a evaluar se cortaron de acuerdo a las medidas de la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Medida de las probetas empleadas en la evaluación de las propiedades adhesivas

Prueba	Medidas (m)
Tack	0.0254×0.1778
Peel Strength	0.0127×0.3048
Shear Strength	0.0254×0.0762

La propiedad adhesiva de pegajosidad para películas hechas por vaciado fue medida con el método de punta de prueba descrita en la norma ASTM D2979. En dicho método se mide la pegajosidad del adhesivo al tacto, el cual consiste en hacer presión sobre el adhesivo con una punta limpia. En la Figura 6.3 se muestra el equipo ocupado para determinar la pegajosidad, donde una punta de 6.02×10^{-3} m de diámetro se pone en contacto con la superficie adhesiva de la película puesta en el respaldo de acero inoxidable a una presión controlada, posteriormente, se retira a una velocidad controlada y se mide la fuerza de separación.

Figura 6.3 Equipo utilizado para evaluar pegajosidad de un PSA con el método de punta.

Para evaluar la fuerza adhesiva a 90°, las cintas fueron adheridas a placas de acero inoxidable de 0.0508×0.2032 m. Para hacer uniforme la adhesión de la cinta con el sustrato se utilizó un rodillo de mano de 2 kg de peso y se pasó sobre la cinta 3 veces de ida y vuelta. Un extremo de la cinta se sujetó en la mordaza superior de la máquina universal (Figura 6.4) y se despegó del panel a un ángulo de 90°, a una velocidad y distancia controlada. Se tomó un registro de la fuerza promedio necesaria para despegar la cinta del panel.

Figura 6.4 Evaluación de fuerza adhesiva.

Para la evaluación de la fuerza cohesiva, se adhirió la cinta a un panel de acero inoxidable 0.0254×0.0762 m, de manera que cubriera un área de 0.0254×0.0254 m, dejando libre aproximadamente 0.0508 m de cinta. Posteriormente, con la ayuda del rodillo de 2 kg se fijó de manera uniforme al panel. A la cinta que quedó libre, se sujetó un clip en la que se cargaría una pesa de 1 kg. Las muestras se colocaron en el equipo (ver Figura 6.5) y se registró el tiempo que tardaron en desprenderse las muestras por efecto de la carga.

Figura 6.5 Manera de montar las muestras para las pruebas de fuerza cohesiva.

En todas las pruebas descritas, se analizaron 8 muestras y los datos reportados corresponden a un promedio de los resultados obtenidos.

6.3.6 Determinación del contenido de gel e índice de hinchamiento en polímeros entrecruzados.

Se seleccionó el método ASTM D 2765-90 para determinar el contenido de gel en un polímero entrecruzado y se le hicieron modificaciones para adecuarlo a nuestro caso de estudio. Se cortaron muestras de película de 0.01 x 0.01 m y se tomó el peso inicial de las muestras (w_i). Las películas se colocaron en viales de 10 mL, previamente pesados, se cubrieron con 5 mL de tetrahidrofurano, se taparon con lámina de aluminio y tapa y se mantuvieron a temperatura ambiente durante 24 h. Pasado este tiempo, se retiró el solvente, que contenía la fracción soluble con la ayuda de un papel filtro, y se tomó el peso del vial. Por diferencia de pesos fue posible conocer el peso de la muestra hinchada (w_h). Sin retirar las muestras de los viales, se secaron durante 24 h y se registró su peso una vez que se había eliminado la totalidad del solvente. Por diferencia de pesos se calculó el peso de la muestra seca (w_s) después de extraer la fracción de polímero soluble. Para determinar el contenido de gel (% gel) y el índice de hinchamiento (H) se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\%\, gel = \left(\frac{w_s}{w_i}\right) \times 100 \tag{6.1}$$

$$H = \frac{w_s}{w_h} \tag{6.2}$$

6.4 METODOLOGÍA.

6.4.1 Polimerización en masa.

Para determinar las relaciones de reactividad en las reacciones de copolimerización, se colocaron aproximadamente 5 g de la mezcla de monómeros (My con BA y My con MMA) a diferentes relaciones, en un tubo Schlenk con agitador magnético. Posteriormente se adicionó el iniciador en cada tubo (1 % en peso de BPO con respecto a los monómeros). En la determinación de la contante de propagación aparente (k_{ap}) del My, se pesaron 5 g de My en cada tubo Schlenk, con 1% de BPO con respecto al My. Cada tubo de vidrio se desgasificó usando el procedimiento de congelación (5 minutos)–vacío (2 minutos)–descongelación, por lo menos seis ciclos o hasta que ya no se observaron burbujas en la mezcla de reacción; el tiempo de congelación inicial fue de 10 minutos. Terminado el proceso de desgasificación los tubos se colocaron en un baño de agua a temperatura determinada según sea el caso, ver resultados, Figura 6.1. Las reacciones se detuvieron después de una hora para lograr conversiones bajas (<6%). Los tubos se retiraron del baño y se sumergieron inmediatamente en un baño de hielo mientras se eliminaba el vacío, con el fin de detener la reacción. Los productos poliméricos se precipitaron en una solución de metanol/Irganox (200mL/10mg) en un vaso de precipitados previamente pesado a alta agitación magnética, para eliminar los monómeros que no reaccionaron; posteriormente, la solución se dejó en un refrigerador a 4°C por 48 horas para sedimentar el polímero formado. El exceso de líquido se decantó en otro vaso de precipitados previamente pesado, y el polímero se secó en una estufa de vacío a 25 °C a peso constante. Para recuperar los compuestos de bajo peso molecular, las soluciones decantadas se secaron en la campana de extracción y posteriormente en un horno de vacío a 25 °C hasta obtener peso constante.

Para determinar las relaciones de reactividad se realizó un conjunto de experimentos de nueve puntos a lo largo del eje de composición en la alimentación a bajas conversiones (>6 p/p). Los resultados de estos experimentos se usaron para obtener estimaciones de las relaciones de reactividad usando métodos lineales de Fineman-Ross (FR) [1] y Kelen-Tudös (KT) [2], así como programas computacionales de ProCop y RREVM.

6.4.2 Polimerizaciones en emulsión.

6.4.2.1 Polimerización en emulsión con adición de monómero e iniciador por lotes.

Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 70 °C en un reactor de vidrio enchaquetado de 100 mL. La agitación fue magnética a velocidad variable (Tabla 7.8). Durante la reacción se mantuvo un flujo de N_2 para evitar problemas de retardación o inhibición de la polimerización ocasionadas por trazas de O_2. Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo para la obtención de látex con un contenido de sólidos del 20% en peso. Al inicio, el reactor se cargó con el surfactante, buffer, parte del agua y el monómero. La mezcla se calentó hasta la temperatura de reacción (70 °C) y se burbujeó con N_2 por 2 horas; posteriormente se agregó la solución acuosa del iniciador para empezar la polimerización. El surfactante utilizado fue dodecilsulfato de sodio (SDS) y el iniciador el persulfato de amonio (APS).

6.4.2.2 Polimerización en emulsión con adición de monómero por lotes y adición del iniciador en semicontinuo.

La receta empleada en estas polimerizaciones se muestra en la Tabla 6.2.En un vaso de precipitados de 100 ml, se pesaron el agua desionizada (35 g), SDBS (1 g), tampón (0.05 g), y posteriormente la mezcla se agitó hasta disolver los sólidos; en otro vaso de precipitados de 100 ml se pesaron y disolvieron la fase orgánica, BA (45.46 g), MMA (1.87 g) y My (2.68 g). Posteriormente la fase orgánica se adicionó muy lentamente a la fase acuosa mientras se mantuvo la agitación. Inmediatamente esta mezcla se adicionó al reactor el cual se selló y a continuación se introdujo un flujo de nitrógeno por una hora para remover oxígeno presente en la mezcla de reacción. Posterior al burbujeo se adicionó la solución de iniciador. El iniciador se agregó en dos etapas: el 25 % desde el inicio y el resto en semicontinuo durante el tiempo que duro la polimerización, para asegurar la completa conversión del monómero. Se tomaron muestra de látex para determinar conversión y calcular diámetro de partícula durante la polimerización.

Tabla 6.2 Formulación de los componentes usados en las reacciones de polimerización en emulsión con adición de monómero por lotes y adición del iniciador en semicontinuo.

Reactivo	Carga inicial (g)	Iniciador (g)	
		Lotes	Semicontinuo
Agua	35.00	5.00	10.00
SDBS	1.00		
NaHCO3	0.05		
BA	45.46		
My	2.68		
MMA	1.87		
KPS		0.125	0.375

6.4.2.3 Polimerización en emulsión con la adición del monómero y del iniciador en semicontinuo.

La formulación establecida para llevar a cabo esta serie de polimerizaciones se presenta en la Tabla 6.3. Para la carga inicial se siguió la misma metodología descrita en las polimerizaciones en emulsión, con la adición de los monómero por lotes y del iniciador en semicontinuo, la cual se describe a continuación. En un vaso de precipitados se pesaron el agua desionizada (32.54 g), SDBS (0.05 g), $NaHCO_3$ (0.05 g), y posteriormente la mezcla se agitó hasta disolver los sólidos. Después, lentamente y con agitación se adicionó el My a la fase acuosa. Inmediatamente esta mezcla se adicionó al reactor, el cual se selló, y se introdujo un flujo de nitrógeno durante una hora.

Mientras tanto, la pre-emulsión se preparó pesando el agua desionizada (9.51 g) y SDBS (0.95 g), en un vaso de precipitados, y la mezcla se sometió a una fuerte agitación magnética hasta formar una mezcla espumosa. La mezcla de monómeros se adicionó muy lentamente a la fase acuosa, mientras se mantuvo la agitación. Una vez formada la pre-emulsión, ésta se transfirió a jeringas, las cuales se pesaron y se acondicionaron en bombas de infusión. Una vez pasada la hora de burbujeo, el reactor se calentó hasta 70 °C haciendo fluir agua a través del enchaquetado, y posteriormente, se adicionó la solución de iniciador por lotes y se dejó reaccionar por 30 minutos. Pasado este tiempo de reacción se tomó muestra y se prosiguió con la adición del iniciador y de la pre-emulsión en semicontinuo. Las muestras fueron tomadas cada hora para determinar la conversión por gravimetría y diámetro de partículas por DLS.

Tabla 6.3 Formulación de los componentes usados en las reacciones de polimerización en emulsión con adición del monómero y del iniciador en semicontinuo.

Reactivo	Carga inicial (g)	Pre-emulsión (g)		Iniciador (g)	
		Solución micelar	Mezcla de monómeros	Lotes	Semicontinuo
Agua	32.54	9.51		4.83	4.69
SDBS	0.05	0.95			
NaHCO3	0.05				
BA			45.16		
My	2.50				
MMA			2.38		
KPS				0.17	0.31

7 Resultados y discusión.

7.1 HOMOPOLIMERIZACIÓN EN MASA DEL MY.

No se encontraron reportes en la literatura sobre el valor de la constante aparente de polimerización, k_{pa}, para el PMy obtenido mediante polimerización en masa. La única información que se tiene corresponde al valor de k_{ap} determinado por Sarkar[7] mediante experimentos hechas de polimerizaciones en emulsión por lotes, a una temperatura de reacción de 70 °C, donde obtuvo una k_{ap} de $1.15 \times 10^{-4} s^{-1}$.

Por tal motivo, se decidió llevar un estudio cinético para la determinación de dicha constante, ya que será utilizada para explicar los resultados obtenidos en la copolimerización del My con el BA y el MMA.

7.1.1 Determinación de la constante de propagación aparente, k_{pa}.

La polimerización de My en masa, utilizando BPO como iniciador, se llevó a cabo a 50, 70 y 90 °C. Los datos son presentados en la Tabla 7.1 y las curvas de conversión del My con respecto al tiempo de reacción se muestran en la Figura 7.1, las cuales muestran un comportamiento lineal que se puede ajustar a una cinética de polimerización en masa de primer orden37. Como era de esperarse, la conversión final del My a PMy se incrementa, con el aumento en la temperatura de polimerización, al igual que con el tiempo de reacción.

Tabla 7.1 Datos de conversión de PMy hechas en masa a diferentes temperaturas de reacción con 1 % en peso de BPO.

Tiempo	Conversión(% peso)		
	50 °C	70 °C	90 °C
2	0.36	1.25	2.87
8	1.69	4.26	8.20
14	2.86	7.94	13.70
20	4.03	11.11	19.54
30	6.07	16.58	29.89

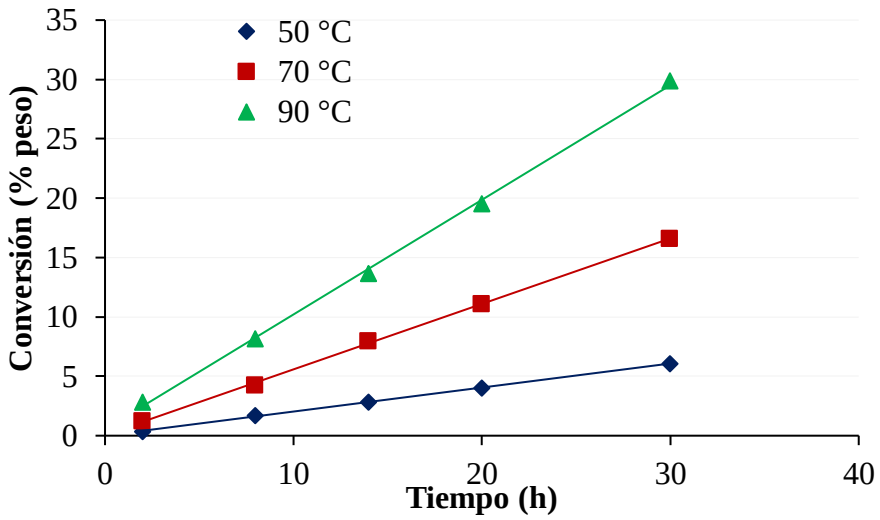


Figura 7.1 Conversión contra tiempo para la polimerización en masa del My a diferentes temperaturas de reacción.

En general, se acepta que las curvas de conversión contra al tiempo de reacción (Figura 7.1) siguen un comportamiento de primer orden con respecto a la concentración del monómero y un medio orden con respecto al iniciador, pero tomando en cuenta que el iniciador se mantiene constante durante la reacción, se puede asumir que los datos corresponden a una polimerización clásica por radicales libres de primer orden con respecto al monómero. La ecuación (3.20) relaciona la conversión con respecto al tiempo en una polimerización clásica de primer orden, de acuerdo a ésta ecuación, se determinaron los valores de k_{ap} a diferentes temperaturas de reacción. Los valores de k_{ap} de las reacciones llevadas a cabo a diferentes temperaturas se calcularon usando el método de mínimos cuadrados. Los valores de todos los valores de $\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)$ a temperaturas determinadas se muestran en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2 Datos cinéticos de la polimerización de My a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

Tiempo (h)	$ln\left(\frac{1}{1-X}\right)$		
	50 °C	70 °C	90 °C
2	0.004	0.013	0.029
8	0.017	0.044	0.086
14	0.029	0.083	0.147
20	0.041	0.118	0.217
30	0.063	0.181	0.355

En la Figura 7.2 se grafican los valores de $\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)$ contra tiempo con el cual se ajustará la ecuación (3.20) de las polimerizaciones de My a diferentes temperaturas de reacción. Las gráficas muestran que las reacciones tienen un comportamiento lineal con coeficiente de correlación mayor a 0.98, por lo que los valores tomados de la ecuación de cada una de las rectas son confiables.

