

300618

RECIBO DE
ACREDITACION
AL
17



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS
INCORPORADO A LA U N A M

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS
DE ACRILATO DE METILO - ACRILATO
DE ETILO EN EMULSION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

CESAR LEON CACHO

ASESOR DE TESIS:

ADOLFO CBAYA VALDIVIA

MEXICO, D. F.,

1995



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Mi agradecimiento al Instituto de Física y al Instituto de Investigación de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme llevar a cabo en sus instalaciones el desarrollo de esta Tesis.

Mi agradecimiento y reconocimiento muy especial al

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

por su amistad, gran ayuda y dirección para la planeación y desarrollo de esta Tesis.

Al I. Q. Adolfo Obaya Valdivia por su ayuda incondicional, su gran apoyo y confianza.

A la **M. en C. Alicia del Real López** por su amistad y sobre todo por su ayuda en el manejo del equipo de Dispersión de Luz y del Microscopio Electrónico de Transmisión.

A la **Dra. Margarita García Garduño** por su amistad y su gran ayuda en el manejo del Microscopio Electrónico de Transmisión.

A la **Dra. María Antonieta Mondragón Sosa** por su ayuda en los estudios de Espectroscopía de Infrarrojo y Raman.

A la **Dra. Carmen Vázquez Ramos** por las facilidades y su gran ayuda en los estudios de Calorimetría Diferencial de Barrido.

Al **M. en C. Alfredo Maciel** por su valiosa colaboración en el manejo de la máquina Ingstrom para pruebas mecánicas y en la interpretación de resultados.

A Dios,

por permitirme lograr una de las metas más importantes de mi vida, por su infinito amor y misericordia.

A mis Padres :

María Elena Cacho de León

Carmelo León Gutiérrez

por su continuo apoyo incondicional a lo largo de mi vida, por su confianza y dedicación a mi formación, por sus palabras, y sobre todo por haber inculcado la armonía, el deseo de superación y la perseverancia.

A mis Hermanos Edgar, Abel e Ivonne.

A la memoria de mi abuelita Emelia Ramos,
con quien hubiera querido compartir esta etapa de mi vida.

A mi abuelita Elvira Gutiérrez.

A todos mis tíos y primos,
en especial a mi tío Marciano Pozos, por su ayuda, apoyo y comprensión.

A Mónica.

A todos los que me han dado su amistad y me han impulsado a realizar esta meta .

INDICE

1. INTRODUCCION.	1
2. OBJETIVOS.	3
3. FUNDAMENTOS TEORICOS.	4
3.1 Polimerización por radicales libres.	4
3.1.1 Medios en que se realiza.	4
3.1.2 Radicales libres.	5
3.1.3 Mecanismo de la polimerización por radicales.	7
3.1.3.1 Reacción de iniciación.	7
3.1.3.2 Reacción de propagación.	8
3.1.3.3 Reacciones de terminación.	9
3.1.3.4 Reacciones de transferencia.	9
3.1.3.5 Reacciones de inhibición y de retraso.	11
3.1.4 Cinética de la polimerización por radicales.	12
3.1.5 Cinética de la copolimerización por radicales.	13
3.2 Polimeros en Dispersión.	16
3.2.1 Generalidades.	16
3.2.2 Componentes de una dispersión.	16
3.2.2.1 Agua.	16
3.2.2.2 Monómeros.	17
3.2.2.3 Surfactantes.	20
3.2.2.4 Iniciadores.	25
3.2.2.5 Coloides protectores.	26
3.2.2.6 Reguladores de pH (electrolitos).	27
3.2.2.7 Modificadores de cadena.	27

3.2.2.6 Retardantes y antiespumantes.	29
3.2.3 Mecanismo de la polimerización en emulsión.	30
3.2.3.1 Teoría de Smith - Ewarth. Nucleación micelar.	32
3.2.3.2 Teoría de Fitch. Nucleación homogénea.	36
3.2.3.3 Teoría de Napper - Gilbert. Nucleación coagulativa.	38
4. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.	42
4.1 Polinomios Ortogonales.	42
4.2 Formulación de los copolímeros en emulsión.	45
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	46
5.1 Proceso de polimerización.	46
5.2 Caracterización Físicoquímica.	48
5.2.1 Determinación de pH.	48
5.2.2 Determinación del contenido de sólidos.	49
5.2.3 Determinación de la viscosidad.	50
5.2.4 Determinación de la densidad.	51
5.2.5 Determinación del contenido de monómero residual por destilación azeotrópica.	52
5.2.6 Determinación de la turbidez por dispersión de luz visible.	55
5.2.7 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (FTIR).	56
5.2.8 Caracterización por espectroscopía Raman.	59
5.2.9 Determinación del diámetro y número promedio de partículas por Dispersión de luz.	62
5.2.10 Determinación del peso molecular por Viscosidad intrínseca.	64
5.2.11 Determinación de la temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido (DSC).	68
5.2.12 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	70
5.2.13 Pruebas mecánicas para películas de polímeros en Dispersión.	72

6. RESULTADOS.	82
6.1 Resultados de los Análisis de pH, Contenido de Sólidos y Viscosidad.	82
6.2 Resultados de los Análisis de Contenido de Monómero Residual y Turbidez.	83
6.3 Espectros de Infrarrojo.	83
6.4 Espectros Raman.	93
6.5 Diámetro y Número Promedio de Partículas.	96
6.6 Peso Molecular por Viscosidad Intrínseca.	103
6.7 Temperatura de Transición Vitrea por DSC.	108
6.8 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	113
6.9 Pruebas Mecánicas de Tensión.	127
7. CONCLUSIONES.	145
8. BIBLIOGRAFIA.	147

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

TABLAS

Tabla 1. Propiedades Físicas de los Acrilatos de Metilo y Etilo.	39
Tabla 2. Propiedades Comparativas de algunos Esteres Acrílicos.	40
Tabla 3. Especificaciones de los Acrilatos de Metilo y Etilo.	40
Tabla 4. Especificaciones del Alquil Aril Sulfatado y Etoxilado.	41
Tabla 5. Especificaciones del Persulfato de Amonio.	41
Tabla 6. Ejemplo de Tabla de Análisis de Varianza (ANOVA).	43
Tabla 7. Coeficientes de Polinomios Ortogonales.	44
Tabla 8. Composición de los Copolímeros en Emulsión.	45
Tabla 9. Factores de Viscosidad en RVT.	51
Tabla 10. Peso de la muestra para la Determinación del Monómero Residual.	53
Tabla 11. Relación entre Peso Molecular y Viscosidad.	66
Tabla 12. Resultados de pH, Contenido de Sólidos y Viscosidad.	82
Tabla 13. Resultados de Contenido de Monómero Residual y % Transmittancia (Turbidez).	83
Tabla 14. Interpretación de Espectros para las Figuras 11 y 13.	90
Tabla 15. Condiciones del FTIR para los Análisis.	91
Tabla 16. Resultados del FTIR para Análisis Cuantitativo.	91
Tabla 17. Resultados del Diámetro y Número Promedio de Partículas.	96
Tabla 18. Resultados Promedio de los Tiempos de Calda.	103
Tabla 19. Resultados Promedio de los Tiempos de Calda Corregidos.	103
Tabla 20. Resultados de las Viscosidades Reducidas.	107
Tabla 21. Cálculo de las Viscosidades Intrínsecas.	107
Tabla 22. Resultados de los Pesos Moleculares por Viscosidad Intrínseca.	108
Tabla 23. Temperatura de Transición Vítrea por DSC.	108
Tabla 24. Resultados de los Diámetros Promedio de Partícula por TEM	127
Tabla 25. Resultados de las Pruebas de Tensión.	134

FIGURAS

Figura 1. Tipos de Micelas.	22
Figura 2. Coloides Protectores.	28
Figura 3. Etapas de una Polimerización en Emulsión.	31
Figura 4. Curva de Conversión.	35
Figura 5. Equipo para la Síntesis de Copolímeros.	47
Figura 6. Destilación Azeotrópica para la Determinación de Monómero Residual.	54
Figura 7. Espectros de IR de Acrilato de Metilo y Etilo.	58
Figura 8. Espectros Raman de Acrilato de Metilo.	61
Figura 9. Diagrama de la Formación de Película.	74
Figura 10. Elemento de Maxwell.	78
Figura 11. Espectros de Infrarrojo.	84
Figura 12. Gráfica de Absorbancia contra Concentración para Análisis Cuantitativo por FTIR.	92
Figura 13. Espectros Raman.	93
Figura 14. Diámetro Promedio por Dispersión de Luz.	97
Figura 15. Cálculo de la Viscosidad Intrínseca.	104
Figura 16. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	109
Figura 17. Correlación entre la Composición y la Tg.	112
Figura 18. Micrografías por TEM.	114
Figura 19. Gráficas de las Pruebas de Tensión.	128
Figura 20. Gráficas de Correlación para los Valores Promedio de la Tabla 25.	136

1. INTRODUCCION.

El inicio del estudio de la polimerización en emulsión comienza aproximadamente en el año de 1909, teniendo su origen en la necesidad de producir el caucho o látex sintéticamente. A partir de entonces se abrió un nuevo campo de investigación que permitió el desarrollo de diferentes tipos de emulsiones, siendo las primeras las emulsiones estireno - butadieno (SBR), y posteriormente vinílicas y acrílicas (6,17,39,61).

Las emulsiones SBR y vinílicas han tenido gran importancia comercial por su amplio campo de aplicación que cubre a industrias como la hulera, papelera, textil y pinturas; mientras que la comercialización de las acrílicas tomó mayor tiempo debido a que sus aplicaciones iniciales eran reducidas y a un alto costo, aunque compensándose este último, con la buena calidad del producto en su aplicación.

Las resinas acrílicas para recubrimientos fueron producidas por primera vez en 1930. El uso de las resinas acrílicas permaneció limitado hasta 1953 cuando fueron diseñados los primeros polímeros en emulsión para aplicarlos en el área de pinturas (29). Una de las propiedades más importantes de los polímeros acrílicos que les da ventajas sobre otros materiales es la durabilidad en exteriores.

A partir de los años sesentas los polímeros acrílicos han ganado terreno en aplicaciones industriales y en aplicaciones domésticas. Desde entonces, y con la disponibilidad de mayor variedad de monómeros acrílicos, han sido empleadas en recubrimientos, acabados y enlazantes para piel, textiles y papel; para recubrimientos interiores y exteriores domésticos e industriales, como son pinturas e impermeabilizantes. También son usadas en adhesivos, elastómeros y ceras para pisos, así como en otros campos de aplicación(39,61).

La síntesis de polímeros multicomponentes ha adquirido gran importancia industrial, debido a que se requieren cada vez más materiales poliméricos con propiedades destinadas a usos específicos y a bajo costo.

Las propiedades físicas y químicas de un polímero multicomponente están determinadas principalmente por la naturaleza de los monómeros, la distribución de los pesos moleculares, la composición y arreglo de las unidades monoméricas a lo largo de la cadena, que dependen del proceso utilizado para la polimerización (6,17,39,61).

En la síntesis del copolímero en emulsión: Acrilato de Metilo (MA) - Acrilato de Etilo (EA) hay que tomar en cuenta varios parámetros, entre ellos la diferencia de reactividades de los monómeros, su punto de ebullición y su solubilidad en agua, aunque por ser monómeros acrílicos y de estructura muy similar, ambos son polares y tienen solubilidad en agua relativamente alta (MA = 54.8 g/l) (EA = 15.0 g/l). Estos tienden a polimerizarse en la fase acuosa en vez de hacerlo por el mecanismo micelar.

A nivel industrial los polímeros homogéneos se obtienen por procesos en semicontinuo o semibatch en el cual el sistema tiene un comportamiento homogéneo, esto es que conforme aumenta la conversión, la composición de los monómeros permanece constante (61).

La homogeneidad del copolímero se ve reflejada en sus propiedades finales, un material homogéneo presenta mejores propiedades que un material heterogéneo en composición.

Los polímeros acrílicos termoplásticos son generalmente considerados inertes, poseen buena resistencia a la hidrólisis y a la degradación con luz ultravioleta, lo que es muy importante y es la clave para la durabilidad en exteriores. Algunas propiedades importantes son las siguientes: apariencia transparente, baja reactividad con pigmentos, compatibilidad con otros formadores de películas, compatibilidad con aditivos plastificantes, resistencia química y resistencia al agua.

La importancia de las propiedades mecánicas de los copolímeros radica en que las aplicaciones de dichos materiales se fundamentan en su comportamiento, y a su vez éste depende de factores estructurales. Por lo anterior es de gran interés práctico describir el comportamiento mecánico así como la estructura interna de los copolímeros de Acrilato de Metilo - Acrilato de Etilo en emulsión sintetizados (16,22,43,48).

Esta Tesis se divide en tres partes : la primera consiste en la síntesis del copolímero, el proceso utilizado es el semicontinuo o semibatch con una "semilla" al comienzo para inicializar la reacción y posteriormente comenzar las dosificaciones. En el diseño del experimento se contempló no variar el proceso ya definido para no manejar variables de más que pudieran falsear los resultados obtenidos, así las variables a analizar fueron únicamente el cambio en la relación de acrilato de metilo - acrilato de etilo, dejando sin variación una serie de variables que influyen como se verá posteriormente, en la microestructura y propiedades mecánicas de los copolímeros, como son el contenido final de sólidos, viscosidad de la emulsión, conversión final alta, cantidad de emulsificante, cantidad de catalizador, etc.

La segunda parte consiste en la caracterización de los copolímeros obtenidos en las síntesis anteriores mediante las siguientes técnicas: Microscopía electrónica de transmisión (TEM) para microestructura, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para temperatura de transición vítrea, Dispersión de luz para distribución de tamaño de partícula, Viscosidad intrínseca de soluciones de polímeros para Peso Molecular y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) para la composición; Espectroscopía Raman como complemento de las técnicas anteriores. Así como técnicas fisicoquímicas para conocer el contenido de sólidos, pH, Viscosidad, y monómero residual de los productos sintetizados.

La tercera parte consiste en formar las películas de látex con los copolímeros sintetizados y aplicar a éstas las pruebas mecánicas de Tensión. Esta prueba es una guía para conocer el comportamiento del polímero en una aplicación determinada.

2. OBJETIVOS.

2.1 OBJETIVO GENERAL.

Estudiar los copolímeros acrilato de metilo - acrilato de etilo mediante polimerización en emulsión.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

- 2.2.1 Sintetizar un copolímero homogéneo de acrilato de metilo - acrilato de etilo mediante polimerización en emulsión por el proceso semicontinuo para lograr conversiones altas y contenido de sólidos altos.
- 2.2.2 Estudiar copolímeros de acrilato de metilo - acrilato de etilo, variando la relación entre ellos mediante un diseño experimental definido.
- 2.2.3 Evaluar la microestructura, temperatura de transición vítrea y propiedades mecánicas de las películas de los polímeros sintetizados.
- 2.2.4 Fundamentar las relaciones composición - microestructura - Propiedades mecánicas de los copolímeros estudiados.

3. FUNDAMENTOS TEORICOS.

3.1 POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES.

3.1.1 Medios en que se realiza.

Técnicamente las reacciones de polimerización pueden efectuarse de diferentes formas, según la naturaleza del monómero y la utilización que se vaya a hacer del polímero (7,31,41,47).

Los medios en que se pueden realizar las polimerizaciones son los siguientes (6,7,31,61):

Polimerización en masa.

Al monómero líquido se le adiciona un iniciador conveniente, en ausencia de disolvente, polimerizándose por medio de calentamiento, el medio reaccionante se hace cada vez más viscoso y puede solidificarse (caso del acetato de vinilo). Si a partir de cierto grado de polimerización, el polímero es insoluble en el monómero (caso del acrilonitrilo), se precipita.

Este procedimiento proporciona polímeros muy puros, pero bastante polidispersos, ya que la masa al hacerse más viscosa dificulta la agitación y la transferencia de calor a todo el sistema. Además, las reacciones de polimerización, al ser exotérmicas, producen aceleraciones que a veces toman carácter explosivo. Sin embargo, el método se emplea para obtener directamente el polímero con la forma de un molde (polimetacrilato de metilo). Con los monómeros de bajo punto de ebullición (cloruro de vinilo), la polimerización en masa se realiza en algunos casos bajo presión, como en el caso del etileno que se lleva por encima de su temperatura crítica (polietileno en alta presión preparado a 150 - 250 °C, bajo 1000 a 1500 atmósferas) siendo una polimerización en masa. (6,7,61).

Polimerización en solución.

El monómero se solubiliza en un disolvente adecuado, se agrega el iniciador y se realiza la polimerización, esto permite realizar una reacción más regular. El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. En este último caso, la polimerización en solución da polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de los grados de polimerización.

Este método requiere cantidades importantes de disolvente, para limitar la viscosidad del medio, por lo que debe ser separado del polímero y recuperado para evitar un alto costo de fabricación. Y tiene la ventaja de que se limita la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente, y con disolventes de punto de ebullición bajo, se obtienen polímeros de pesos moleculares muy elevados en el caso de polimerización muy exotérmica. Este tipo de polimerización se emplea sobre todo cuando el polímero final va a aplicarse en forma disuelta, como en el caso de adhesivos y barnices. (6,7,61)

Polimerización en emulsión.

Presenta la gran ventaja de sustituir por agua los disolventes utilizados como medio de dispersión. Los monómeros al ser generalmente insolubles en agua, se emulsionan con agentes emulsificantes frecuentemente en presencia de coloides protectores, reguladores de pH, y de un iniciador soluble en el medio acuoso.

El resultado de la polimerización es un látex, dispersión acuosa del polímero, que se puede emplear directamente para ciertas aplicaciones. Es posible, igualmente, evaporar este látex y obtener el polímero sólido, frecuentemente en forma pulverulenta. La polimerización en emulsión ha tenido un gran desarrollo técnico, sobre todo para la preparación de ciertos elastómeros (copolímeros butadieno-estireno). Sin embargo, tiene el inconveniente de dar polímeros difíciles de separar de las impurezas, correspondientes a los productos que facilitan la emulsión, que se añaden inicialmente en cantidades bastante importantes en el medio reaccionante y que forman capas absorbidas sobre los granos de gran superficie específica. (6,7,16,22,31,39,48,61).

Polimerización en suspensión.