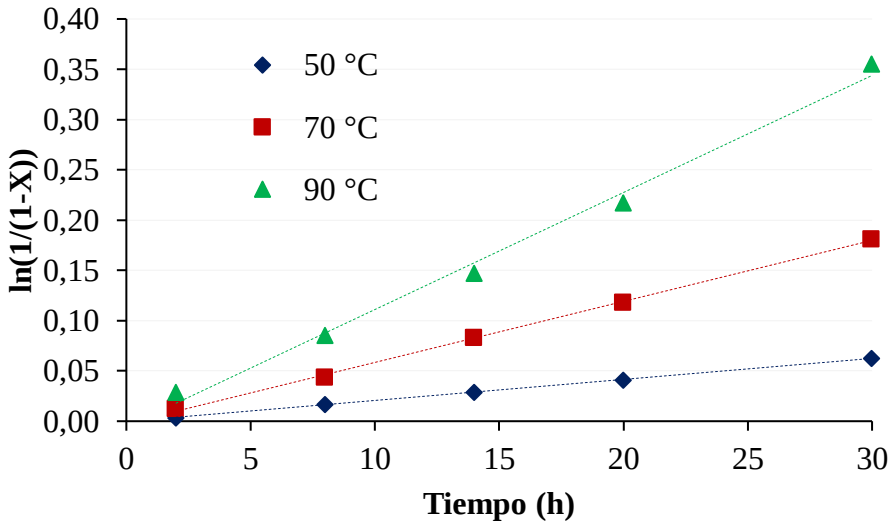


Figura 7.2 Cinética de la polimerización de My, utilizando 1 % en peso de BPO como iniciador, a diferentes temperaturas.

El modelo matemático propuesto (ecuación 3.20) comprobó la ecuación de primer orden considerada para los datos experimentales obtenidos a diferentes temperaturas. En todas las curvas de la Figura 7.2 se determinó la pendiente y el valor de k_{ap} fue determinado usando el método de mínimos cuadrados. Los datos son mostrados en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3 Valores de los parámetros calculados de la ecuación 3.20 del My a diferentes temperaturas usando mínimos cuadrados.

Temperatura (°C)	$(1/T)\times10^3$	$\ln k_{ap}$	r^{2a}
50	3.09	-6.17	0.99
70	2.91	-5.11	0.99
90	2.75	-4.45	0.99

[a] Coeficiente de correlación

Con los datos obtenidos de las constantes de velocidad aparente (k_{ap}), de la Tabla 7.3, se construyó la Figura 7.3. La energía de activación aparente y el factor pre-exponencial se estimaron de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k_{ap} = A_{ap} \exp\left(-\frac{E_{ap}}{RT}\right) \tag{7.1}$$

Donde E_{ap} es la energía de activación aparente y A_{ap} es el factor de colisión (pre-exponencial aparente), R es la constante universal de los gases y T es la temperatura de reacción. De manera lineal, la ecuación 7.1 se presenta como:

$$\ln k_{ap} = \ln A_{ap} - \frac{E_{ap}}{R}\frac{1}{T} \tag{7.2}$$

De la ecuación 7.2 se determinó que la energía de activación y la constante de colisión aparente para el mirceno determinado por polimerización por radicales libres en masa es $E_{ap} = 5.054\ kJmol^{-1}$ y $A_{ap} = 9.518\ s^{-1}$.

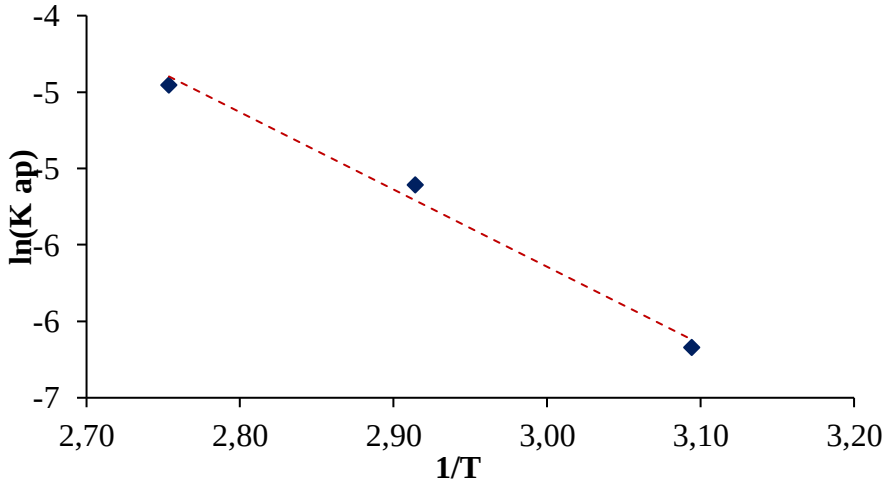


Figura 7.3 Gráfica de la ecuación de Arrhenius para la polimerización de My a diferentes temperaturas.

El ajuste probado (ecuación 3.20) se aplicó para comprobar la cinética la polimerización en masa por radicales libres de My, inicialmente supuesta de primer orden. Los datos experimentales de conversión del My contra tiempo ajustaron a r^2 por arriba del 0.98. Con el modelo propuesto en la ecuación (7.2) se determinó la energía de activación aparente y la constante de colisión para el PMy a las condiciones de reacción mencionados.

Los valores de k_{ap} obtenidos en el presente trabajo mediante polimerizaciones en masa del My fueron de $k_{ap} = 2.09 \times 10^{-3} s^{-1}$ a 50 °C, mientras que a 70 °C la k_{ap} fue de $6.07 \times 10^{-3} s^{-1}$ y a 90 °C de $11.64 \times 10^{-3} s^{-1}$. Como era de esperarse, los valores de k_{ap} muestran una dependencia directa de la temperatura de reacción. Asimismo, el valor de la k_{ap} a 70 °C de la polimerización en masa obtenida en el presente trabajo, mostró ser un orden de magnitud mayor a la k_{ap} reportada por Sarkar y colaboradores en emulsión que es $k_{ap} = 1.15 \times 10^{-4} s^{-1}$.

7.1.2 Peso molecular.

Los homopolímeros de mirceno fueron caracterizados por GPC para determinar la distribución de los pesos moleculares. En la Figura 7.4, se grafican la distribución de pesos moleculares obtenidos a 50 °C, los cuales mostraron un intervalo de peso molecular en número (Mn) de 40,000 a 60,000 g/mol, se puede ver que a tiempos de reacciones cortos, la distribución de pesos moleculares es bimodal, y con el incremento en el tiempo de reacción se desplaza la distribución de pesos moleculares hacia una sola población me menor peso molecular, el cual puede atribuirse a que existe mecanismos de terminación por transferencia al mirceno y por combinación de dos cadenas en crecimiento que origina altos pesos moleculares a bajos tiempos de reacción, mientras que a mayor tiempo de reaccion solo se ve favorecida un solo mecanismo de terminación.

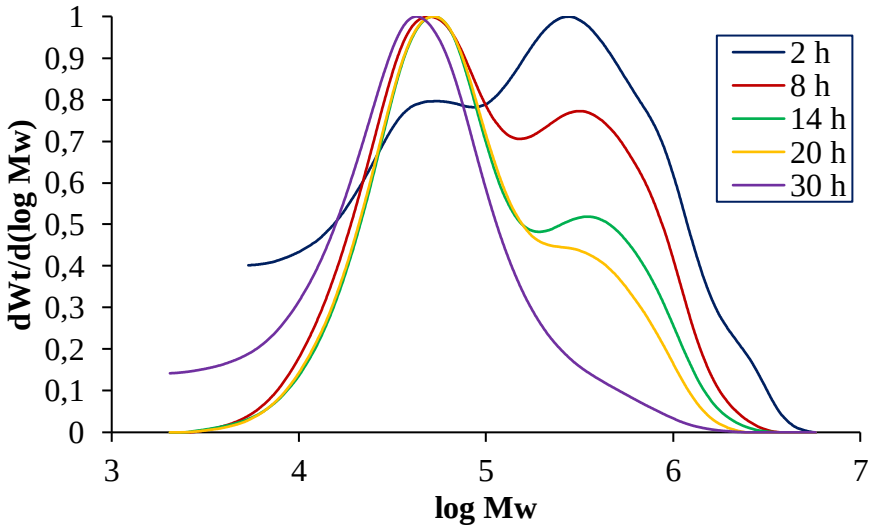


Figura 7.4 Distribución de pesos moleculares de los homopolímeros de mirceno (PMy) obtenidos a 50 °C.

En la Figura 7.5 se puede observar la distribución de masas molares de PMy hechas a 70 °C, en ella se observa que la distribución tiende a desplazarse más hacia las bajas masas molares, en este caso, el intervalo de Mn de 10,000 a 30,000 g/mol y en la Figura 7.6, se muestra el cromatograma de PMy hecha a 90 °C, el cual mantiene el mismo intervalo de Mn que el PMy hecha a 70 °C, se observa que a mayor tiempo de reacción, las distribuciones tienden a desplazarse hacia altos pesos moleculares. Lo anterior se debe a que el incremento en la temperatura de reacción favorece las reacciones de transferencia de cadena degradativa, lo que ocaciona que el tamaño en los pesos moleculares tienda a disminuir.

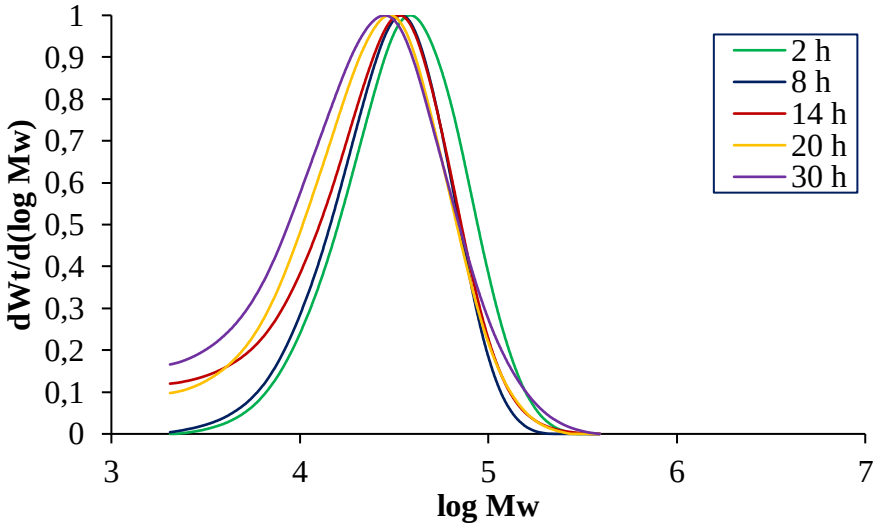


Figura 7.5 Distribución de pesos moleculares de los homopolímeros de mirceno (PMy) obtenidos a 70 °C

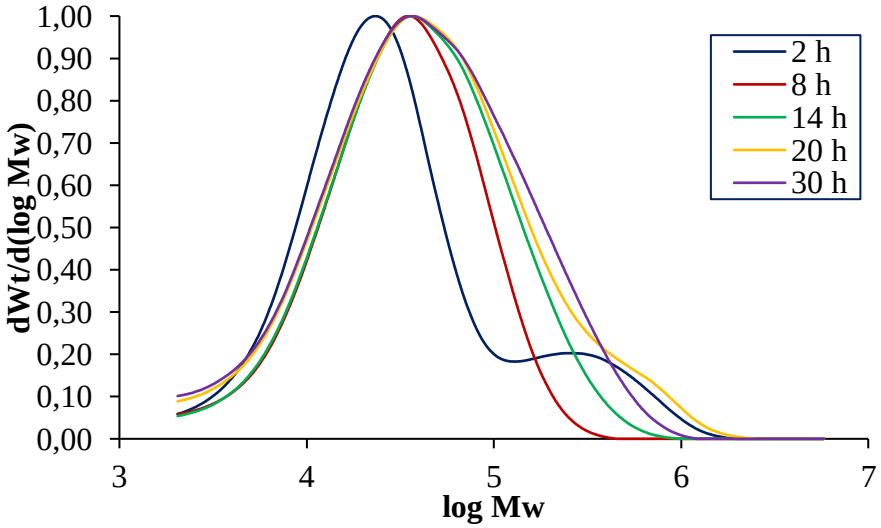


Figura 7.6 Distribución de pesos moleculares de los homopolímeros de mirceno (PMy) obtenidos a 90 °C

7.2 COPOLIMERIZACIÓN EN MASA DEL MY CON BA.

7.2.1 Determinación de las relaciones de reactividad.

De acuerdo a lo sugerido en la literatura sobre el tema, las reacciones de copolimerización fueron interrumpidas a bajas conversiones para minimizar la variación de la composición de la mezcla de monómeros [3]. En la Figura 7.7 se presenta la variación en la conversión alcanzada con respecto a la concentración de My en la mezcla de monómeros. Como puede observarse, la conversión muestra una tendencia a disminuir a medida que incrementa la concentración de mirceno.

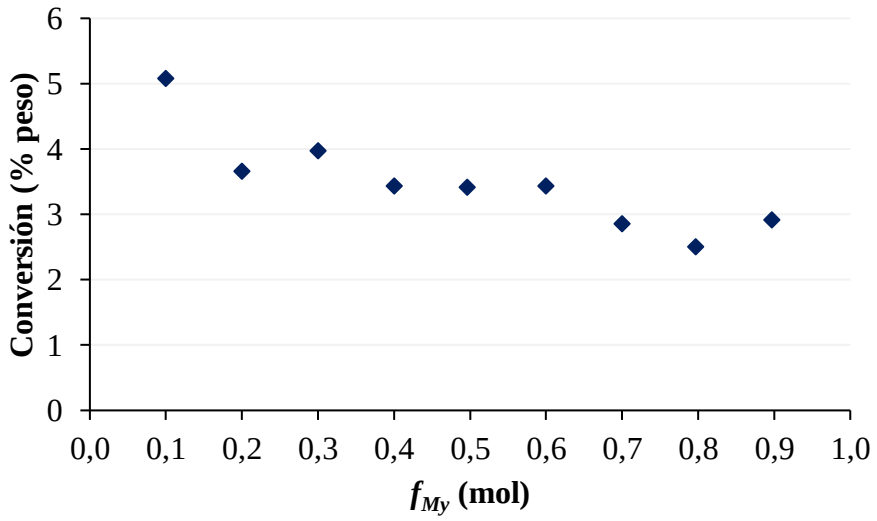


Figura 7.7 Conversión alcanzada, después de 1 h de reacción, en la copolimerización de My con BA a 70ºC y utilizando BPO al 1 % peso.

En la Figura 7.8 se muestra un esquema que representa el posible mecanismo mediante el cual ocurre la reacción de copolimerización entre el My y el BA.

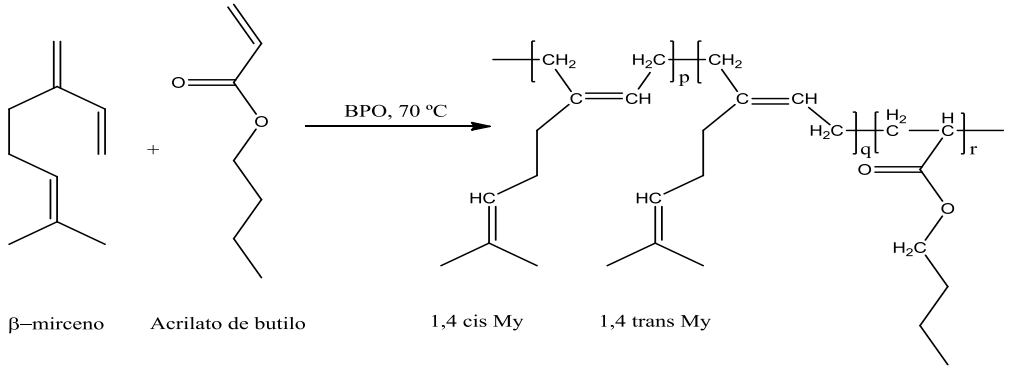


Figura 7.8 Esquema que representa la adición del BA y el My durante la reacción de copolimerización.