El monómero se dispersa en un medio acuoso, en gotitas relativamente gruesas (del orden de milímetros), utilizándose como únicos agentes accesorios, un estabilizador (gelatina, almidón, derivados celulósicos, alcohol polivinílico, sales minerales, etc.), que impide la coalescencia de las gotitas y un agente tensoactivo que regula su tamaño. Al contrario de la polimerización en emulsión, el iniciador debe ser soluble en las gotas del monómero. Se utilizan principalmente peróxidos orgánicos y la polimerización no difiere de una polimerización en masa, pero la dispersión en la fase acuosa facilita la eliminación del calor desprendido. En el curso de la polimerización, la dimensión de las gotitas iniciales del monómero no cambia. La viscosidad de las gotitas crece hasta que se hacen sólidas, más o menos elásticas. El polímero se presenta finalmente en forma de perlas fáciles de lavar y que retienen pocas impurezas debido a su pequeña superficie específica, es necesario eliminar perfectamente el agente tensoactivo por medio de un electrolito fuerte. (6,7,61).

3.1.2 Radicales libres.

Una polimerización por radicales libres es una reacción que como su nombre lo indica, se inicia por radicales libres. Es una reacción en cadena. Los monómeros utilizados tienen todos un doble enlace (o varios) $C = C$, en donde los electrones n del doble enlace de una molécula de monómero se unen a los electrones n del doble enlace de otra molécula de monómero. (6,7,12,47).

Un radical libre es una molécula o una parte de molécula en donde uno o varios átomos tienen electrones de valencia desapareados. No están cargados eléctricamente. La forma como se descomponen algunos compuestos para la formación de radicales es variable, así se tiene (6,7,16,61):

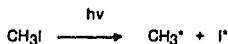
Descomposición térmica.

Es la más frecuente en polimerización industrial por radicales; ciertos compuestos orgánicos se descomponen por acción del calor:



Descomposición fotoquímica.

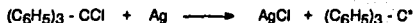
La fotólisis de los metales alquilados y de iodo alquilado puede dar radicales libres. Por ejemplo:



Descarga eléctrica.

Reacción de los metales con halogenuros orgánicos.

Por ejemplo:



Sistema Redox.

Por ejemplo:



Los radicales libres son generalmente poco estables, se combinan muy rápidamente, sin embargo, la estabilidad puede aumentar considerablemente por fenómenos de resonancia. La presencia de un radical libre es indispensable para la iniciación de la polimerización, su estabilidad en el medio reaccionante debe ser suficiente para que cierto número de moléculas de monómero pueda reaccionar. Su desaparición está relacionada con la probabilidad de encuentro con otro radical (6,7,16,61).

3.1.3 Mecanismo de la polimerización por radicales.

Se considera dividido en tres etapas (6,7,16,22,39):

- 1) Reacción de iniciación: En donde se forma un radical libre e inmediatamente se produce la fijación de una primera molécula de monómero.
- 2) Reacción de propagación: El crecimiento de las cadenas se efectúa por fijación sucesiva del monómero sobre los centros activos.
- 3) Reacción de terminación: El crecimiento de los radicales se detiene por combinación de los radicales entre ellos mismos.

A estas tres reacciones se le puede añadir una cuarta reacción importante, la reacción de transferencia, que es de hecho un desplazamiento de radicales (61).

3.1.3.1 Reacción de iniciación.

Se produce generalmente en una de las siguientes formas (6,7,39,61):

a) Térmica o fotoquímica. La acción del calor o de la luz descompone el monómero en dos radicales libres que son capaces de iniciar la polimerización. Por ejemplo, el estireno puede polimerizar por la acción del calor, ya que produce la formación del radical inicial. Esta formación de radicales libres puede ser lenta, por lo que la velocidad de polimerización es baja, aún con temperaturas elevadas.

b) Por medio de un iniciador. Un iniciador de polimerización, es un compuesto capaz de producir radicales libres generalmente por elevación de la temperatura. Su uso garantiza una cantidad dada de radicales libres a una temperatura mucho más baja que por iniciación únicamente térmica. La molécula de iniciador se divide para dar generalmente dos radicales:



La elevación de temperatura proporciona la energía E necesaria para la descomposición del iniciador. La velocidad de descomposición es mayor a medida que la temperatura se eleva, la constante de velocidad de disociación sigue la ley de Arrhénius:

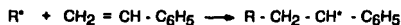
$$K_d = A \cdot \text{EXP}(-E/RT) \quad (1)$$

Cada iniciador está caracterizado por su tiempo de vida media, es decir, el tiempo necesario para que se descomponga la mitad de la cantidad inicial del iniciador.

Adición de una molécula de monómero. Una vez formado, el radical reacciona sobre una molécula de monómero. Es la primera etapa de la reacción en cadena.



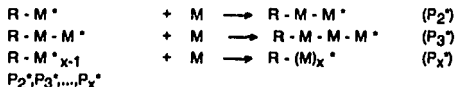
Ejemplo:



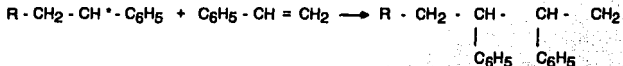
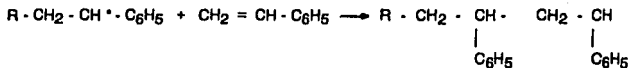
Existen otros tipos de iniciación considerados como especiales: la polimerización por radiación inducida, en la cual el radical libre se produce por la radiación de un rayo gamma; y la polimerización estereoespecífica, en la que se utiliza un tipo específico de emulsificante para el caso de polimerización en emulsión, (alquilarensulfato y lauril sulfato de sodio con cadena C₁₂) y con un catalizador del tipo Ziegler, que son compuestos complejos de halógeno de metales de transición con compuestos organometálicos, el compuesto típico es el trietilaluminio - tricloruro de titanio (39,31,61).

3.1.3.2 Reacción de propagación.

Consiste en la adición de varias moléculas de monómero. Después de la reacción de iniciación se tiene (6,7,16,22,39,61):



Configuraciones. La disimetría de las moléculas de monómero hace que durante la reacción de propagación sea posible obtener configuraciones diferentes. Por ejemplo, para el estireno:



La primera reacción se le llama unión de cabeza - cola, la segunda se le llama unión cabeza - cabeza.

3.1.3.3 Reacciones de terminación.

Son de dos tipos (6,7,16,22,39,61):

a) Terminación por adición. Los electrones impares de dos radicales en crecimiento se combinan de nuevo para formar un enlace covalente:



Dos radicales en crecimiento se unen para formar una sola cadena.

b) Terminación por dismutación. El hidrógeno final de uno de los dos radicales en crecimiento y su electrón libre se fijan sobre el segundo radical. Entonces se obtienen dos cadenas macromoleculares, una terminada por una extremidad saturada y la otra por un doble enlace:



3.1.3.4 Reacciones de transferencia.

Las reacciones de transferencia producen igualmente la destrucción de un radical en crecimiento, pero, al contrario de las reacciones de terminación, ellas dan nacimiento a otro radical, capaz en ciertos casos, de reaccionar con el monómero. Es de hecho una reacción de desplazamiento del radical. Por ejemplo: si $R \cdot$ es un radical en crecimiento.



a) la substancia AB se le denomina agente de transferencia. En la mayoría de los casos el residuo A es un hidrógeno pero se puede encontrar a veces residuos como halógenos o grupos de átomos. Todas las especies presentes dentro de la reacción pueden tener la función de agente de transferencia (monómero, polímero, disolvente, iniciador, etc.). A veces se agregan compuestos especiales llamados "Agentes de transferencia o reguladores de cadena" para disminuir el peso molecular del polímero obtenido (6,7,39,61).

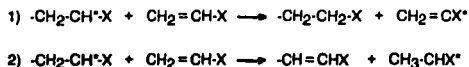
Hay dos tipos de transferencia (6,7,39,43,61):

a) La transferencia normal donde el radical $B \cdot$ tiene la misma reactividad que el radical en crecimiento. En este caso la polimerización continúa normalmente con la misma velocidad. Solamente el peso molecular se modifica.

b) La transferencia anormal donde el radical $B \cdot$ tiene una menor reactividad. En este caso se observa generalmente una disminución de la velocidad de polimerización.

Transferencia con el monómero.

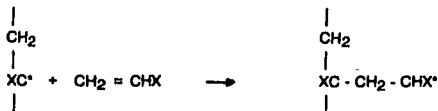
Es muy frecuente e imposible de evitar en la mayoría de los casos.

**Transferencia con el polímero.**

Una cadena macromolecular terminada puede, en ciertos casos, transferir con un radical en crecimiento. (6,7,10,43,61).



Entonces la transferencia puede producirse en una macromolécula que haya perdido su actividad, lo que permite comenzar de nuevo a crecer (a menudo por una ramificación).



Este caso de transferencia es bastante raro.

Transferencia con el disolvente.

Se puede producir en el caso de una polimerización en solución. Por ejemplo, en la polimerización del estireno disuelto en tetracloruro de carbono.

Transferencia con el iniciador.

Caso importante porque produce lo que se llama la descomposición inducida del iniciador. Los radicales producidos por la descomposición térmica del iniciador transfieren sobre el iniciador y propagan así su descomposición.

Son esencialmente los hidroperóxidos:



y después



Transferencia con los agentes de transferencia (modificadores).

Estos compuestos provocan reacciones de transferencia y se agregan para disminuir el peso molecular del polímero.

Son generalmente mercaptanos de cadena alifática larga. El n-dodecilmercaptano y el ter-dodecilmercaptano.



y luego,



3.1.3.5 Reacciones de inhibición y de retraso.

Un agente de inhibición es un compuesto que para e impide la polimerización. Un agente de retraso (retardador) es un compuesto que modera la polimerización (6,7,10,43,61).

Son caracterizados por una reactividad muy fuerte con respecto a los radicales libres lo que hace que se consuman, combinándose con ellos.

a) Reacciones de inhibición.