La composición de los copolímeros obtenidos fue determinada por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (RMN de 1H). En la Figura 7.9 se presenta un espectro representativo del copolímero obtenido a partir de la mezcla de My-BA con una relación molar de 10/90. Las señales del espectro se asignaron de acuerdo a lo reportado en la literatura, donde los hidrógenos C-H vinílicos del My tienen un desplazamiento químico (δ) en 5.0 ppm y el metileno adyacente al oxígeno (CH_2-O) del acrilato de butilo muestra una señal ancha en 4.0 ppm[52].

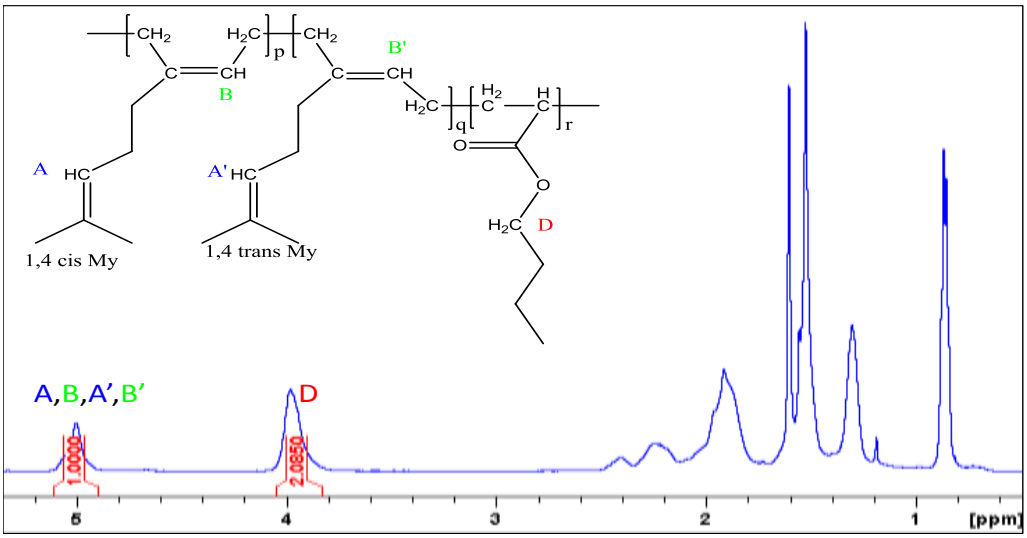


Figura 7.9 Espectro de RMN de 1H del copolímero de My-BA (fMy=0.1).

Los valores obtenidos de la integración, de las señales mencionadas, fueron utilizados para determinar la composición de los copolímeros mediante la siguiente ecuación:

$$F_{My} = \frac{A_{5.0}}{A_{4.0} + A_{5.0}} \tag{7.3}$$

En la Figura 7.10 se presenta la gráfica de composición del copolímero vs. composición de la mezcla de reacción. Como puede notarse, el My siempre tuvo una fracción mayor en el copolímero que en la alimentación, lo cual denota que se trata del monómero más reactivo. Este comportamiento fue más acentuado a bajas concentraciones de mirceno.

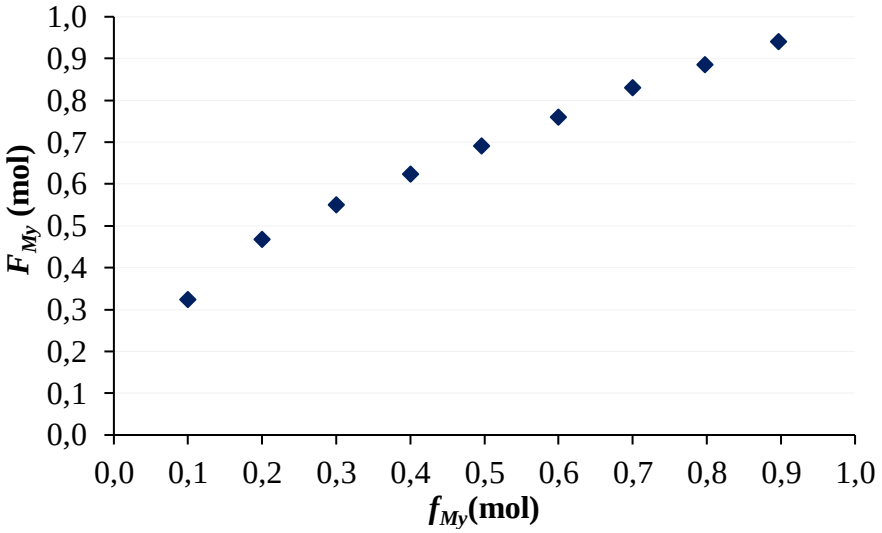


Figura 7.10 Composición de copolímeros de My-BA con respecto a la variación en la composición de la mezcla de monómeros.

En la Tabla 7.4 se presentan los datos de composición del copolímero obtenidos experimentalmente, así como los datos calculados para los parámetros utilizados al graficar las ecuaciones linealizadas de Fineman-Ross y Kelen-Tudös (ver Figura 7.11).

Tabla 7.4 Datos utilizados para calcular las relaciones de reactividad para el sistema My-BA por los métodos de Fineman-Ross y Kelen-Tudös.

f_{My}	F_{My} exp	X	Y	Fineman-Ross		Kelen-Tudos	
				H	G	μ	η
0.10	0.32	0.11	0.48	0.03	-0.12	0.07	-0.32
0.20	0.47	0.25	0.88	0.07	-0.03	0.17	-0.08
0.30	0.55	0.43	1.23	0.15	0.08	0.30	0.16
0.40	0.62	0.67	1.67	0.27	0.27	0.44	0.43
0.50	0.69	0.99	2.25	0.43	0.55	0.56	0.70
0.60	0.76	1.50	3.18	0.71	1.03	0.67	0.98
0.70	0.83	2.34	4.90	1.11	1.86	0.76	1.27
0.80	0.89	3.94	7.84	1.98	3.43	0.85	1.48
0.90	0.94	8.70	16.23	4.66	8.16	0.93	1.63

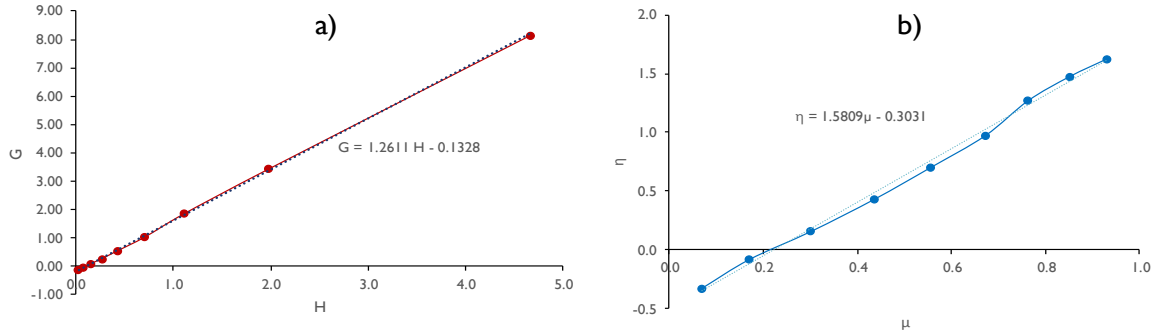


Figura 7.11 Gráficas de las ecuaciones lineales utilizando los métodos de a) Fineman–Ross y b) Kelen–Tudös, para la determinación de las relaciones de reactividad del sistema My-BA.

Los valores de las relaciones de reactividad determinados por los diferentes métodos se encuentran en la Tabla 3.1. Los valores obtenidos por los diferentes métodos son muy similares. El My es el monómero más reactivo por lo que, independientemente de la unidad monomérica (My o BA) al final de la especie en propagación, se adicionará preferentemente en un acomodo al azar[34].

Tabla 7.5 Valores de relaciones de reactividad para el My–BA calculados por disitintos métodos.

Tipo de Análisis	rMy	rBA
FR	1.80	0.19
KT	1.77	0.18
RREVM	1.68	0.16
ProCop	1.73	0.16

Para una mejor apreciación del error asociado con cada análisis, se estimó la región de confianza al 95% para las relaciones de reactividad calculados con los métodos de RREVM y ProCop (Figura 7.12 y Figura 7.13, respectivamente). La región de confianza se representa con un contorno elíptico que cuantifica el nivel de incertidumbre en los parámetros estimados; entre menor sea esta región, mayor precisión y confianza en la estimación de los resultados. Cuando se comparan relaciones de reactividad estimadas a partir de datos obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales, es común que se tengan regiones de confianza con extensiones diferentes. En nuestro caso, todos los valores se calcularon a partir de la misma serie de datos, por lo que se explica que los puntos queden cercanos al centro de la región de confianza[53].

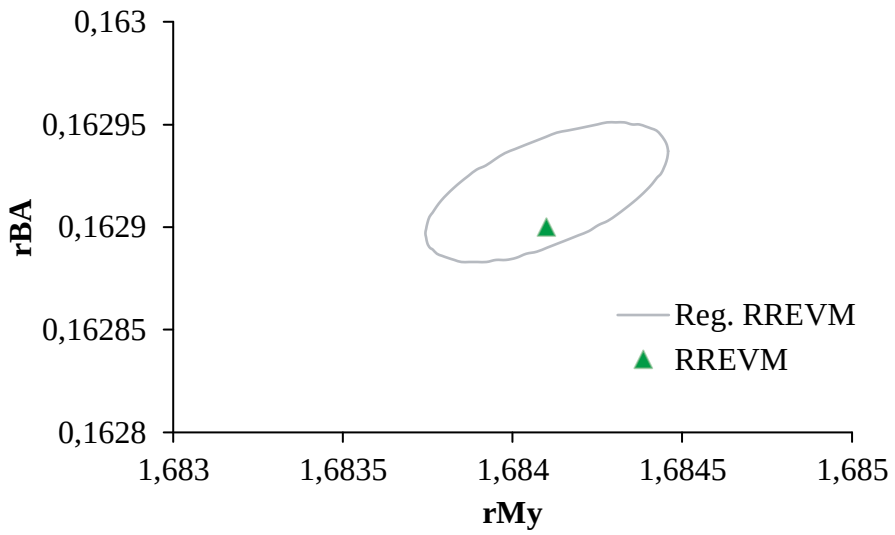


Figura 7.12 Región con 95% de confianza, determinada con el programa RREVM, para las relaciones de reactividad del sistema My-BA calculadas con el mismo método.

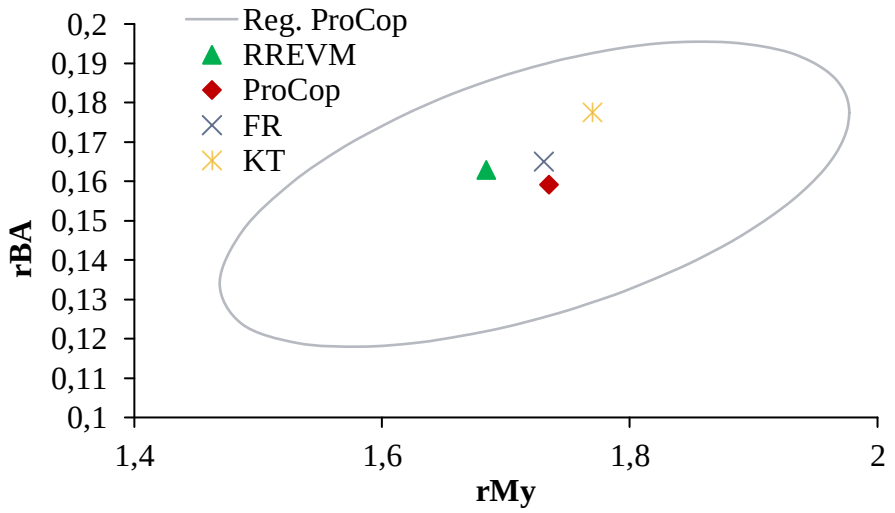


Figura 7.13 Región con 95% de confianza, determinada con el programa ProCop, para las relaciones de reactividad del sistema My-BA calculadas por distintos métodos.

7.2.2 Peso molecular

En la Figura 7.14 se presentan los cromatogramas de GPC obtenidos para los copolímeros cuya composición se tomó en cuenta para la determinación de las relaciones de reactividad. La distribución de pesos moleculares cambia significativamente al incrementarse la concentración de mirceno en la mezcla de monómeros; pasando de una distribución

unimodal a una distribución claramente bimodal. La formación de una población de alto peso molecular puede explicarse por la presencia de dos mecanismos de formación de las cadenas. La población de bajo peso molecular podría haberse formado por cadenas que terminaron por transferencia de cadena al My, mientras que la de mayor peso molecular podría haberse formado por cadenas que terminan por combinación[34]. Sin embargo, esta hipótesis pierde sustento si se piensa que la terminación por transferencia de cadena al My debería ser mayor a altas concentraciones de este monómero. Al momento de llevar a cabo el análisis de estos resultados, no se cuenta con información que permita elucidar los mecanismos que dieron lugar a la formación de esta distribución de pesos moleculares.

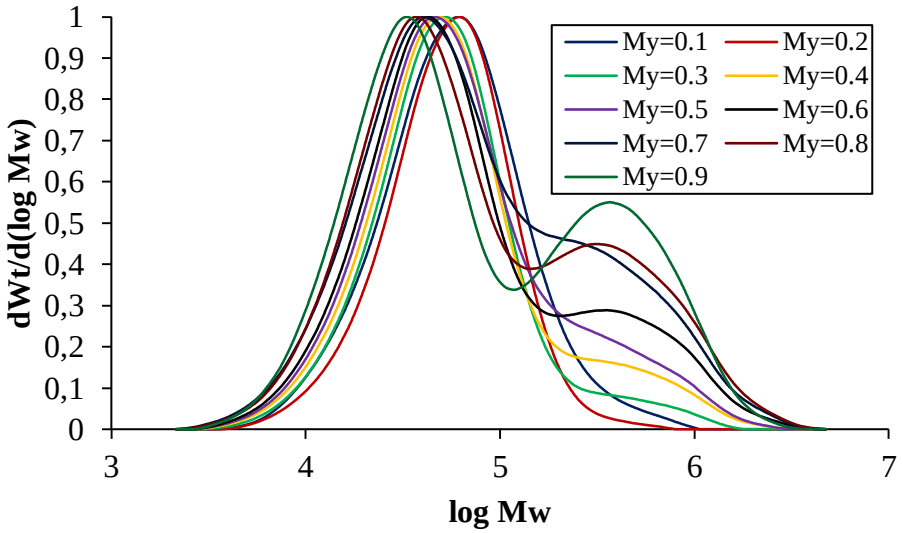


Figura 7.14 Distribución de pesos moleculares en los copolímero de My-BA obtenidos a bajas conversiones.

7.2.3 Temperatura de transición vítrea, T_g.

Como ya se mencionó en el capítulo de antecedentes, los polímeros utilizados como PSAs, suelen tener una Tg muy por debajo de la temperatura ambiente. En el caso de los copolímeros de My-BA se esperaría que tuvieran un valor de Tg entre –69 y –54 oC; los valores de Tg de los homopolímeros de My y BA, respectivamente54. En la Figura 7.15 se presentan ejemplos de termogramas de DSC de las muestras de copolímeros My-BA; analizados en el intervalo de temperatura de –100 a 100 °C.

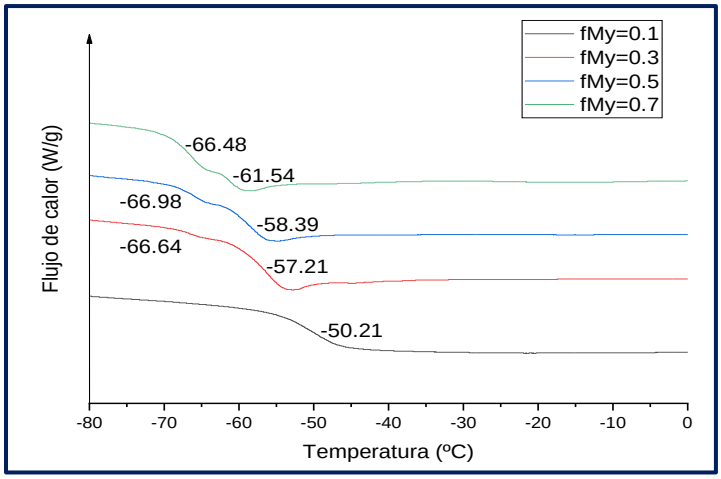


Figura 7.15 Termogramas de DSC de los copolímeros de My-BA obtenidos a partir de diferentes composiciones en la mezcla de monómeros.

La variación observada en los valores de T_g con el incremento en la concentración de My en la mezcla de monómeros, guarda una relación con la observada en la evolución de los pesos moleculares. A la concentración más baja de My se obtuvo solo un valor de T_g, de la misma manera que se obtuvo una distribución monomodal de pesos moleculares. A medida que se incrementó la concentración de My, se observaron dos valores de T_g que indican la formación de copolímeros con diferente composición, así como también se observaron dos poblaciones de peso molecular.

Es sumamente interesante observar que hay un valor de T_g que se mantiene en -66ºC, indicando que se forman cadenas con exactamente la misma composición. Por otra parte, el segundo valor de T_g va disminuyendo como si el copolímero formado fuese cada vez más rico en My, lo cual se explica porque la mezcla de monómeros es cada vez más rica en My.

7.3 COPOLIMERIZACIÓN EN MASA DEL MY CON MMA.

Las copolimerizaciones de My con MMA, se llevaron a cabo en condiciones similares a las realizadas con el sistema anterior (My y BA), incrementando la fracción molar inicial del My desde 10 hasta 90, con respecto al MMA. La polimerización se llevó a cabo durante una hora de reacción con la finalidad de obtener bajas conversiones. La Figura 7.16 muestra la variación de las conversiones con respecto a la concentración de los monómeros, donde se

puede observar que al incrementar el contenido inicial de My las conversiones tienden a disminuir.

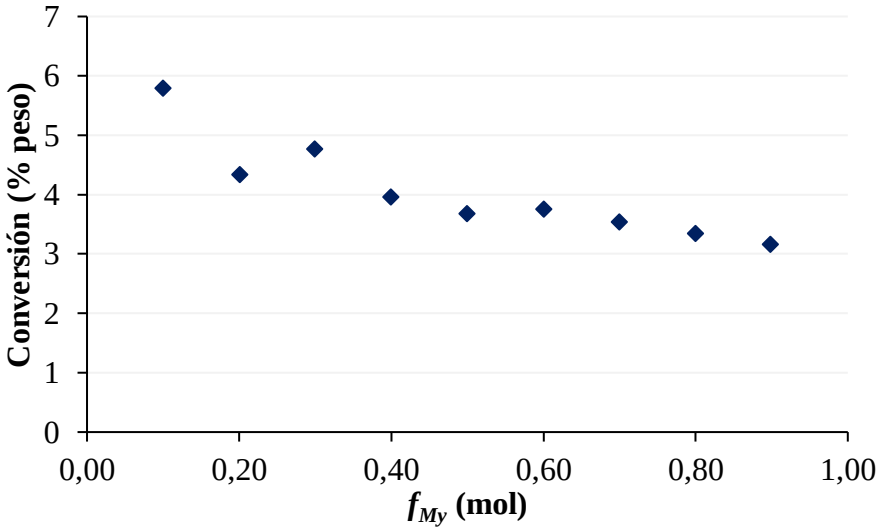


Figura 7.16 Conversión alcanzada, después de 1 h de reacción, en la copolimerización de My con MMA a 70 °C utilizando BPO al 1 % p.

En la Figura 7.17 se muestra un esquema que representa el posible mecanismo mediante el cual ocurre la reacción de copolimerización entre el My y MMA.

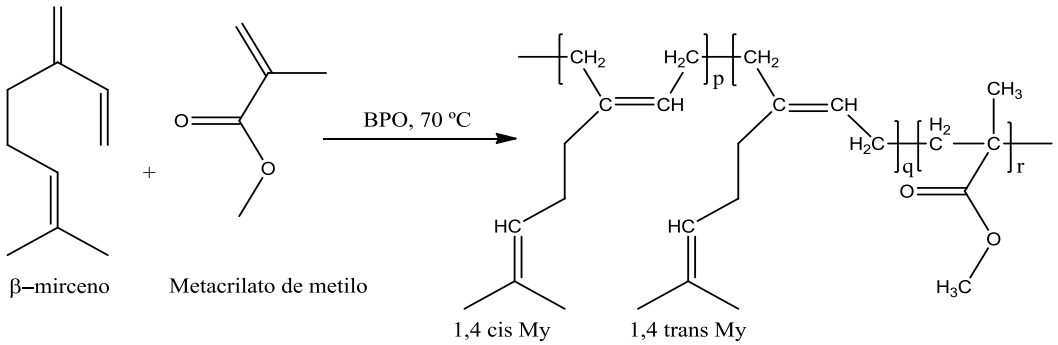


Figura 7.17 Esquema que representa la adición de MMA y el My durante la reacción de copolimerización.

7.3.1 Determinación de las relaciones de reactividad.

La composición de los copolímeros obtenidos fue determinada por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN de ^{1}H). La Figura 7.18 se presenta un espectro representativo de los copolímeros de My-MMA con la relación molar 40/60. Las señales se asignaron de acuerdo a lo reportado en la literatura. Para los copolímeros de My-MMA, se integró la señal con desplazamiento químico (δ) de 5.0 ppm, correspondiente a los protones

C-H vinílicos del My, asignados como A y B en el espectro. Para el metacrilato de metilo se seleccionó la señal en 3.6 ppm, correspondiente al metilo adyacente al grupo éster del acrilato ($O\text{-}CH_3$), asignado como D en el espectro de la Figura 7.18.

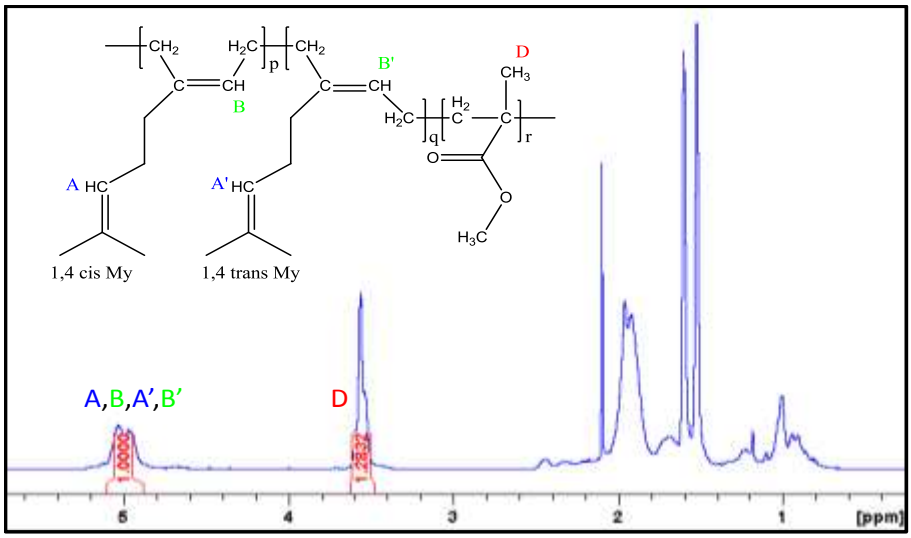


Figura 7.18 Espectro de RMN de ^{1}H del copolímero de My–MMA (f_{My}=0.4).

De los valores obtenidos de la integración de las señales mencionadas, fueron utilizadas para determinar la composición final del copolímero con la siguiente ecuación:

$$F_{My} = \frac{3A_{5.0}}{2A_{3.6} + 3A_{5.0}} \tag{7.4}$$

En la Figura 7.19 se presenta la gráfica de composición del copolímero contra composición de la mezcla de reacción, al igual que en la copolimerización del My con BA, aquí también se observa una mayor cantidad de My en el copolímero que en la alimentación, lo que indica que aquí también el My es más reactivo que MMA.

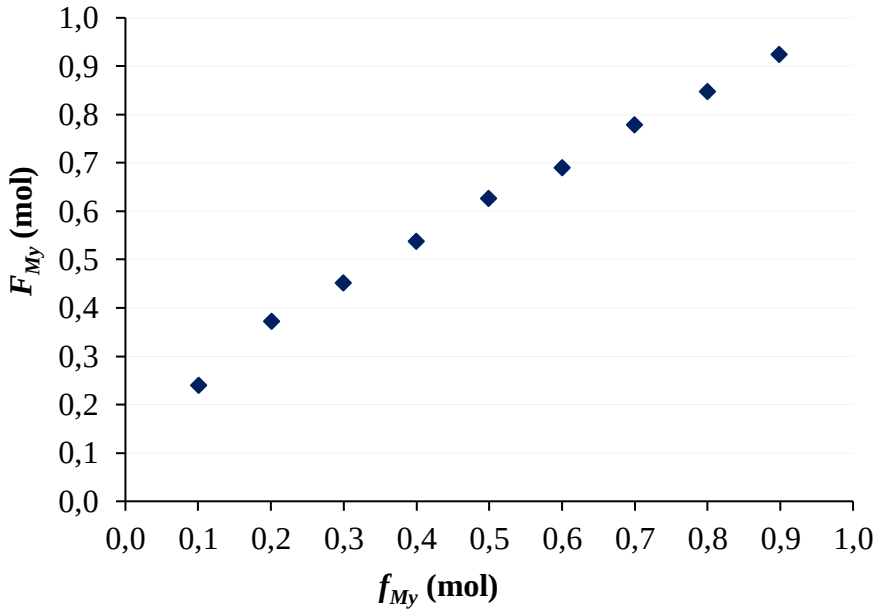


Figura 7.19 Composicion del copolimero de My-MMA con respecto a la variacion en la composicion de la mezcla de monomeros.

Los datos obtenidos por RMN de ^{1}H sobre la composición química experimental de los copolímeros de My y MMA, se presentan en la Tabla 7.6, así como los datos calculados para los parámetros utilizados al graficar las ecuaciones de Fineman-Ross y Kelen-Tudös, Figura 7.20.

Tabla 7.6 Datos utilizados para calcular las relaciones de reactividad para el sistema My-MMA por los métodos de FR y KT.

f_{My}	F_{My} exp	X	Y	Fineman-Ross		Kelen-Tudös	
				H	G	μ	η
0.10	0.24	0.11	0.32	0.04	-0.24	0.07	-0.44
0.20	0.37	0.25	0.59	0.11	-0.17	0.17	-0.28
0.30	0.45	0.43	0.83	0.22	-0.09	0.31	-0.12
0.40	0.54	0.67	1.17	0.38	0.10	0.43	0.11
0.50	0.63	1.00	1.68	0.59	0.40	0.54	0.37
0.60	0.69	1.50	2.23	1.02	0.83	0.67	0.55
0.70	0.78	2.33	3.54	1.54	1.67	0.75	0.82
0.80	0.85	4.01	5.61	2.86	3.29	0.85	0.98
0.90	0.93	8.91	12.35	6.42	8.18	0.93	1.18

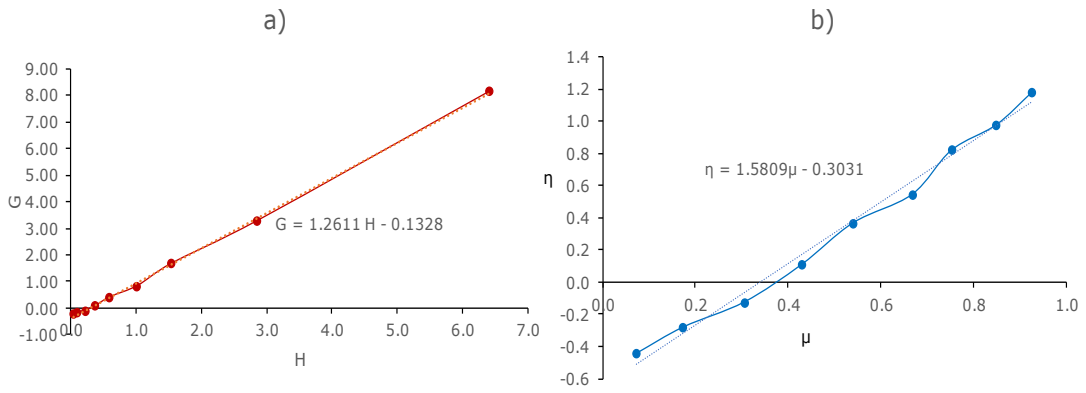


Figura 7.20 Gráficas de los metodos de a) Fineman – Ross y b) Kelen – Tudös para determinar relaciones de reactividad para el sistema My – MMA.

Los valores de las relaciones de reactividad determinados con los diferentes métodos descritos en este documento, se presentan en la Tabla 7.7. Se observa que en este caso el My es más reactivo que MMA por lo que en este caso también se tendría preferentemente un acomodo al azar al final de la cadena en crecimiento, independientemente de la unidad monomérica (My o MMA).

Tabla 7.7 Relaciones de reactividad del copolímero My – MMA.

Análisis	rMy	rMMA
FR	1.26	0.33
KT	1.32	0.39
RREVM	1.12	0.29
ProCop	1.19	0.30

En este caso, $r_{MY}>r_{MMA}$ (es decir, $r_{My}>1$ y $r_{MMA}<1$), ambos tipos de especies en propagación añaden preferentemente el monómero de My[34], ya que la cadena polimérica en crecimiento tiene una preferencia muy fuerte por añadir este monómero (My) independientemente del término de la cadena.

Al igual que para el análisis de las relaciones de reactividad de My y BA, se utilizaron los programas RREVM[40,43] y ProCop para determinar los límites de confiabilidad de los métodos[39]. La región de 95% de probabilidad de las relaciones de reactividad son presentadas en la Figura 7.21 y Figura 7.22 respectivamente.

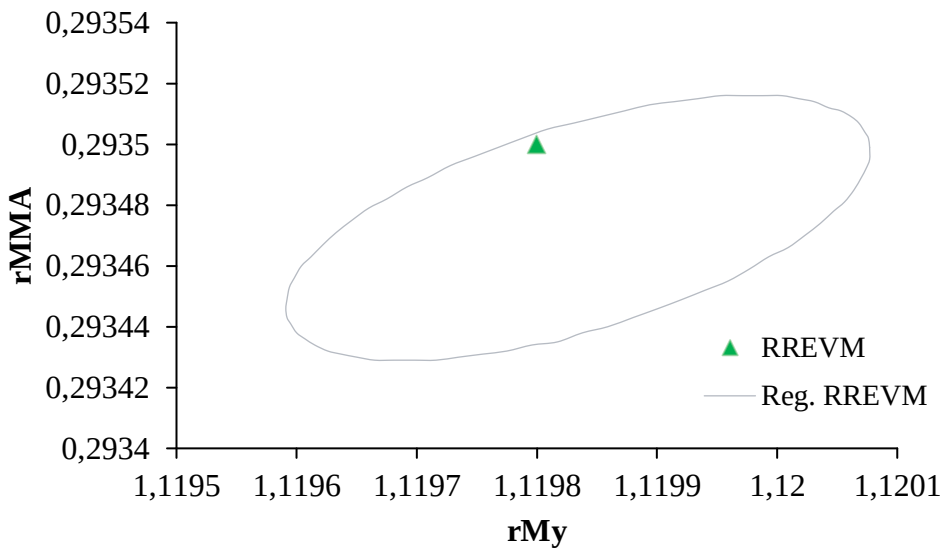


Figura 7.21 Relaciones de reactividad y región con 95% de probabilidad de My-MMA determinado con el programa RREVM.