Los inhibidores son los que tienen la mayor reactividad. Consumen todos los radicales producidos y de hecho desaparecen ellos mismos muy rápidamente.

Esto se traduce en un período sin ninguna polimerización, es el período de inhibición; cuando el inhibidor está totalmente consumido, la reacción arranca con una velocidad normal.

Los inhibidores más empleados son: azufre, hidroquinona, benzoquinona, y terbutilcatecol. Por ejemplo, con la benzoquinona:



El radical se estabiliza por resonancia.

b) Reacciones de retraso.

La reactividad de los retardadores con respecto a los radicales libres es más débil que la de los inhibidores. Consumen nada más una parte de estos radicales. Esto se traduce en una velocidad de polimerización más débil durante toda la reacción.

El oxígeno es un retardador cuando está en pequeña cantidad.

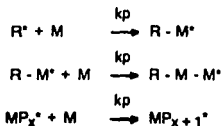


Los retardadores son generalmente difíciles de eliminar. En cambio, los inhibidores son usados en dosis muy pequeñas para conservar los monómeros e impedir la polimerización en el almacén. (6,7,10,43,61).

3.1.4 Cinética de la polimerización por radicales.

El estudio teórico de la polimerización por radicales es posible solamente con la ayuda de ciertas hipótesis que podemos justificar en la mayoría de los casos con la experimentación (6,17,31,41,61).

Primera hipótesis: Independencia de la reactividad de las cadenas activas y de su longitud. Es decir, que la constante de velocidad k_p es independiente de la longitud de la cadena ya formada.



Segunda hipótesis: La cadena cinética es larga, es decir que cada radical participa en un gran número de reacciones de propagación antes de la terminación. Esto permite decir que la velocidad de polimerización es igual a la velocidad de desaparición del monómero:

$$V_p = -dM/dt \quad (2)$$

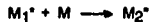
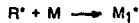
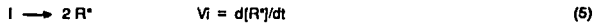
Si todos los radicales tienen la misma reactividad, se puede escribir la reacción de propagación:



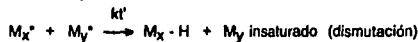
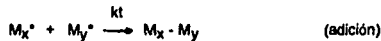
Tercera hipótesis: Llamada del estado estacionario, en la que la velocidad de iniciación (formación de centros activos) es igual a la velocidad de terminación (desaparición de centros activos), esto es:

$$-d[M_i^*]/dt = -d[M_2^*]/dt = \dots = -d[M_x^*]/dt = -E d[M_i^*]/dt = + d[M^*]/dt \quad (4)$$

Las hipótesis anteriores permiten la determinación de la velocidad de polimerización V_p :



De manera general las reacciones de terminación serían:



La tercera hipótesis se puede escribir así:

$$d[M_1]/dt = V_i - k_p [M_1^*] [M] - (kt + kt') [M_1^*] [M^*] \quad (6)$$

$$d[M_2]/dt = k_p [M_1^*] [M] - k_p [M_2^*] [M] - (kt + kt') [M_2^*] [M^*] \quad (7)$$

$$d[M_x]/dt = k_p [M_{x-1}^*] [M] - k_p [M_x^*] [M] - (kt + kt') [M_x^*] [M^*] \quad (8)$$

$$-d[M^*]/dt = d[M^*]/dt = 0 = V_i - (kt + kt') [M^*] \{ [M_1^*] + [M_2^*] + \dots + [M_x^*] \} \quad (9)$$

$$= V_i - (kt + kt') [M^*]^2 \quad (10)$$

$$V_i = (kt + kt') [M^*]^2 \quad (11)$$

Si se conoce V_i (velocidad global de iniciación), se puede determinar M^* y sustituyendo en V_p :

$$V_p = k_p [M] [V_i/(kt + kt')]^{1/2} \quad (12)$$

3.1.5 Cinética de la Copolimerización por radicales.

La copolimerización es la polimerización conjunta de dos o varios monómeros, por lo que la macromolécula del copolímero obtenido contiene como unidades estructurales los monómeros participantes (6,17,31,39,61).

Considerando una cadena macromolecular en crecimiento que presenta en su extremidad un grupo activo A*. Puede continuar creciendo por adición de una molécula monómera A o B. Es lo mismo si la cadena en crecimiento presenta un extremo activo B*. Hay, pues, posibilidades de cuatro reacciones con los coeficientes de velocidad respectivos k_{11} , k_{12} , k_{22} , y k_{21} .



Para hacer un examen completo del mecanismo de la copolimerización, es necesario tener en cuenta los procesos posibles de iniciación y terminación, pero, en el caso de grados de polimerización altos se puede admitir con una aproximación suficiente, que la influencia de las formas de iniciación y terminación es despreciable.

En régimen estacionario, la velocidad de formación de los grupos activos A*, es igual a la velocidad de desaparición. El primer proceso no modifica el número de grupos A*, por lo que la ecuación de composición queda:

$$k_{12} [A^*] [B] = k_{21} [B^*] [A] \quad (17)$$

Por lo anterior podemos decir que en un régimen estacionario las macromoléculas terminadas por grupos activos A* adicionan el monómero B con la misma velocidad que las macromoléculas terminadas por grupos activos B* fijan el monómero A.

La velocidad de desaparición de los monómeros A y B puede expresarse como:

$$-d[A]/dt = k_{11} [A^*] [A] + k_{21} [B^*] [A] = [A] \{ k_{11} [A^*] + k_{21} [B^*] \} \quad (18)$$

$$-d[B]/dt = k_{12} [A^*] [B] + k_{22} [B^*] [B] = [B] \{ k_{12} [A^*] + k_{22} [B^*] \} \quad (19)$$

donde,

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A] \{ k_{11} [A^*] + k_{21} [B^*] \}}{[B] \{ k_{12} [A^*] + k_{22} [B^*] \}} \quad (20)$$

en régimen estacionario: $k_{12} [A^*] [B] = k_{21} [B^*] [A] \quad (21)$

$$[B^*] = \frac{k_{12} [A^*] [B]}{k_{21} [A]} \quad (22)$$

Sustituyendo la ecuación 22 en la 20 y simplificando:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A] \{ k_{11}/k_{12} [A] + [B] \}}{[B] \{ k_{22}/k_{21} [B] + [A] \}} \quad (23)$$

Si se considera: $\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{a}{b}$ $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$

se puede sustituir:

$$\frac{a}{b} = \frac{[A] \{ r_1 [A] + [B] \}}{[B] \{ r_2 [B] + [A] \}} \quad (24)$$

Esta relación representa la velocidad de adición de dos monómeros A y B sobre las cadenas macromoleculares y la proporción de los dos monómeros en el copolímero en las primeras etapas de la reacción. A y B representan a los monómeros sin reaccionar (monómeros residuales), y a y b son los monómeros incorporados en el copolímero(48).

La ecuación 24 de copolimerización puede ser usada para predecir la composición de un copolímero a partir de las relaciones de reactividad de los sistemas de dos componentes, es decir, a partir de la información del sistema A/B (17,31,48).

3.2 POLIMEROS EN DISPERSION.

3.2.1 GENERALIDADES.

Una emulsión es un sistema de dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles, contenidos en dispersión por pequeños porcentajes de sustancias llamadas emulsificantes, encontrándose una fase dispersa en otra en forma de glóbulos. La fase dispersa es el líquido desintegrado en glóbulos y el líquido circundante es la fase continua (7,34,55).

El producto formado de una polimerización en emulsión es una dispersión de partículas sólidas extremadamente pequeñas en un medio acuoso, y no una emulsión propiamente dicha a pesar de que así se le llama.

Una dispersión es un sistema coloidal compuesto de una fase dispersa (que a temperatura ambiente es un sólido) y una fase dispersante (que a temperatura ambiente es un líquido). La fase dispersa también se denomina discreta, discontinua o externa. Si la fase dispersante es líquida a temperatura ambiente, el sistema se denomina sol; si el líquido es agua el sistema se denomina hidrosol (7,34,55).

3.2.2 COMPONENTES DE UNA DISPERSION.

Las emulsiones acrílicas están compuestas de dispersiones de partículas de polímero extremadamente finas en un medio no solvente, usualmente agua. Están casi siempre preparadas de monómeros acrílicos (algunas veces copolimerizados con monómeros de estructura química diferente como estireno o acetaldo de vinilo), agua, coloide protector, surfactante, iniciadores catalizadores, reguladores de acidez, modificadores y auxiliares antiespumantes (6,17,31,39,61).

3.2.2.1 Agua.

El agua es el agente dispersante de todas las dispersiones acuosas, sin embargo no sólo provee el medio de dispersión para las partículas finales de emulsión sino que también sirve como medio solvente y difusor para pequeñas cantidades de monómeros y como solvente de los surfactantes, el iniciador (o activador, si se usa), para el coloide protector y para especies iónicas tales como sales y reguladores de pH.

Es un medio de dispersión de gotas de monómero que alimenta las crecientes cadenas de polímero, ya sea micelas o partículas de monómero-polímero. Aún más importante es su función como un excelente medio de transferencia de calor, permitiendo dispersar rápidamente la gran cantidad de calor exotérmico de polimerización.