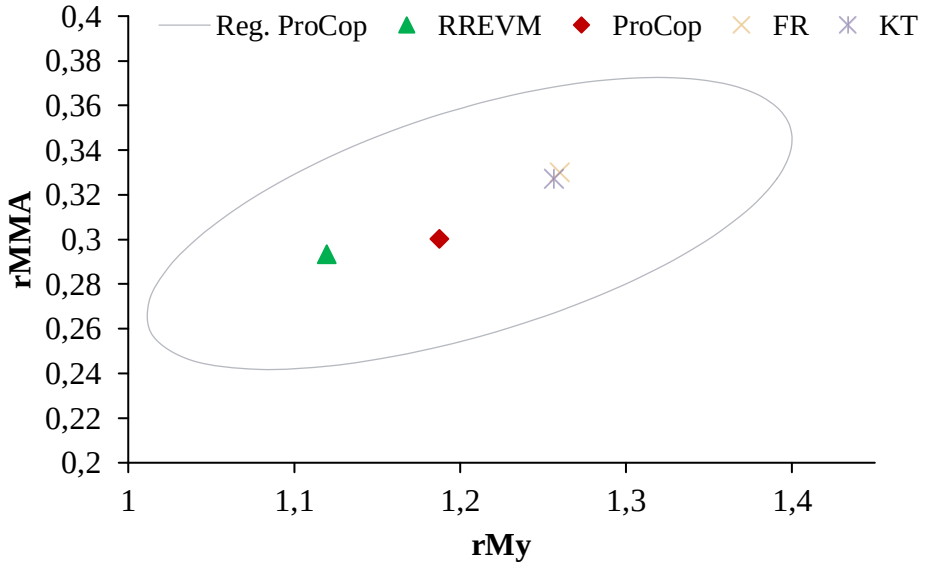


Figura 7.22 Relaciones de reactividad y región con 95% de probabilidad de My-MMA determinado con el programa ProCop.

7.3.2 Peso molecular.

En la Figura 7.23 se presentan los cromatograma de GPC obtenidos para los copolimeros cuya composición se tomó en cuenta para la determinación de relaciones de reactividad. La distribución de las masas moleculares de los copolímeros donde se puede observar que a bajas composiciones de My, los cromatogramas presentan distribuciones unimodales y, conforme se va incrementando la concentración de My en la mezcla de reacción se observa un aumento en el crecimiento de una segunda población de mayor peso molecular. En este

caso también podría explicarse que la formación de poblaciones de bajo peso molecular podría deberse a terminación por transferencia de cadena al MY, mientras que la población de alto peso molecular se podría deber a la terminación por combinación[34].

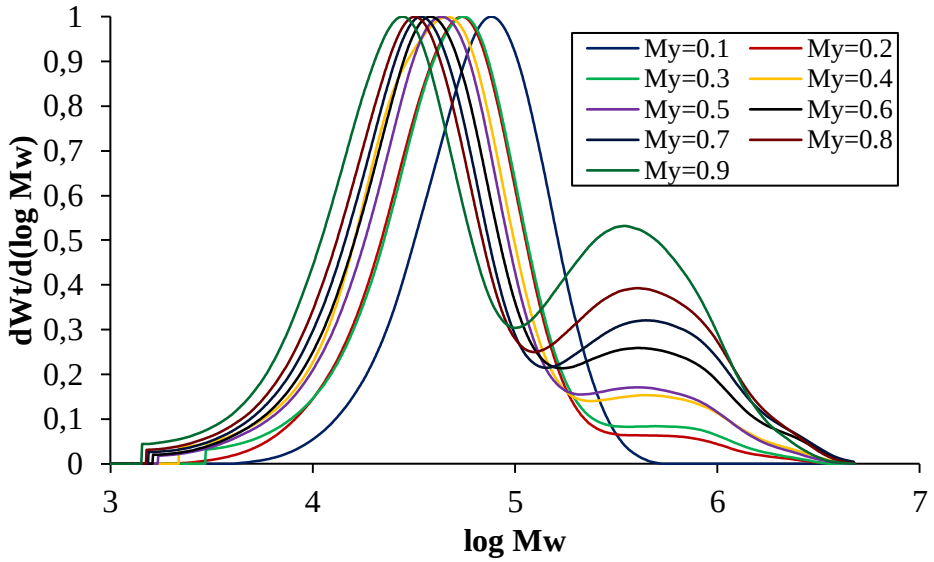


Figura 7.23 Distribución de pesos moleculares en los copolímero de My-MMA obtenido a bajas conversiones.

7.3.3 Temperatura de transición vítrea, T_g.

Las propiedades térmicas de los copolímeros de My-MMA fueron analizadas por DSC, desde -100 hasta +100 °C, comprobando la presencia de varias transiciones, como era de esperarse debido a la presencia de grupos acrilatos más impedidos, como es el MMA, en comparación con el BA. La Figura 7.24, muestra los termogramas de DSC obtenidos para las muestras de varios copolímeros, a diferentes composiciones de My-MMA, analizados en el intervalo de temperatura de -100 a 100 °C. Las curvas son características de materiales amorfos o elastoméricos, las cuales muestran transiciones a bajas temperaturas entre -68.46 y 24.83 ° C, cuyos valores se incrementan a mayor concentración de MMA en los materiales. Lo anterior es debido a la mayor rigidez que confiere el MMA a la cadena principal en los copolímeros.

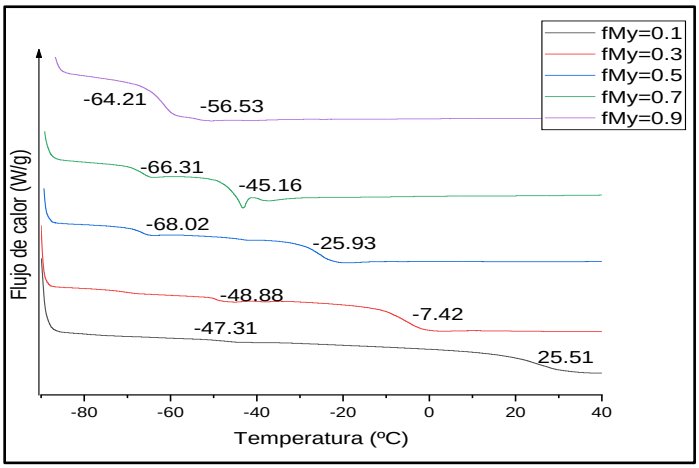


Figura 7.24 Curvas de DSC de los copolímeros de My-MMA a varias composiciones.

En la Figura 7.24, se muestra que a baja concentración de My ya se observan dos T_g's, y con el aumento en la concentración de My se correlaciona con la distribución de pesos moleculares, es decir, a mayor concentración de My, se observa dos valores de Tg desplazandose hacia los valores de Tg de los elastómeros, mientas que en la distribución de pesos moleculas también se incrementó una segunda población de alto peso molecular.

Todos los copolímeros sintetizados exhibieron dos transiciones de acuerdo a su composición, lo que indica que la estructura en la cadena polimérica tiende a tener segmentos o bloques de polimirceno y del copolímero (My-MMA), lo que confirma lo discutido en el apartado de relaciones de reactividad. Con base en lo anterior, si la estructura del copolímero fuera alternada o al azar, explicaría el comportamiento de la distribución de pesos moleculares y la Tg.

7.4 POLIMERIZACIONES EN EMULSIÓN.

Las polimerizaciones en emulsión se llevaron a cabo iniciando con la homopolimerización de My en emulsión, con la finalidad de establecer las condiciones preliminares de copolimerización y terpolimerización. Posteriormente se llevaron a cabo una serie de copolimerizaciones de My con BA para ver si era factible la integración del My en el sistema y la obtención de un látex coloidalmente estable. Finalmente, se llevaron a cabo terpolimerizaciones de My, BA y MMA para la obtención de látex.

7.5 Polimerización en emulsión con adición de monómeros e iniciador por lotes.

La etapa de polimerización en emulsión dio inicio con una serie de pruebas donde se utilizó la formulación empleada en los trabajos de Sarkar[7] para observar si era posible reproducir estos resultados. Con el propósito de incrementar la conversión final, así como disminuir el contenido de coágulos formados durante la polimerización, se cambió de agitación magnética a mecanicao y la velocidad de agitación, la concentración de iniciador y, el tipo y concentración de surfactante. Para obtener un látex con un contenido de sólidos de 30 % en peso con un tiempo de reacción de 24 h. En la Tabla 7.8 se presentan las condiciones de reacción y resultados obtenidos. En la Figura 7.25 y Figura 7.26 se presentan las gráficas de conversión contra tiempo y la evolución del D_p con el avance de la reacción.

Tabla 7.8 Polimerizaciones en emulsión realizadas con adición del monómero e iniciador por lotes.

Prueba	Monómero	Surfactante (% p/mon)	Iniciador (% p/mon)	Vel. de agitación (rpm)	Conv. Final (% p)[a]	Coágulos (% p)	Conv. Final (% p)[b]	D_p (nm)
1	My	SDS (2.0)	APS (0.4)	600	53.75	10.29	64.04	101.9
2	My	SDS (2.0)	APS (0.4)	800	80.26	14.17	95.30	77.7
3	My	SDS (2.0)	APS (0.4)	800	81.09	14.87	96.60	78.5
4	My	EF-800 (2.0)	APS (0.4)	800	26.58	51.11	77.70	112.3
5	My	SDS (4.0)	APS (0.4)	800	90.14	9.86	99.99	65.3
6	My	SDS (2.0)	APS (0.8)	800	85.06	15.89	99.97	72.4
7	BA	SDS (2.0)	APS (0.4)	800	82.48	9.48	92.00	69.3
8	My/BA (50/50; p/p)	SDS (2.0)	APS (0.4)	800	76.33	15.06	92.80	78.1

[a] Conversión final sin tomar en cuenta los coágulos formados.
[b] Conversión final corregida tomando en cuenta los coágulos formados.

La prueba 1 se llevó a cabo con las condiciones especificadas por Sarkar [4], quien reportó una conversión final de aproximadamente 90 % después de 24 h de reacción. En nuestro caso se obtuvo una conversión de aproximadamente 50% y una cantidad considerable de coágulos (16%). Después, se hicieron pruebas donde se cambiaron variables para incrementar la conversión y disminuir el contenido de coágulos. Los mejores resultados se lograron cuando se duplicó la concentración de surfactante (prueba 5) y cuando se duplicó la concentración de iniciador (prueba 6). Esto se explica porque en ambos casos se logró la formación de una mayor cantidad de partículas y, por ende, se incrementaron los sitios de polimerización (Figura 7.27).

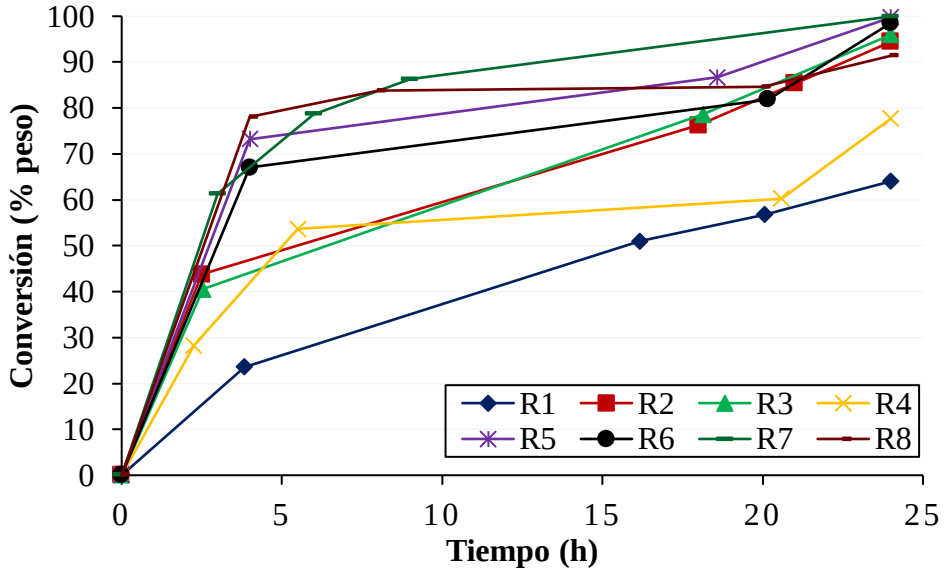


Figura 7.25 Conversión instantánea vs. tiempo de reacción de las polimerizaciones en emulsión con la adición del monómero e iniciador por lotes.

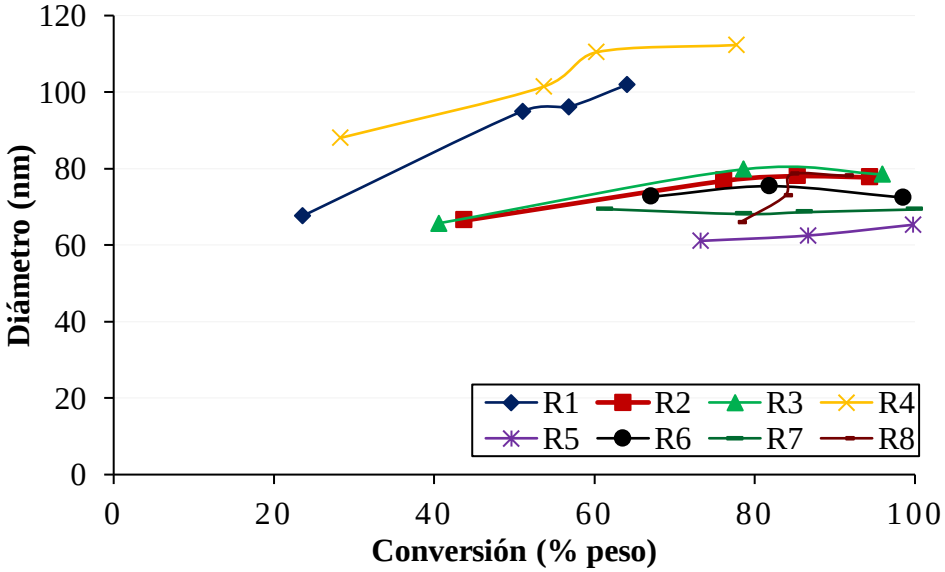


Figura 7.26 Evolución del D_p con el avance de la polimerización en emulsión con adición del monómero e iniciador por lotes.

La formación de coágulos persistió, pero se obtuvo una menor cantidad de ellos cuando se incrementó la cantidad de surfactante, lo cual se explica porque la estabilidad coloidal de las partículas fue mayor debido a una mejor cobertura de la superficie de las mismas con las moléculas de surfactante para estabilizarlas. Se intentó con un surfactante diferente, EF-800, con eficiencia probada en la preparación de látex acrílicos, pero no se obtuvieron buenos resultados.

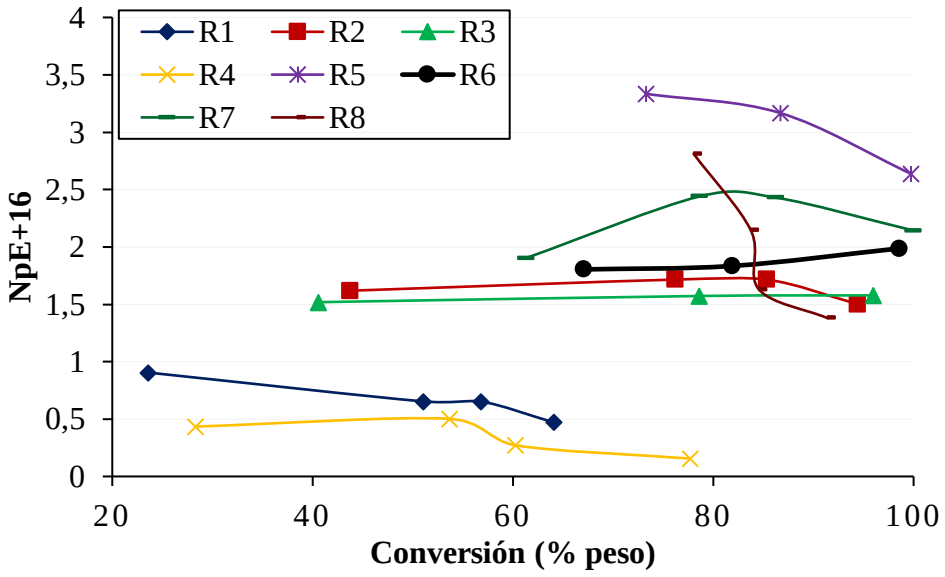


Figura 7.27 Evolución del número de partículas (Np) con el avance de la polimerización en emulsión con adición del monómero e iniciador por lotes.

En la Tabla 7.8 se puede observar que no hay una tendencia en los diámetros de partículas, por ejemplo en R1 se observar un Dp mayor a 100 nm, pero no se tiene buena conversión, por lo que tal vez se estén midiendo micelas hinchadas con monómeros y partículas unidas para formar otra de mayor tamaño. En R2 y R3 que son repeticiones, el crecimiento de las partículas sigue una tendencia con la conversión. Mientras que en R4 se observa el fenómeno de coalescencia (Figura 7.27). Este efecto se muestra más notorio cuando se lleva a cabo el copolímero My/BA. Los diámetros de partículas menores a 100 nm puede atribuirse a diversos factores, como velocidad de agitación alta, concentración de surfactante o de iniciador mayor el cual pueda ocasionar la nucleación de más partículas y disminuir el diámetro promedio.

También se probó la copolimerización del sistema My-BA en una relación en peso de 50/50 y se obtuvieron resultados aceptables, si se toma en cuenta que las condiciones de reacción serían cambiadas para lograr la obtención de látex con un mayor contenido de sólidos. En todos los casos, la solución micelar fue inicialmente clara y transparente, pero se volvió translúcida a opaca con el progreso de la polimerización. La viscosidad de la emulsión aumentó con el progreso de la reacción a medida que aumentaba el contenido de sólidos.

De los resultados obtenidos en esta etapa se concluye que es factible la polimerización en emulsión por radicales libres del My. A pesar de que ya existen tres publicaciones al

respecto, se consideró importante reproducir estos resultados para poder hacer un estudio comparativo donde se probará la copolimerización con monómeros diferentes.

Además, en estas publicaciones no se ofrece información detallada sobre aspectos relacionados con la estabilidad coloidal del sistema de reacción, lo cual es de gran importancia para nuestro caso de estudio, ya que se pretende la preparación de látex con alto contenido de sólidos (~50% en peso).

7.6 Polimerización en emulsión con adición de monómero por lotes y del iniciador en semicontinuo.

Para la obtención de un látex que pudiera ser evaluado como un PSA, se llevaron a cabo dos terpolimerizaciones donde se mantuvo fija la relación de BA/MMA en 95/5 (p/p) y se varió la concentración de My con respecto a la mezcla total de monómeros. La formulación se calculó para que el látex final tuviera 50 % de sólidos. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 70 °C con agitación mecánica a 400 rpm. Se utilizó un 2 % en peso, con respecto al monómero, de SDBS como surfactante y, 1 % en peso de KPS como iniciador. Además, se agregó 0.1 % en peso, con respecto al agua de bicarbonato de sodio como buffer. La adición del iniciador se hizo en un periodo de 6 h.

Los datos finales de las reacciones llevadas a cabo se presentan en la Tabla 7.9. Asimismo, el avance de la conversión con respecto al tiempo se presenta en la Figura 7.28.

Tabla 7.9 Polimerizaciones en emulsión realizadas con la adición del monómero por lotes y del iniciador en semicontinuo.

Prueba	My (p/p)	Conv. final (p/p)[a]	Coágulos (% p)	Conv. final (p/p)[b]	Sólidos (p/p)	Dp (nm)
R9	10	83.70	6.93	92.68	46.77	123.40
R10	5	96.81	1.31	98.51	50.71	131.50

[a] Conversión final sin tomar en cuenta los coágulos formados.
[b] Conversión final corregida tomando en cuenta los coágulos formados.

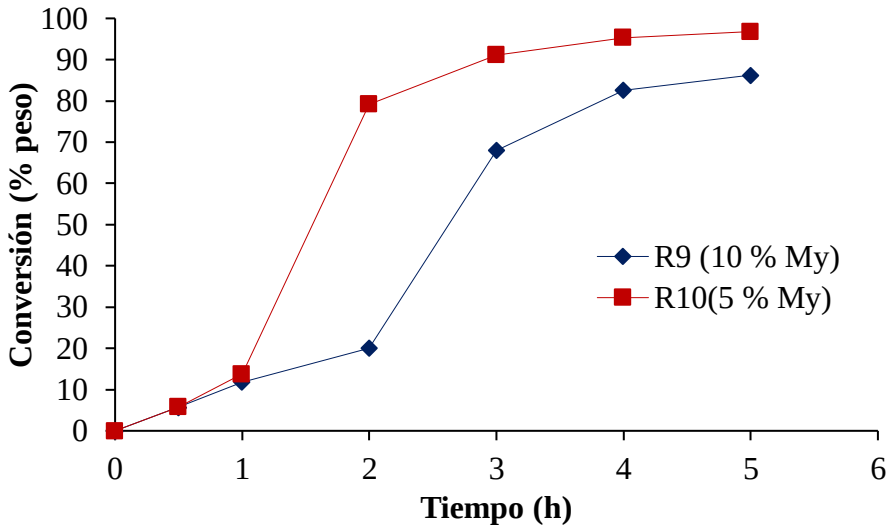


Figura 7.28 Conversión contra tiempo de las polimerizaciones hechas en emulsión con adición de monómero por lotes y del iniciador en semicontinuo.

Como se puede observar en las curvas de conversión contra tiempo de la Figura 7.28, la velocidad de polimerización fue lenta a bajas conversiones y presenta un periodo de "inducción" que se hace más notorio cuando se utilizó un 10 % de My. Esto se puede explicar porque la reactividad del My es mayor que la del BA y MMA, por lo que el mirceno tiene preferencia para adicionarse a las cadenas en crecimiento, pero el efecto de retardación probablemente se deba a que su k_p es muy baja. No obstante, se lograron conversiones superiores al 90 % en peso y látex con contenido de sólidos mayor que 40 % en peso. Nuevamente se tuvieron problemas de estabilidad coloidal del látex durante la reacción. En la Tabla 7.9 se presentan los datos correspondientes a cada una de las reacciones y se hace una corrección al cálculo de la conversión tomando en cuenta el polímero que salió de fase durante la polimerización.

De los resultados obtenidos en esta etapa se concluye que es factible la obtención de terpolímeros de My-BA-MMA en tiempos de reacción significativamente menores a los reportados por Sarkar, cuando hicieron copolimerizaciones de My con estireno o con itaconato de dibutilo en emulsión con la adición del iniciador por lote.

No obstante, la gran diferencia en la reactividad del My con respecto al BA y al MMA ocasiona que la composición de las cadenas sufra cambios con el avance de la polimerización. Por esta razón, la siguiente etapa trata sobre la adición del monómero en semicontinuo para lograr una composición homogénea en las cadenas de copolímero.

7.7 Polimerización en emulsión con la adición del monómero y del iniciador en semicontinuo.

El monómero puede adicionarse en semicontinuo como tal o pre-emulsificado. En la opción 2 se tiene la ventaja de que se minimiza la nucleación secundaria y el monómero se difunde a las partículas en crecimiento para ser consumido en las mismas. En la Tabla 7.10 se presenta la información sobre las polimerizaciones realizadas y los principales resultados obtenidos. La formulación fue ajustada para la obtención de látex con 50 % en peso de sólidos. En las reacciones 13 y 14, la adición de la pre-emulsión fue durante 5 h y la del iniciador 6 h. En la reacción 15 se incrementó el tiempo de adición en 1 h, tanto para la pre-emulsión como para el iniciador. También en este caso se mantuvo fija la relación de BA/MMA en 95/5 (p/p) y se varió la concentración de My con respecto a la mezcla total de monómeros.

Tabla 7.10 Polimerizaciones en emulsión realizadas con la adición del monómero y del iniciador en semicontinuo.

Prueba	My (p/p)	Conv. Final (% p)[a]	Coágulos (% p)	Conv. Final (% p)[b]	D_p (nm)
11	5	82.85	3.64	85.98	178.30
12	5	99.98	0.02	99.98	186.40
13	5	91.62	3.42	94.87	171.20
14	0	98.69	0.49	99.18	144.10
15	10	83.24	4.38	87.05	150.00
16	2	92.13	2.62	94.64	155.10
17	0	98.55	0.65	99.19	298.50

[a] Conversión final sin tomar en cuenta los coágulos formados.
[b] Conversión final corregida tomando en cuenta los coágulos formados.

De las reacciones R13 a R16, el tiempo necesario para poder crear la semilla in situ fue de 30 minutos, pasado este tiempo se adicionó el iniciador y la pre-emulsión en semicontinuo. En la reacción R15, el 10% de My se puso en la base, se adicionó el iniciador por lotes y se dejó reaccionar por 1 hora para generar semilla in situ, pasado este tiempo de reacción se continuó con la adición de iniciador y pre-emulsión en semicontinuo, en la cual se puede observar que la reacción está retardada, pero al final se alcanza una conversión superior a 80 por ciento en peso.

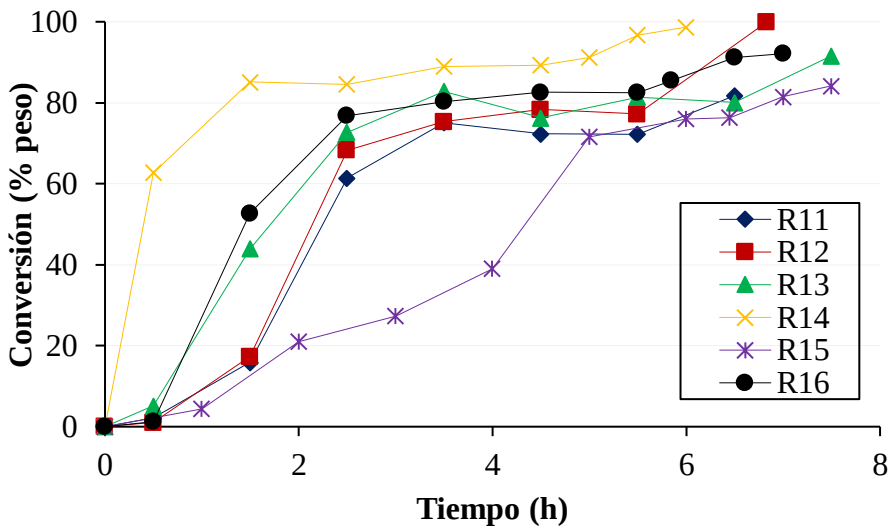


Figura 7.29 Conversión instantánea contra tiempo de las polimerizaciones en emulsión donde se adicionó el monómero y el iniciador en semicontinuo.

En la Figura 7.29 se observa que casi todas las polimerizaciones tienen tiempo de retardación, a excepción de R16 que corresponde al copolímero de BA-MMA, cuando se adiciona My como un tercer monómero, se presenta el tiempo de retardación. Este comportamiento se puede explicar a que el My actúa como inhibidor hasta que esta comienza a reaccionar, posiblemente consigo mismo al inicio (por su alta reactividad comparado con los demás monómeros, los cuales fueron demostrados anteriormente y su baja constante de propagación aparente define la velocidad con que el mirceno empieza a polimerizar.

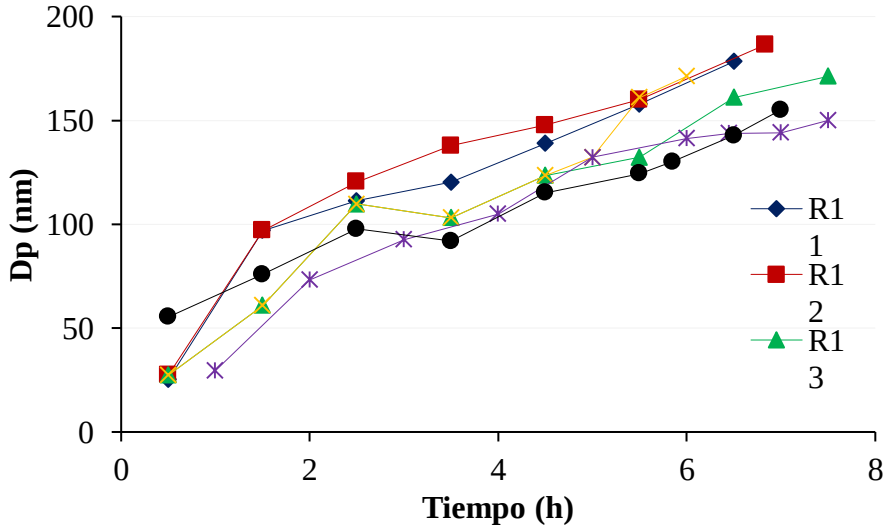


Figura 7.30 Evolución del Dp con el avance de la reacción en polimerizaciones en emulsión donde se adicionó el monómero y el iniciador en semicontinuo.

En la reacción R16 se obtuvo una conversión superior a 90 por ciento con 2% en peso de My. Mientras que R17 se llevó a cabo con sembrado de semilla (R14), el cual se obtiene una conversión por encima de 90 % en peso.

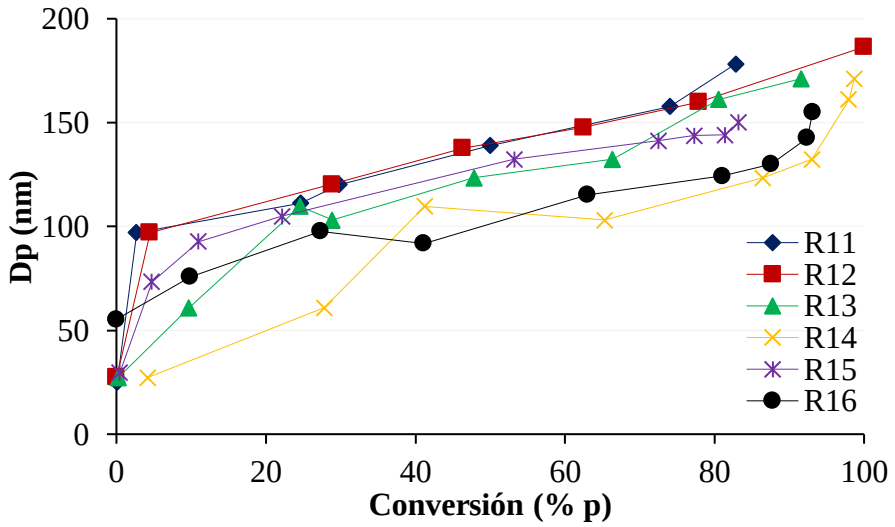


Figura 7.31 Diámetro de partícula contra conversión de las polimerizaciones hechas en emulsión con adición de monómero y del iniciador en semicontinuo.