La dureza del agua (sea dureza permanente o temporal) causa problemas durante los procesos de polimerización. Los iones Ca^{++} , Mg^{++} o Al^{+++} aún en pequeñas cantidades forman compuestos insolubles en especial con los tensioactivos derivados de ácidos grasos, que pueden producir floculación o pueden reaccionar con alguno de los monómeros o pueden inhibir el proceso de polimerización. Iones Fe^{++} dan origen a sistemas Redox, que pueden aumentar la velocidad de reacción. Iones Na^+ o K^+ en cantidades apreciables perjudicarán la formación de las micelas (6,7,17,39,61).

Por lo anterior es recomendable usar agua destilada, desmineralizada o al menos agua suavizada, en algunos casos en que los monómeros tienen grupos funcionales reactivos es necesario usar agua desmineralizada o destilada. Si el agua sólo contiene pequeñas cantidades de iones Fe^{++} se pueden usar agregándoles previamente cantidades de agentes formadores de complejos (agentes secuestrantes). El agua debe además estar libre de bacterias y hongos.

3.2.2.2 Monómeros.

Se le conoce como polímero acrílico, a los compuestos que contienen ácido acrílico ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$) o ésteres del ácido acrílico ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}$) (acrilatos). Existen otro tipo de compuestos que tienen el prefijo "acril", que no se incluyen dentro de los acrílicos, que son compuestos como el acrilonitrilo ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$) y acrilamida ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CONH}_2$) (6,7,12,39).

Los monómeros acrílicos, alquil acrilatos y metacrilatos, ácido acrílico y metacrílico, tienen una doble funcionalidad, como compuesto vinílico y como éster. La polimerización se efectúa en el enlace vinílico iniciado por radicales libres.

Los monómeros acrílicos más usados son (12):

- Acrilato de metilo
- Acrilato de etilo
- Acrilato de butilo
- Acrilato de 2 etil hexilo
- Metacrilato de metilo
- Metacrilato de etilo
- Acido acrílico
- Acido metacrílico

Algunos monómeros con grupos funcionales adicionales dan lugar a reacciones intramoleculares e intermoleculares como reticulación. Ejemplos de monómeros con otros grupos funcionales aparte del doble enlace son: monoacrilato de butanodiol, diacrilato de butanodiol, dietilaminacrilato de etilo, Ftalato de dialilo, N-metilol metacrilamida, etc.

Teniendo un grupo vinílico reactivo, los ésteres acrílicos pueden polimerizar y someterse a reacciones típicas de adición a través del doble enlace igual que otros monómeros vinílicos. El grupo de ésteres se somete a reacciones típicas de intercambio de ésteres.

Los acrilatos polimerizan en presencia de persulfatos, peróxidos o sistemas catalíticos del tipo redox para formar largas cadenas de moléculas teniendo propiedades físicas características. Por ejemplo, los polímeros de acrilato de metilo forman películas de superficie dura-correosa y libre de tacto. Los polímeros de acrilato de butilo y de 2 etil hexilo, en cambio, tienden a producir películas con superficies más suaves y pegajosas. Los acrilatos pueden ser copolimerizados con muchos monómeros del tipo vinílico para formar resinas termoplásticas co, tri, y tetra- polímeros que se mantienen flexibles aún a bajas temperaturas (6,7,12,17,39).

Algunas propiedades significativas por el uso de ésteres acrílicos en copolímeros sintéticos son:

- Plastificación interna en forma permanente
- Estabilidad al color
- Resistencia al envejecimiento
- Resistencia al calor y luz solar
- Flexibilidad a baja temperatura
- Resistencia al agua
- Mejora adhesión
- Solubilidad en solventes polares y aromáticos
- Resistencia a los ácidos, álcalis y aceites

En la tabla 1 se presentan propiedades fisicoquímicas importantes de los acrilatos de metilo y etilo, útiles en los cálculos de los procesos de polimerización.

En la tabla 2 se muestran en forma comparativa algunas de las propiedades de los ésteres acrílicos que imparten como polímeros y copolímeros.

El uso de monómeros acrílicos ofrece ventajas técnicas y económicas, pues sus ciclos de procesos son cortos, hay mayor reproducibilidad en las polimerizaciones, existen muy altas conversiones y un color superior.

En general, todo el desarrollo de un proceso de polimerización está asociado con las propiedades físicas y estructura de los monómeros, siendo también esto una característica fundamental para el proceso en emulsión. No obstante que el proceso ocurre en condiciones heterogéneas por la presencia de las dos fases y con una significativa región de interfase, las propiedades físicas de los monómeros ejerce una considerable influencia en el curso de la polimerización (7).

La solubilidad de los monómeros en agua en el proceso de emulsión ha sido estudiado por Medvedev, Khomikovskii y otros autores, donde proponen, en base a sus resultados experimentales y datos de la literatura de sistemas coloidales, que existe una relación notable entre la química interna de formación de partículas de polímero y la solubilidad del monómero en agua y del polímero en su monómero (12).

Por lo anterior, clasifican a los monómeros en tres grupos según su solubilidad en agua:

El primer grupo incluye a los monómeros que presentan una solubilidad alta en agua (mayor a 4%). Por ejemplo, usando acrilonitrilo (solubilidad en agua del 8%) se ha manifestado que en presencia de un iniciador soluble en agua (peróxido), la formación del polímero tiene comienzo en la fase acuosa. La realización de este tipo de polimerización forma partículas oligoméricas. Estas especies precipitan y se estabilizan adsorbiendo surfactante que se encuentra en el agua.

El segundo incluye monómeros de una solubilidad relativa menor (de 1 a 3%) como el metil metacrilato y otros acrílicos. El proceso está constituido con moléculas de monómero en la solución acuosa y una porción pequeña de éste disuelto dentro de las micelas de emulsificante, la entrada parcial de radicales primarios (persulfatos) o radicales oligoméricos a las micelas es parte del mecanismo de la formación de partículas de polímero que están estabilizadas en la solución y al adsorber emulsificante para su estabilización se vuelve equivalente a las partículas formadas en las micelas.

El tercer grupo incluye a los monómeros que son insolubles en agua (estireno, butadieno, isopreno, cloruro de vinilo, etc.), la polimerización se lleva a cabo dentro de las micelas y a medida que la reacción procede, las micelas crecen al tiempo que adsorben monómero.

Si la polimerización en emulsión se efectúa con iniciadores solubles sólo en el monómero, el proceso se inicia con la polimerización en las micelas que contienen iniciador y monómero, independientemente de la solubilidad en agua del monómero.

Esta clasificación se deriva de la existencia de dos tipos de mecanismos para la formación de partículas de polímero. El primero consiste en la entrada de radicales primarios u oligoméricos, que se han formado en la fase acuosa y permiten la entrada al interior de las micelas debido a la insolubilidad de los monómeros o de los radicales en la fase acuosa; a este mecanismo se le conoce con el nombre de nucleación micelar. El segundo mecanismo consiste en que los radicales formados en solución se precipitan para luego ser estabilizados por el emulsificante de la solución y convertirse en partículas en crecimiento; a este mecanismo se le denomina nucleación homogénea.

La existencia relativa de la nucleación micelar y homogénea varía con la solubilidad de los monómeros en agua y con la concentración del surfactante. La alta solubilidad del monómero y la baja concentración del emulsificante favorece la nucleación homogénea, y para una baja solubilidad del monómero y alta concentración de tensoactivo se incrementa la nucleación micelar.

Hay que mencionar que esta clasificación no es exhaustiva y totalmente característica de los sistemas en emulsión; no toma en consideración la solubilidad del polímero formado en el monómero o el monómero en el polímero. Es difícil a menudo distinguir entre monómeros que pertenecen al segundo grupo o al tercero de acuerdo con la clasificación anterior.

Otras posibles clasificaciones pueden ser con respecto al tipo de emulsificante y al tipo de iniciador que se utilicen, sobre esto sólo se mencionarán los aspectos generales de estas clasificaciones (7,12,39).

3.2.2.3 Surfactante.

Como se sabe, existen fuerzas atractivas de Van der Waals de corto alcance entre las moléculas y que éstas son las responsables de la existencia del estado líquido. Las moléculas que están situadas en el seno de un líquido están sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones, mientras que las que están situadas en una interfase líquido-aire experimentan fuerzas atractivas no equilibradas con un empuje resultante hacia el interior. Tantas moléculas como sea posible abandonarán la superficie para pasar al interior del líquido, con lo cual la superficie tenderá a contraerse espontáneamente. Por esta razón las gotas de líquido y las burbujas de gas tienden a tomar una forma esférica (34,55).

Las mismas consideraciones valen para las interfases entre dos líquidos no miscibles. De nuevo hay un desequilibrio de fuerzas intermoleculares, pero de magnitud inferior: Las tensiones interfaciales normalmente tienen valores situados entre los de las tensiones superficiales de los dos líquidos en cuestión. La tensión superficial y la energía libre superficial se definen como el trabajo necesario para aumentar, a temperatura constante y de modo reversible, el área de una superficie en una unidad (55).

Las sustancias tales como ácidos grasos y alcoholes de cadena corta son solubles tanto en agua como en hidrocarburos (aceites). La parte hidrocarbonada de la molécula les confiere su solubilidad en el aceite, mientras que el grupo $-COOH$ o $-OH$ polar tiene la suficiente afinidad con el agua para solubilizar una cadena corta no polar y formar disoluciones acuosas. Si estas moléculas se sitúan en una interfase aire-agua o aceite-agua, se colocan con sus grupos hidrofílicos en la fase acuosa y dejan que las colas hidrocarbonadas hidrofóbicas escapen a la fase vapor o aceite. Esta situación es energéticamente más favorable que la disolución completa en cualquiera de las dos fases (55).

La fuerte adsorción de estas sustancias a las superficies o interfases en forma de una capa monomolecular orientada (o monocapa) se llama actividad superficial. Las sustancias con actividad superficial (o surfactantes) son moléculas que tienen partes polares y no polares (anfifílicas). La actividad superficial es un fenómeno dinámico, puesto que el estado final de una superficie o interfase representa un equilibrio entre estas tendencias a la adsorción y la tendencia hacia la disolución completa debido a la agitación térmica de las moléculas (55).

La tendencia de las moléculas surfactantes a acumularse en la interfase favorece una expansión de la misma, lo cual ha de ser contrarrestado por la tendencia de la interfase a contraerse bajo las fuerzas normales de la tensión interfacial.

Si π es la presión expansiva (o presión superficial) de una capa adsorbida de surfactante, la tensión superficial (o interfacial) vendrá disminuida hasta un valor:

$$\gamma = \gamma_0 - \pi$$

Las disoluciones de surfactantes presentan propiedades físicas especiales. En disoluciones diluidas actúan como electrolitos normales, pero a concentraciones bastante bien definidas tienen lugar cambios bruscos en varias de sus propiedades físicas, tales como la turbidez, presión osmótica, conductividad eléctrica y tensión superficial. El grado en que la presión osmótica aumenta con la concentración se hace anormalmente bajo, lo cual sugiere que está teniendo lugar una asociación molecular; sin embargo, la conductividad eléctrica permanece relativamente alta, lo cual indica que persiste la disociación iónica (34,55).

McBain señaló que este comportamiento se puede explicar suponiendo la existencia de agregados organizados, o micelas, de los iones de surfactante en los que las cadenas hidrofóbicas hidrocarbonadas se orientan hacia el interior de la micela, mientras que los grupos hidrofílicos quedan en contacto con el medio acuoso. La concentración por encima de la cual comienza a apreciarse la existencia de micelas se llama concentración micelar crítica (c.m.c.) (34,55).

La formación de micelas es otro mecanismo por el cual puede disminuir la energía interfacial de una disolución de surfactante. La agitación térmica y la repulsión electrostática entre las cabezas cargadas en la superficie de las micelas se oponen a esta tendencia a agregarse. Por consiguiente cabe esperar una disminución en la c.m.c. por:

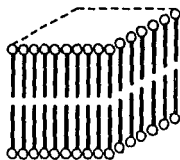
1) Un aumento de la parte hidrofóbica de las moléculas de surfactante. Para una serie homóloga cada grupo CH_2 añadido hace que la c.m.c. se reduzca a la mitad.

2) Temperaturas bajas.

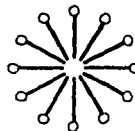
3) La adición de sales que reducen las fuerzas repulsivas mencionadas.

Para el caso de polímeros en emulsión se considera lo siguiente: a concentraciones arriba de la concentración micelar crítica, característica de todo surfactante, se realiza formación de agregado de las moléculas separadas para formar micelas. Estas micelas están compuestas de un cierto número de moléculas de surfactante, en las cuales las terminales solubles en aceite son orientadas hacia el interior, o sea hacia el centro, y las terminales solubles en agua orientadas hacia el agua, o sea hacia la periferia. Si el medio es acuoso el monómero se difunde en forma de gotas en la mezcla, a través de la fase acuosa hacia el interior de las micelas. La polimerización se inicia principalmente en el interior de las micelas, las cuales se hinchan mientras el polímero se forma y a la vez admite la difusión de más monómero hacia su interior. Finalmente la estructura de la micela es destruida y las moléculas de surfactante permanecen en las partículas de polímero como capas unimoleculares (monocapas). El monómero continuará difundiéndose dentro de estas partículas y polimerizará hasta que la conversión esté completa. Estos aspectos sobre el mecanismo de polimerización serán retomados posteriormente (34,39,55).

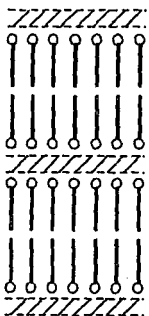
FIG. 1 TIPOS DE MICELAS



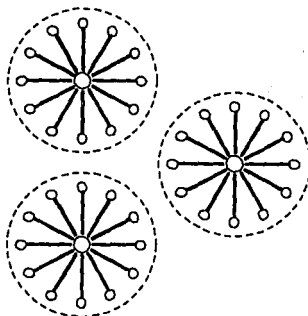
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) y (c) Micelas laminares. (b) y (d) Micelas esféricas
(Tomada de la ref.55)

Los polímeros en emulsión son preparados en presencia de una cantidad relativamente pequeña de surfactante (1 - 5%) para formar micelas. Las micelas son agregados organizados de emulsificante, tienen una parte hidrofílica que se encuentra en contacto con el medio acuoso y otra hidrofóbica que se orienta hacia el interior de la micela (12).

Las micelas son las responsables de la habilidad de solubilizar los monómeros en el medio acuoso. Esta solubilización se efectúa en forma espontánea, en donde las moléculas de soluto insolubles pasan a ser solubles en la solución acuosa de surfactante, siendo termodinámicamente estables (12).

Clasificación.

De acuerdo a la naturaleza de los grupos hidrofílicos, los surfactantes pueden dividirse en cuatro clases y cada una de estas clases subdividirse en otras de acuerdo al grupo hidrofóbico (34,55).

1. Surfactantes aniónicos.

Son los usados en mayor volumen, llamados comúnmente jabones. Son sales alcalinas de ácidos carboxílicos orgánicos, con longitud de cadena entre C_{12} (lauratos) y C_{18} (estearatos), más allá de éste no es realmente efectivo. Se usan cuando se trabajan a pH alcalino (entre 9 y 11); los más comúnmente usados son los jabones de sodio, aunque los de potasio son los más solubles y se dejan para cuando se quiera polimerizar a baja temperatura. Los de amonio y amino tienen mayor habilidad emulsificante en un rango de pH entre 8 y 9 (56).

Los Alquil sulfatos y alquil-alquilaril sulfonatos tienen un rango muy amplio en el que son útiles, desde el alcalino hasta cercanamente el final del ácido, debido a que su molécula no es fácilmente hidrolizable.

$CH_3 - (CH_2)_{10-16} - CH_2 - OSO_3 - Na^+$ Sales de ácidos carboxílicos

2. Surfactantes Catiónicos.

Son usados para aplicaciones de especialidad, donde es necesario impartir una carga positiva en partículas de emulsión. Son activos en el rango de pH ácido y muy inestables en medio alcalino. La velocidad de polimerización es baja y el polímero formado inestable. Dentro de esta clasificación se incluyen sales de aminas o diaminas, sales cuaternarias de amonio, sales de cadena larga de aminas cíclicas sustituidas, piridina, morfolina, piperidina. Por ejemplo cetil dimetil benzil cloruro de amonio y cetil trimetil bromuro de amonio, ambas especies son caracterizadas por una larga cadena del grupo alquil (soluble en aceite) y una porción soluble en agua que lleva la carga electrónica, con un ión de carga opuesta (55).



3. Surfactantes no iónicos.

Esencialmente no llevan carga. Son insensibles a los cambios de pH, la polimerización es lenta, pero mejora la velocidad y estabilidad cuando se combina con emulsificantes aniónicos. Este grupo comprende ésteres de polialcoholes y condensados de alquil y alquilaril-poli(óxido de etileno).

RO (-CH₂-CH₂-O-) _n H Esteres polioxietilénicos de alcoholes grasos.

R-COO (-CH₂-CH₂-O-) _n H Esteres polioxietilénicos de ácidos grasos.

Han crecido en uso rápidamente por no presentar la incompatibilidad mostrada por los surfactantes iónicos, a ciertos aditivos usados en compuestos. Los aductos de óxido de etileno y alquilaril son ejemplos del tipo no iónico:

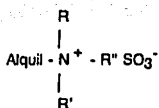
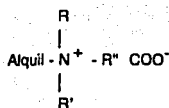
C₉H₁₇-C₆H₄-O(-CH₂-CH₂-O-) _n H Noniltenol polioxietilenglicol.

El número de unidades de óxido de etileno puede variar desde unas cuantas hasta 100, produciendo una gran gama de propiedades surfactantes. Los números de unidades más bajos son solubles en aceite, mientras que los más altos son solubles en agua. Mientras va creciendo en longitud la cadena de óxido de etileno, su uso va desde las emulsiones de agua en aceite, pasando por agentes humectantes, emulsiones de aceite en agua, detergentes y solubilizadores.

Los sistemas han sido proyectados para describir estos surfactantes en términos de balance lipofílico-hidrofílico, que expresa el tamaño y la fuerza de las porciones de la molécula solubles en agua y las solubles en aceite. Es posible alterar las propiedades de la emulsión como el tamaño de partícula, viscosidad, estabilidad a congelado, claridad de película, resistencia al agua, y velocidades de conversión de monómero; por medio de una juiciosa elección de emulsificantes no iónica, o por medio del uso de mezclas de alto, mediano, o bajo contenido de óxido de etileno (34,55).

4. Surfactantes anfotéricos.

Los emulsificantes anfotéricos contienen grupos hidrofílicos ácidos y básicos. Actúan como emulsificantes catiónicos en medio ácido y como aniónicos en medio básico. No han sido estudiados ampliamente en la polimerización en emulsión.