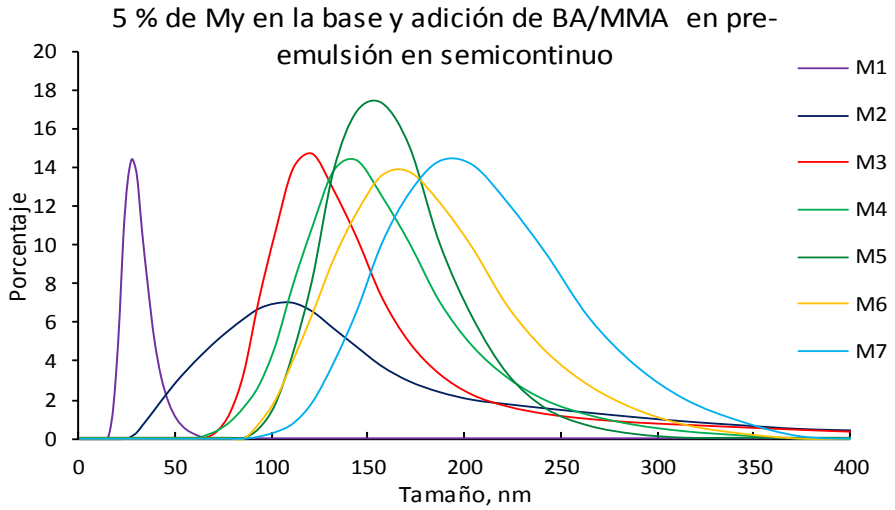


Figura 7.32 Distribución de tamaño de partículas durante el avance de reacción.

Como se puede observar en la Figura 7.29, el avance en la conversión durante la reacción es reproducible y tiene una tendencia clara, aunque varía en la conversión final, también en la evolución del diámetro de partículas siguen la misma tendencia, Figura 7.30, por lo que se puede concluir que una vez terminada la adición del iniciador, es necesario dejar reaccionar una hora más para poder alcanzar mayor conversión. En la Figura 7.31 se graficó el crecimiento del diámetro de partículas contra la conversión para cada uno de los látices

sintetizados. En la distribución de tamaño de partículas se muestra una sola población unimodal más estrecha, Figura 7.32 que tiende a desplazarse a hacia la derecha, el cual indica el crecimiento de las partículas poliméricas con forme va avanzando el tiempo de reacción.

7.8 Evaluación de propiedades adhesivas.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la evaluación de las propiedades de adhesión. Si se considera que la composición del látex es prácticamente la misma (BA/MMA-My) y que el tamaño de partícula es muy similar, las diferencias encontradas en las propiedades serán atribuidas a las diferencias en el peso molecular y el grado de entrecruzamiento de las partículas. Para el estudio de las propiedades adhesivas se formaron películas a partir de los látex de acuerdo al procedimiento descrito en la metodología. Desafortunadamente, se tuvieron problemas de compatibilidad de los látex con el respaldo utilizado en el estudio (PET). Para solventar este problema se optó por llevar a cabo un tratamiento corona al respaldo de PET y disminuir la tensión superficial entre el PET y el látex. Otro tratamiento que se llevó a cabo fue adicionar 1-2 % p de un co-surfactante (WA-300) con el mismo propósito. Desafortunadamente, estos tratamientos no funcionaron en todos los casos. En la Figura 7.33 se muestran fotografías de películas formadas a partir de látex incompatibles con el respaldo, mientras que en la Figura 7.34 se muestra un ejemplo de una película homogénea. Las películas se secaron bajo condiciones de temperatura y humedad controlada y fueron utilizadas para cortar probetas y evaluar sus propiedades de adhesión.

Figura 7.33 Ejemplo de formación de películas a partir de látex poco compatibles con el respaldo.

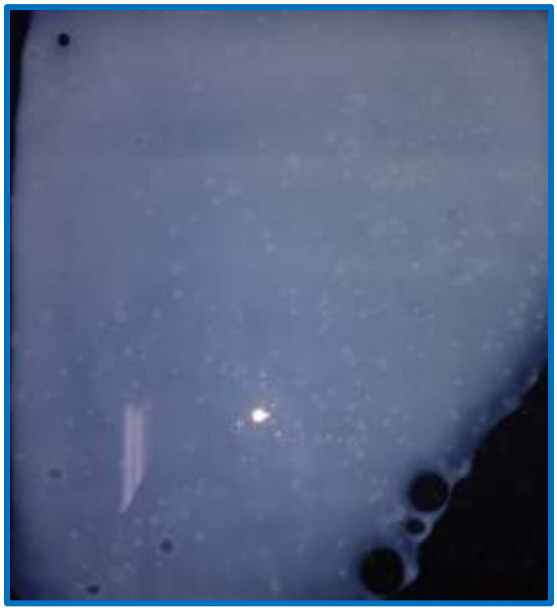


Figura 7.34 Ejemplo de formación de película a partir de látex compatible con el respaldo.

Debido a los problemas que se tuvieron para la formación de películas homogéneas sobre un respaldo; se prepararon películas por medio de "casting" en charolas de aluminio recubiertas con teflón, Figura 7.35.

Figura 7.35 Formación de películas por casting de terpolímeros de BA-MMA-My.

7.9 Determinación de contenido de gel e índice de hinchamiento en polímeros entrecruzados.

Se llevó a cabo la determinación cuantitativa de la fracción gel (% gel) y del índice de hinchamiento (H) de películas formadas con látex con diferente contenido de mirceno. Esta medición se hizo también para películas que se sometieron a un tratamiento térmico. El procedimiento fue descrito en la Parte Experimental.

Los resultados obtenidos en cuanto al contenido de gel se presentan en la Figura 7.36, donde se aprecia claramente el efecto del mirceno, ya que el contenido de gel muestra una dependencia directa con esta variable. Por otra parte, después del tratamiento térmico, se puede ver que ocurrió un entrecruzamiento adicional en las películas, incluyendo en aquella que no contenía mirceno.

El índice de hinchamiento, de geles poliméricos de una composición similar, puede tomarse como una referencia del grado de reticulación del gel. De esta manera, se puede decir que el índice de hinchamiento está inversamente relacionado con el grado de reticulación. Un incremento en los puntos de entrecruzamiento, ocasiona que el peso molecular entre nodos disminuya y limita el hinchamiento del gel.

En la Figura 7.37. se muestran los resultados obtenidos al hinchar las películas con THF durante 24 h. Nuevamente, es notorio el efecto del mirceno sobre el grado de entrecruzamiento de los geles. Aún después del tratamiento térmico, los geles con un mayor contenido de mirceno tuvieron un mayor grado de entrecruzamiento. Es importante destacar el caso del copolímero con 0% de mirceno, del cual se determinó que tenía un alto contenido de gel, pero sus propiedades al ser evaluados como PSA´s deberían ser muy diferentes, porque este gel tiene un grado de entrecruzamiento muy bajo.

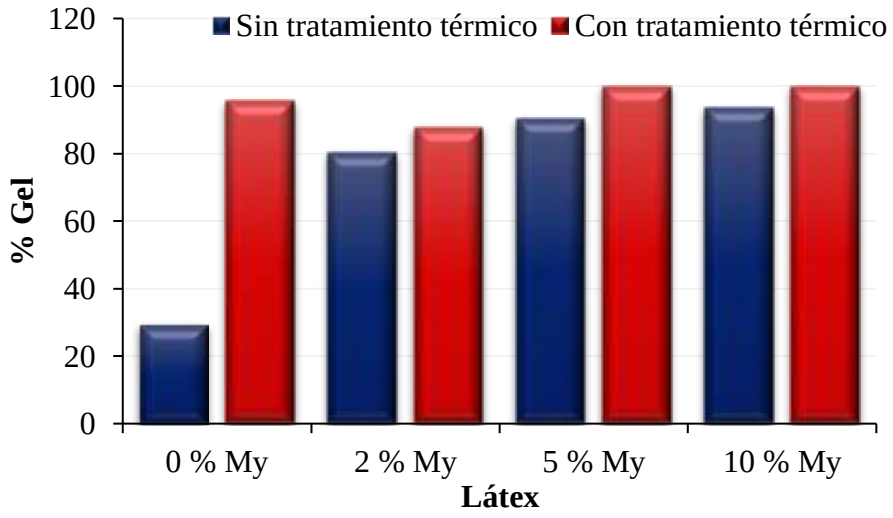


Figura 7.36 Porcentaje de gel presente en películas con diferente contenido de mirceno.

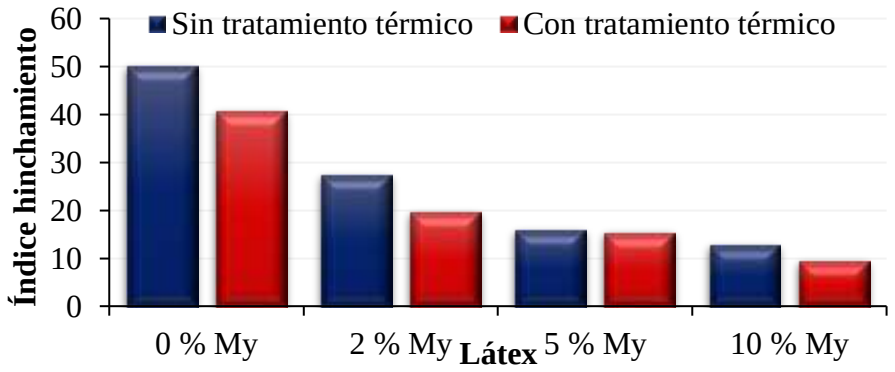


Figura 7.37 Índice de hinchamiento con THF de películas con diferente contenido de mirceno.

7.9.1 Pegajosidad.

La pegajosidad (tack) es la capacidad del adhesivo para desarrollar interacciones con un sustrato bajo una ligera presión durante un corto tiempo de contacto; durante el cual el adhesivo desarrolla una resistencia para ser separado por el sustrato. La distribución de pesos moleculares tiene un gran efecto sobre esta propiedad, la presencia de cadenas de bajo peso molecular favorece la humectación del sustrato con la película de adhesivo, por lo cual se adhiere más rápidamente, sin embargo, es necesario que existan cadenas de alto peso molecular para lograr despegar el adhesivo del sustrato sin dejar residuos[10]. El método utilizado para determinar pegajosidad de las películas obtenidas por vaciado es la descrita en la norma ASTM D2979[55], y los resultados son mostrados en la Figura 7.38.

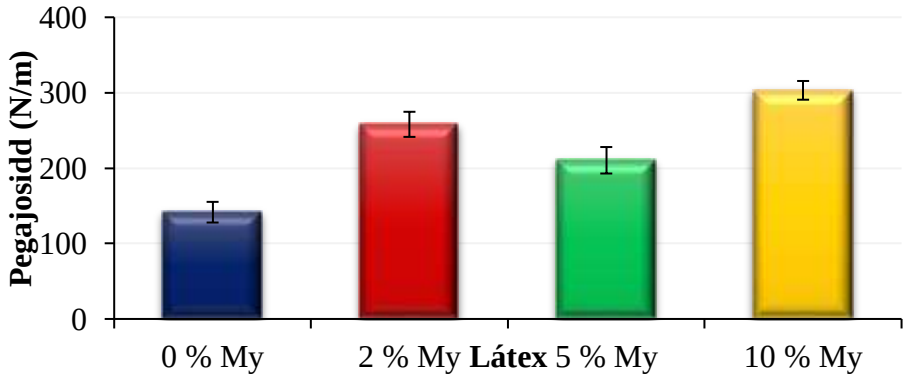


Figura 7.38 Efecto del contenido de mirceno sobre el pegajosidad evaluado por el método de punta.

Tal como se esperaba, la pegajosidad de las películas incrementó con el contenido de mirceno. Para el caso de las películas con 2 y 5 % la tendencia parece ser inversa, sin

embargo, esto podría atribuirse a un error experimental de la prueba cuando se midió la propiedad de pegajosidad.

7.9.2 Fuerza adhesiva (peel strength).

La evaluación de la fuerza adhesiva se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM D3330 a un ángulo de 90°. En esta prueba se mide la resistencia al desprendimiento de una cinta adhesiva unido a un sustrato, al ángulo de prueba determinado. En este caso, solo pudieron ser evaluados los látex con los que fue posible formar una película sobre el respaldo de PET. Los resultados se presentan en la Figura 7.39, donde puede observarse que el incremento de la concentración de My ocasionó una disminución en la fuerza de adhesión. Este comportamiento se explica por el incremento en el contenido de gel, ya que disminuye la cantidad de cadenas poliméricas libres que son las que tienen una mayor movilidad para adherirse al sustrato.

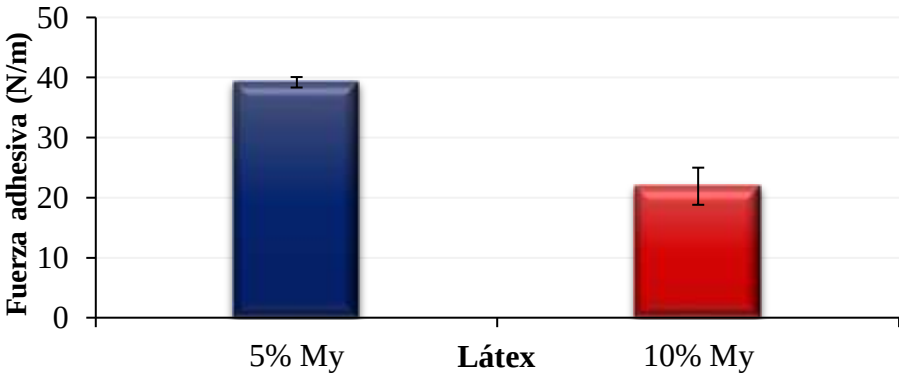


Figura 7.39 Efecto del contenido de mirceno sobre la fuerza adhesiva.

7.9.3 Fuerza cohesiva (shear strength).

Con respecto a la fuerza cohesiva se analizaron películas de acuerdo a la norma ASTM D3654[32]. En la Figura 7.40 se muestra los resultados obtenidos. Se ha reportado que la fuerza cohesiva es directamente proporcional al grado de entrecruzamiento de la película de adhesivo. Sin embargo, existe un punto donde el grado de entrecruzamiento pueda afectar también la fuerza de adhesión y en este caso, las películas caen bajo el efecto de la carga porque no tienen suficiente fuerza adhesiva. Desafortunadamente, no fue posible evaluar las películas con 0 y 2 % de mirceno, ya que no se logró formar películas con estos látices de

manera uniforme, donde podría haberse comprobado el efecto del grado de entrecruzamiento sobre el desarrollo de la fuerza cohesiva.

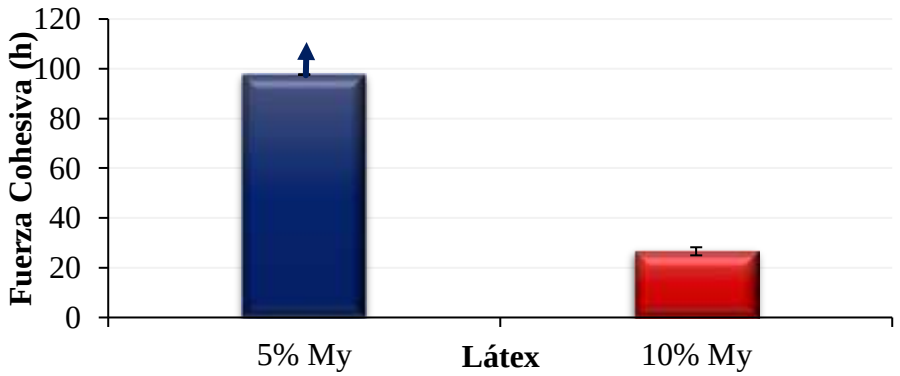


Figura 7.40 Efecto del contenido de mirceno sobre la fuerza cohesiva para películas hechas con rodillo.

7.9.4 Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades adhesivas

Como un estudio adicional, las películas se sometieron a un tratamiento térmico, de 30 min a 120 °C, y se evaluaron sus propiedades de adhesión. Los resultados comparativos para la pegajosidad y la fuerza adhesiva se muestran en la Figura 7.41.

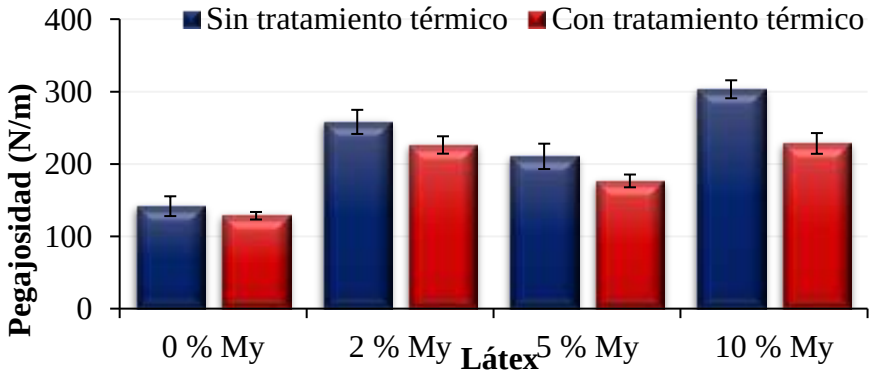


Figura 7.41 Efecto del tratamiento térmico sobre la pegajosidad.

Como era de esperarse la pegajosidad disminuyó porque incrementó el contenido de gel y el grado de entrecruzamiento del mismo. Puede notarse que el efecto fue mayor al tener mayor contenido de mirceno. De acuerdo con lo reportado en la literatura, la pegajosidad de un PSA depende en gran medida de la movilidad de las cadenas poliméricas y de su capacidad para humectar rápidamente el sustrato.

8 Conclusiones

- Para la homopolimerización de mirceno, se determinó un valor para la E_{ap} de 54 kJ/mol y para k_{ap} se determinaron valores de $2.09x10^{-3}s^{-1}$, $6.07x10^{-3}s^{-1}$ y $11.64x10^{-3}s^{-1}$ a 50, 70 y 90ºC, respectivamente.
- En la determinación de relaciones de reactividad se encontró que el My tiene una mayor reactividad con respecto al BA y MMA, por lo que durante la reacción de polimerización tendría la preferencia para adicionarse a la cadena de polímero en crecimiento.
- El peso molecular de los copolímeros BA-My y MMA-My, obtenidos mediante polimerización en masa, mostró una distribución bimodal a medida que se incrementó la concentración de mirceno en la mezcla de monómeros. Esto es indicativo de la presencia de al menos dos mecanismos de terminación de las cadenas poliméricas.
- Debido a que el mirceno tiene preferencia para adicionarse a las cadenas en crecimiento y, al tener un valor de k_{pa} que puede considerarse bajo para una copolimerización por radicales libres, actúa como un retardante en la copolimerización en emulsión con el BA y el MMA.
- Fue posible la preparación de látex de terpolímeros de BA-MMA y diferentes contenidos de My (2, 5 y 10 % en peso). Los látex fueron relativamente estables durante la polimerización, ya que siempre que se agregó mirceno se observó la presencia de coágulos.
- Se determinó que películas preparadas a partir de látex con diferentes contenidos de mirceno tenían un contenido de gel en dependencia directa con la concentración de este monómero.
- Se determinó que el grado de entrecruzamiento de los geles obtenidos de películas con diferentes contenidos de mirceno mostraba una dependencia inversa con la concentración de este monómero.
- Los látex obtenidos fueron evaluados como adhesivos sensibles a la presión y se determinó el efecto del mirceno sobre las propiedades de pegajosidad, fuerza adhesiva y fuerza cohesiva de las películas poliméricas. La presencia del My ocasionó

el entrecruzamiento de las películas con el consecuente incremento en su fuerza cohesiva.

- Las películas preparadas con látex de terpolímeros de BA-MMA-My mostraron las propiedades adhesivas de un PSA con aplicación en películas protectoras. Estas películas tienen una baja pegajosidad, pero muestran buena adherencia y una gran fuerza de cohesión, lo cual evitaría que dejaran residuos de adhesivo sobre el sustrato al ser despegadas.

9 Trabajo futuro

El trabajo realizado en este proyecto de tesis representa uno de los primeros estudios exhaustivos sobre la polimerización de My por radicales libres. No obstante, queda mucho trabajo por hacer en el futuro. Algunos aspectos que se considera son importantes a investigar son los siguientes:

a) Estudios para determinar la constante de trasferencia al My en la polimerización por radicales libres.

b) Estudios de biodegradabilidad de los polímeros que contienen My.

c) Estudios donde se exploren diferentes formas de adición del My para lograr una mejor incorporación en las cadenas poliméricas.

e) Estudios de simulación utilizando programas como PREDICI® o Polyred, donde se utilicen las constantes y relaciones de reactividad determinadas, para encontrar condiciones de operación que permitan la obtención de copolímeros de composición homogénea.

f) Complementar los estudios sobre la evaluación de las propiedades de los látex como PSA´s, que no pudieron realizarse en esta ocasión por los problemas de incompatibilidad de los látex con el respaldo.

10 Referencias.

1. Anastas P, Eghbali N. Green chemistry: Principles and practice. *Chem Soc Rev*. 2010;39(1):301-312. doi:10.1039/b918763b
2. Dubé MA, Salehpour S. Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology. *Macromol React Eng*. 2014;8(1):7-28. doi:10.1002/mren.201300103
3. Zhang Y, Dubé MA. Green Emulsion Polymerization Technology. In: *Romanian Reports of Physics*. Vol 54. ; 2017:349-359. doi:10.1007/12_2017_8
4. Behr A, Johnen L. Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: A critical review. *ChemSusChem*. 2009;2(12):1072-1095. doi:10.1002/cssc.200900186
5. Trumbo DL. Free radical copolymerization behavior of myrcene. *Polym Bull*. 1993;31(6):629-636. doi:10.1007/BF00300120
6. Johanson AJ, McKennon FL, Goldblatt LA. Emulsion Polymerization of Myrcene. *Ind Eng Chem*. 1948;40(3):500-502. doi:10.1021/ie50459a033
7. Sarkar P, Bhowmick AK. Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: Polymyrcene. *RSC Adv*. 2014;4:61343-61354. doi:10.1039/C4RA09475A
8. Sarkar P, Bhowmick AK. Terpene Based Sustainable Elastomer for Low Rolling Resistance and Improved Wet Grip Application: Synthesis, Characterization and Properties of Poly(styrene-co-myrcene). *ACS Sustain Chem Eng*. 2016;4(10):5462-5474. doi:10.1021/acssuschemeng.6b01038
9. Sarkar P, Bhowmick AK. Green Approach toward Sustainable Polymer: Synthesis and Characterization of Poly(myrcene- co -dibutyl itaconate). *ACS Sustain Chem Eng*. 2016:acssuschemeng.5b01591. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01591
10. Williams C, Hillmyer M. Polymers from Renewable Resources: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews. *Polym Rev*. 2008;48(1):1-10. doi:10.1080/15583720701834133
11. Bahramian B, Fathi A, Dehghani F. A renewable and compostable polymer for reducing consumption of non-degradable plastics. *Polym Degrad Stab*. 2016;133:174-181. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.08.014
12. Han Y, Yuan L, Li G, et al. Renewable polymers from lignin via copper-free thermal click chemistry. *Polym (United Kingdom)*. 2016;83:92-100. doi:10.1016/j.polymer.2015.12.010
13. Isola C, Sieverding HL, Raghunathan R, et al. Life cycle assessment of photodegradable polymeric material derived from renewable bioresources. *J Clean Prod*. 2017;142:2935-2944. doi:10.1016/j.jclepro.2016.10.177
14. Valverde C, Lligadas G, Ronda JC, Galià M, Cádiz V. Hydroxyl functionalized renewable polyesters derived from 10-undecenoic acid : Polymer structure and post-polymerization modi fi cation. *Eur Polym J*. 2018;105(April):68-78. doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.05.026
15. Gandini A, Lacerda TM. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Prog Polym Sci*. 2015;48:1-39. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002
16. Wilbon PA, Chu F, Tang C. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromol Rapid Commun*. 2013;34(1):8-37. doi:10.1002/marc.201200513
17. Yang X, Li S, Xia J, Song J, Huang K, Li M. Renewable myrcene-based UV-curable monomer and its copolymers with acrylated epoxidized soybean oil: Design, preparation, and characterization. *BioResources*. 2015;10(2):2130-2142.
18. Zhao J, Schlaad H. Synthesis of Terpene-Based Polymers. In: Schlaad H, ed. *Bio-Synthetic Polymer Conjugates*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2013:151-190. doi:10.1007/12_2012_166
19. Cawse JL, Stanford JL, Still RH. Polymers from renewable sources: 5. Myrcene-based polyols as rubber-toughening agents in glassy polyurethanes. *Polymer (Guildf)*.

1987;28(3):368-374. doi:10.1016/0032-3861(87)90187-X
20. Petrie EM. *Handbook of Adhesives and Sealants*. I. New York: McGraw-Hill; 2000.
21. Askeland DR, Fulay PP, Wright WJ. *Ciencia e Ingeniería de Materiales*.; 2011.
22. Pizzi A, Mittal K. *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*.; 2003. doi:10.1201/9780203912225
23. Ebnesajjad S, Landrock AH. *Adhesives Technology Handbook*. Vol XXXIII.; 2008. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
24. Fonseca GE, McKenna TF, Dubé M a. Miniemulsion vs. conventional emulsion polymerization for pressure-sensitive adhesives production. *Chem Eng Sci*. 2010;65(9):2797-2810. doi:10.1016/j.ces.2010.01.017
25. Jovanović R, Dubé MA. Emulsion-Based Pressure-Sensitive Adhesives: A Review. *J Macromol Sci - Polym Rev*. 2004;44(1):1-51. doi:10.1081/MC-120027933
26. ASTM D907. Standard Terminology of Adhesives. *Am Soc Test Mater*. 2011:1-12. doi:10.1520/D0907-12A.2
27. International A, indexed by mero files. Standard Test Method for Tack of Pressure-Sensitive Adhesives by Rolling Ball 1. 1999;94(Reapproved):3121-3194. doi:10.1520/D3121-06.2
28. Pressure Sensitive Tape Council. PSTC-6 Tack Rolling Ball. *Press Sensitive Tape Counc*. 2007:5-6.
29. ASTM-D6195. Standard Test Methods for Loop Tack. 2003;15:1-5. doi:10.1520/D6195-03R11.2
30. Sowa D, Czech Z, Byczyński Ł. Peel adhesion of acrylic pressure-sensitive adhesives on selected substrates versus their surface energies. *Int J Adhes Adhes*. 2014;49:38-43. doi:10.1016/j.ijadhadh.2013.12.013
31. Astm. ASTM D3330 - Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape. *Annu B ASTM Stand*. 2010;04(Reapproved):4-9. doi:10.1520/D3330
32. 3654 A. Standard Test Methods for Shear Adhesion of Pressure-Sensitive Tapes. *Am Sociaty Test Mater*. 2002;01(2200):3-8. doi:10.1520/D3654
33. Sun S, Li M, Liu A. A review on mechanical properties of pressure sensitive adhesives. *Int J Adhes Adhes*. 2013;41:98-106. doi:10.1016/j.ijadhadh.2012.10.011
34. Odian G. *Principles of Polymerization*. Vol 58.; 2004. doi:10.1002/047147875X.ch3
35. Billmeyer W. *Ciencia de Los Polímeros*.; 2004.
36. Chern CS. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Prog Polym Sci*. 2006;31(5):443-486. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001
37. Jašo V, Stoiljković D, Radičević R, Bera O. Kinetic modeling of bulk free-radical polymerization of methyl methacrylate. *Polym J*. 2013;45(6):631-636. doi:10.1038/pj.2013.6
38. Mayo FR, Lewis FM. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *J Am Chem Soc*. 1944;66(9):1594-1601. doi:10.1021/ja01237a052
39. Hagiopol C. *Copolymerization: Toward a Systematic Approach*.; 1999. doi:1010079781461541837
40. Dube M, Sanayei RA, Penlidis A, O'Driscoll KF, Reilly PM. A microcomputer program for estimation of copolymerization reactivity ratios. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 1991;29(5):703-708. doi:10.1002/pola.1991.080290512
41. Fineman M, Ross SD. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization. *J Polym Sci*. 1950;5(2):259-262. doi:10.1002/pol.1950.120050210
42. Kelen T, Tüdos F. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method. *J Macromol Sci Part A - Chem*. 1975;9(1):1-27. doi:10.1080/00222337508068644
43. Dubé MA, Penlidis A. A systematic approach to the study of multicomponent polymerization kinetics-the butyl acrylate/methyl methacrylate/vinyl acetate example: 1.

Bulk copolymerization. *Polymer (Guildf)*. 1995;36(3):587-598. doi:10.1016/0032-3861(95)91568-R

44. Nelder JA, Mead R. A Simplex Method for Function Minimization. *Comput J*. 1965;7(4):308-313. doi:10.1093/comjnl/7.4.308
45. Thickett SC, Gilbert RG. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer (Guildf)*. 2007;48(24):6965-6991. doi:10.1016/j.polymer.2007.09.031
46. Saldívar E, Vivaldo-lima E. *HANDBOOK OF POLYMER SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND PROCESSING*. Wiley; 2013.
47. Harkins D. A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization1. 1946;69.
48. Van Doremaele GHJ, Schoonbrood H a S, Kurja J, German a. L. Copolymer composition control by means of semicontinuous emulsion copolymerization. *J Appl Polym Sci*. 1992;45(6):957-966. doi:10.1002/app.1992.070450603
49. Mallegol J, Dupont O, Keddie J. Morphology and elasticity of waterborne acrylic pressure-sensitive adhesives investigated, with atomic force microscopy. 2003;17:243-259. doi:10.1163/156856103762302023
50. Chapra SC, Canale RP. *Métodos Numéricos Para Ingenieros*.; 2006.
51. Ren S, Trevino E, Dubé MA. Copolymerization of Limonene with n-Butyl Acrylate. *Macromol React Eng*. 2015;9(4):339-349. doi:10.1002/mren.201400068
52. Ren S, Zhang L, Dubé MA. Free-radical terpolymerization of n-butyl acrylate/butyl methacrylate/ d -limonene. *J Appl Polym Sci*. 2015;132(47):1-8. doi:10.1002/app.42821
53. Scott A, Riahinezhad M, Penlidis A. Optimal Design for Reactivity Ratio Estimation: A Comparison of Techniques for AMPS/Acrylamide and AMPS/Acrylic Acid Copolymerizations. *Processes*. 2015;3(4):749-768. doi:10.3390/pr3040749
54. Temperaturas de transición de vidrio. http://polymerdatabase.com/polymer physics/Polymer Tg.html. Accessed October 3, 2018.
55. Astm D2979. Standard test method for pressure-sensitive tack of adhesives using an inverted probe machine. 2001;01(Reapproved 2009):1-3. doi:10.1520/D2979-01R09.2