Salas cuaternarias de amonio con un grupo aniónico COO^- ó SO_3^-

Los emulsificantes usados en la polimerización en emulsión de monómeros acrílicos son aniónicos o una combinación de aniónicos con no iónicos. Los emulsificantes catiónicos se usan con menos frecuencia, debido a que en su uso se requiere una alta estabilidad al cambio de pH, y a su efecto sobre el iniciador, puede usarse para obtener látex cuyas partículas tengan cargas positivas.

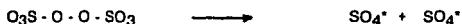
Los emulsificantes no iónicos en general se usan menos ya que su eficiencia para producir emulsiones estables es menor. Sin embargo, se emplean cuando se desea que el látex final sea insensible en un amplio intervalo a los cambios de pH. Algunos, como el polióxido de etileno, el alcohol polivinílico y la hidroxietil celulosa, se usan junto con surfactantes aniónicos para mejorar algunas propiedades del látex o bien para controlar el tamaño de partícula y su distribución (34,55,31).

La carga inicial de surfactante define el número y tamaño de las partículas.

3.2.2.4 Iniciadores.

Todos los sistemas de polimerización en emulsión están basados en la liberación de un radical libre activo, y esto puede suceder por la descomposición térmica de un compuesto en radicales libres o por la interacción de otros compuestos para producir radicales libres (7,12,39).

Al primer tipo de iniciación se le llama Descomposición Homolítica, los compuestos utilizados para esta descomposición son los que contienen enlaces de tipo - O - O - orgánicos o inorgánicos, y son los llamados peróxidos. Dentro de los inorgánicos se utilizan persulfatos, perboratos, o percarbonatos, principalmente de sodio, potasio o amonio. Son una muy importante clase de compuestos, muestra energías de ruptura de ligaduras que entran en los límites de 30 - 35 kcal/mol. Estos se descomponen a temperaturas muy convenientes (generalmente entre 60 - 85 °C) y a velocidades tales que dan lugar a tiempos de polimerización eficientes.



Otro tipo de iniciación también importante es el llamado Sistema Redox. Aquí existe un compuesto oxidante en una fase y un reductor en otra. Este tipo de iniciación permite alcanzar altas velocidades de formación de radicales libres a bajas temperaturas en la polimerización en emulsión (aprox. 50°C).

Un iniciador ampliamente utilizado es el ion persulfato, con un agente reductor que puede ser un ion tiosulfato o un ion bisulfito (12,39,41).



Los persulfatos de amonio y potasio son muy eficientes como promotores de la iniciación y se incrementa su eficiencia al combinarse con un ion activado.



Otros sistemas incluyen peróxido de hidrógeno - ión ferroso, peróxido de hidrógeno - sulfoxilato de zinc formaldehído, peróxido de hidrógeno - sulfoxilato de formaldehído sódico y persulfato - ión metálico (en el cual el ión metal está en estado reducido). La ventaja del sistema de iniciación redox recae en la muy baja energía de activación para ruptura de ligadura (alrededor de 10 kcal/mol) comparadas con 30 - 35 kcal/mol requeridas en la ruptura térmica.

Frecuentemente se adiciona un catalizador secundario para asegurarse de conversión completa, como hidroperóxido de terbutilo (12,39).

Algunas veces se adicionan agentes complejos como sales del ácido etilendiaminotetracético para solubilizar las sales de hierro, esto cuando se trabaja a pH mayor de 8.

3.2.2.5 Coloides Protectores.

Los coloides protectores son usados para estabilizar las dispersiones de polimeros. Los mecanismos por los cuales funcionan todavia no están claramente explicados. Una posible explicación es que estos polimeros solubles en agua, cubren las partículas de emulsión y son rodeados por moléculas de agua. Esto previene la interacción polímero-polímero que conduce a la coagulación o aglomeración de partículas (impedimento estérico). También es posible que el coloido protector eleve la viscosidad de la fase acuosa continua, previniendo así, la proximidad necesaria de las partículas para aglomerarse. Puede deberse también a que los sustituyentes polares sean adsorbidos en la superficie del coloido, con la parte no polar alejada en la solución, y por esto mantener separadas a las moléculas del polímero. Su efectividad depende de qué tanto se repelan las moléculas de polimeros en la solución y de qué tanto envuelva a la molécula adsorbida. Sin embargo, conviene que los agentes protectores macromoleculares no se adsorban demasiado y se unan a la partícula por muchos puntos de la cadena polimérica, porque ésto produce películas relativamente delgadas y menos eficaces como estabilizadores (7,12,39).

Los coloides protectores son generalmente de dos tipos: 1) productos naturales o natural-modificado, tales como goma agar, goma arábica, goma tragacanto, almidones solubles en agua, pectina, gelatina y celulósicos modificados como carboximetilcelulosa y celulosa hidroxietilica, y 2) productos sintéticos tales como alcohol polivinílico, polimetacrilamida, polivinil pirrolidona, poliestireno sulfonado, y sales alcalinas de ácidos polimetacrilicos y poliacrilicos (12).

Los compuestos más utilizados como coloides protectores son alcoholes polivinílicos, metilcelulosa y carboximetilcelulosa. Es importante mencionar que un coloide protector no es siempre un componente necesario o deseable de un polímero en emulsión. Similarmente, las emulsiones pueden hacerse estables sin surfactante usando únicamente coloide protector. El coloide protector funciona durante la polimerización de una manera similar a la del surfactante. El tipo y la concentración del coloide protector afecta marcadamente la viscosidad de la emulsión y el tamaño de la partícula (7,12,31,39,41,49).

La figura 2, muestran la acción de los coloides protectores. (a) y (b) muestran la situación de baja concentración, que permite a las cadenas de polímeros formar puentes entre ellos. (c) y (d) muestran alta concentración y cubren completamente las partículas.

3.2.2.6 Reguladores de pH (Electrolitos).

Muy frecuentemente para la polimerización en emulsión, se emplean monómeros que pueden hidrolizarse por la excesiva acidez, originada por los residuos del iniciador y por los productos de la hidrólisis del monómero, que son ácidos. Por estas razones, es conveniente mantener la acidez o pH durante la polimerización dentro de un límite estrecho, generalmente entre 4 y 5. Esto se logra regulando el medio reactante con sistemas tales como ácido acético - acetato, difosfato - monofosfato y ácido bórico - bórax (12,31,49).

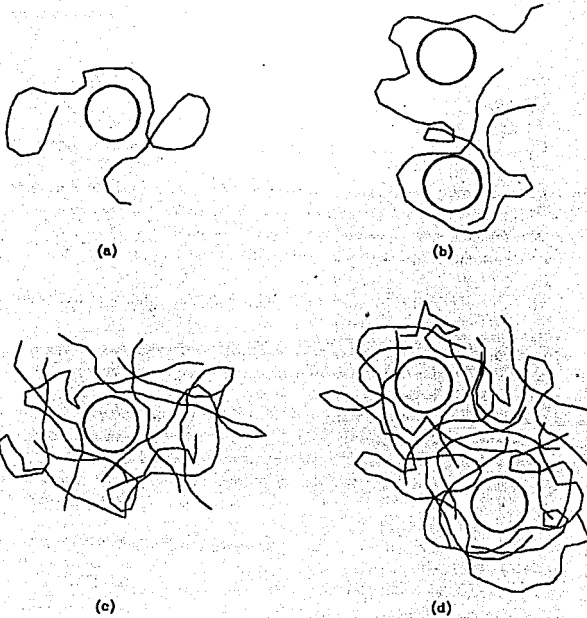
La descomposición del persulfato de potasio (iniciador) forma iones sulfato primeramente y por tanto el pH baja durante la polimerización en sistemas no amortiguados. Algunos emulsificantes pueden actuar como reguladores (ácidos grasos, jabones de resina ácida). Cuando el pH es mayor a 9 no se utilizan emulsificantes tipo éster porque saponificarían, ocasionando una excesiva formación de espuma que limitaría su aplicación como producto final.

La presencia de electrolitos puede disminuir la c.m.c. La adición de electrolitos también puede incrementar la estabilidad y tamaño de partícula, así como aumentar su fluidez (12).

3.2.2.7 Modificadores de Cadena.

Frecuentemente los polímeros que se desean obtener tienen un rango de peso molecular definido, el control del peso molecular de la ramificación y de las ligaduras tridimensionales del polímero se logra a través del uso de modificadores o agentes de transferencia de cadena durante la polimerización en emulsión. Los modificadores son usados principalmente para evitar el crecimiento excesivo de las cadenas de polímero, ya que causarían dificultades en procesos subsecuentes (7,39).

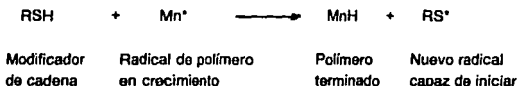
FIG. 2 COLOIDES PROTECTORES



(a) y (b) a baja concentración y (c) y (d) a alta concentración.
(Tomada de la ref. 39)

Ejemplos de modificadores de transferencia de cadena incluyen mercaptanos, disulfuros, azufre, aminas, tetracloruro de carbono, compuestos nitrosos, aldehídos y otros compuestos con carbonilos. En muchas ocasiones, la transferencia de cadena con el resultado de baja en el peso molecular no es conveniente y se debe hacer un esfuerzo por evitarlo.

El crecimiento de la cadena del polímero es finalizado por un hidrógeno activo del modificador y el fragmento RS resultante es un radical libre capaz de iniciar otra cadena. El resultado es un polímero con el peso molecular deseado (12,31,49).



Los agentes modificadores de cadena no afectan la velocidad de polimerización. Los polímeros acrílicos en emulsión tienen normalmente un peso molecular de 1×10^6 o mayor, sin la adición de modificadores de cadena. Los inconvenientes de usar modificadores de cadena son los problemas de olor, debido a los mercaptanos o sus derivados, y decoloración producida por los compuestos halogenados.

3.2.2.8 Retardantes y antiespumantes.

Algunas veces las polimerizaciones en emulsión son tan rápidas que se dificulta el control del calor derivado de la exotermia de la reacción. En estos casos es necesario usar agentes, llamados retardantes, para reducir las velocidades de propagación. Estos retardantes de hecho inducen a producir cadenas con radicales terminales menos reactivos (al monómero). Si se llega al extremo que la velocidad de propagación se reduzca a cero, la acción retardante se convierte en inhibidora, el radical terminal de la cadena en crecimiento no será reactivo a la adición de más monómero y la reacción cesará. Ejemplos de retardantes son el orto-nitrofenol, dienos y trienos conjugados, metil hidroquinona, hidroquinona, y aún algunos monómeros vinílicos (12,61).

El uso de surfactantes en determinadas condiciones de proceso, puede llevar a producir excesiva espuma en el proceso de la emulsión. Lo ideal sería mantener las condiciones para reducir al máximo el aire atrapado. Esto no siempre es posible y se requiere el uso de aditivos antiespumantes. La mayoría de los antiespumantes que se venden son de fabricación propia, y pueden estar compuestos de silicones, algunos solventes alifáticos y posiblemente de jabones de metales pesados. El excesivo empleo de aditivos de este tipo, puede dar lugar a problemas adicionales en las propiedades de las películas; y la posibilidad de formar mezclas de emulsiones con otros componentes se puede limitar severamente.

3.2.3 MECANISMO DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

Al principio de la polimerización antes de que la reacción haya comenzado, se puede dividir el látex en tres partes (7,61):

a) La fase acuosa contiene el agua, una débil cantidad de monómeros disueltos que depende de la solubilidad de cada monómero en agua, y el iniciador soluble en agua.

b) La fase puramente orgánica constituida esencialmente con gotitas de monómero llamadas "glóbulos de reserva" generalmente muy grandes respecto a las partículas de polímero encontradas al final de la reacción. Estas gotitas pueden encontrarse dentro de las micelas formadas por el surfactante.

c) Unas moléculas de monómero emulsionado por el surfactante dispersado dentro del agua en micelas y unas moléculas de "iniciador" solubilizadas también por el surfactante.

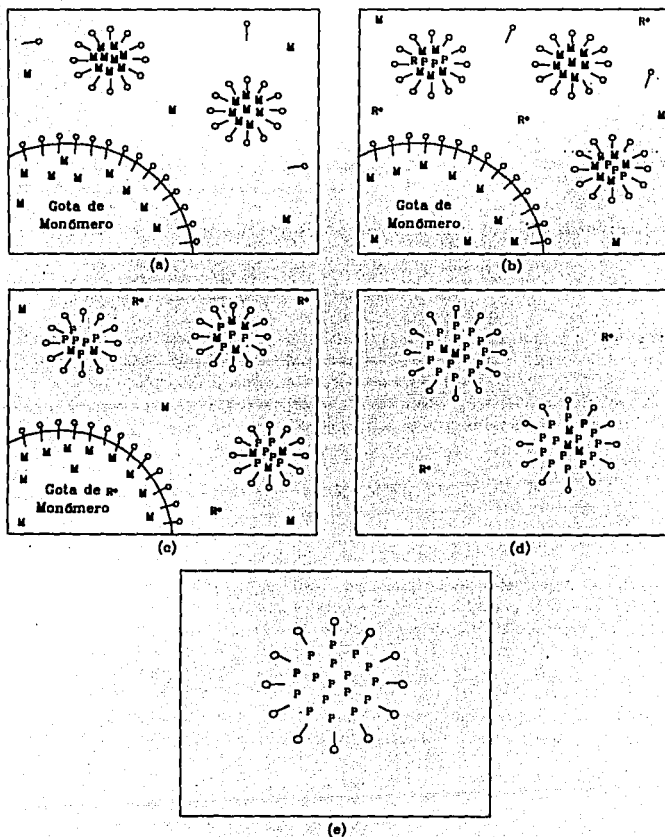
Al adicionar un monómero insoluble o ligeramente insoluble en agua, una pequeña fracción se disuelve en la fase acuosa; una mayor proporción, pero todavía pequeña en relación total del monómero, entra en la parte interior hidrocarbonada de las micelas (en emulsión). La mayor parte del monómero se dispersa como gotas de monómero cuyo tamaño depende de la intensidad de la agitación (7,41,47).

Existen tres intervalos característicos en la polimerización en emulsión: El intervalo I en la polimerización en emulsión comienza con la generación de radicales libres, en esta etapa inicial el número de partículas no es constante. En los intervalos II y III, el número de partículas deberá ser esencialmente constante. La nucleación de nuevas partículas en algunos casos también tiene lugar durante los intervalos II y III. Este fenómeno es frecuentemente referido como a una segunda nucleación, y debido a esto puede encontrarse a un sistema con una pobre estabilidad (coagulación o coalescencia) o con una composición cambiante en el polímero y con una polidispersidad muy alta (47,48,49,61).

La discusión de la nucleación de partículas está dada por la teoría micelar de Harkins (1947, 1950) y el tratamiento cuantitativo en la teoría de Smith-Ewart (35,43). La teoría señala que el sitio donde se realiza la polimerización es casi exclusivamente en el interior de las micelas. La polimerización del monómero en solución, sin duda tiene lugar, pero no contribuye significativamente, puesto que la concentración de monómero es baja y los radicales propagantes precipitarían de la solución acuosa cuando alcanzarán tamaños muy pequeños (7,47,48,49,61).

Además, la gran concentración micelar del monómero y la elevada relación superficie volumen que está presente en la micela comparada con la gota de monómero, favorece que la micela sea adecuada para la polimerización. A medida que la reacción procede, las micelas crecen por el paso del monómero en solución al interior de las micelas. El equilibrio se restablece por disolución del monómero a partir de las gotas.

FIG. 3 ETAPAS DE UNA POLIMERIZACION EN EMULSION



(Tomada de la ref.39)

Smith-Ewarth manejan la opción de tener una ecuación del número de partículas como una función de la concentración de emulsificante, el iniciador y la velocidad de polimerización.

Esta teoría solo es utilizada para sistemas en donde el monómero tiene baja solubilidad en agua (por ejemplo el estireno).

Otros autores tienen objeciones para esta teoría por lo siguiente (19,20,27,35,46,60):

- 1) Puede haber formación de partículas incluso sin la presencia de emulsificante.
- 2) La ecuación para el cálculo del número de partículas da una estimación mayor del que se ha encontrado experimentalmente incluso para el estireno.
- 3) Un máximo en la velocidad de polimerización cercano al periodo de nucleación que predice, pero aún no se ha observado.
- 4) Los monómeros solubles en agua no se ajustan a esta teoría.

Con base en estas observaciones se han propuesto otras teorías, basándose en la idea de una auto-nucleación de radicales oligoméricos producidos en la fase acuosa. Este mecanismo de formación de partículas fueron tratados cualitativamente por primera vez por Fitch and Tsai (1971). Muchos otros autores han desarrollado investigación en este campo y parecen tener resuelto el primer problema de la teoría de nucleación homogénea, pero queda abierta la pregunta sobre el papel que desempeña el emulsificante y la formación de partículas (19,35,47,48).

3.2.3.1 TEORIA DE SMITH - EWARTH. NUCLEACION MICELAR.

INTERVALO I :

El iniciador, por la acción del calor, va a descomponerse e iniciar la reacción sobre las moléculas aprisionadas dentro de las micelas, sin que haya iniciación dentro de los "glóbulo de reserva". Así pues, es en el interior del monómero emulsionado donde empieza la polimerización (31,48,49,61).

Las "gotitas de reserva" van a alimentar a:

1. Los nuevos centros de iniciación de las moléculas; es decir, la emulsificación de nuevas moléculas.
2. Los centros que contienen cadenas de crecimiento para dar partículas de monómero - polímero.

Así pues este mecanismo provoca que:

- Las gotitas de monómero vayan disminuyendo en tamaño.
- Las partículas monómero - polímero y los nuevos centros formados consumen cada vez más surfactante.

Esto es característico de la primera etapa de polimerización que se termina hacia 20% de conversión.

En este momento quedan solamente:

- Los centros de iniciación de polímero.
- Las partículas de monómero - polímero que han alcanzado el máximo de su tamaño.

La teoría de Smith-Ewart (48) deriva una ecuación para calcular el número de partículas. La nucleación se termina cuando las micelas se han consumido, tanto por absorción de radicales libres que generan una partícula de polímero o por absorción de surfactante sobre tales partículas. Su ecuación da un valor límite superior cuando se considera que la nucleación es micelar; en este caso la generación de partículas dN/dt es función de la velocidad de producción de radicales (r_i) a partir del iniciador y de la concentración del surfactante (s) (7,47,51).

$$\frac{dN}{dt} = f(r_i, s) \quad (25)$$

y el número de partículas (N) está dado por:

$$N = 0.53 (r_i/m)^{2/5} (aS)^{3/5} \quad (26)$$

donde:

N = Número total de partículas

r_i = Velocidad de producción de radicales

m = Velocidad de aumento de volumen de las partículas.

$$m = \frac{dV}{dt}$$

aS = Área total de las partículas

La ecuación anterior considera que la adsorción es irreversible. Sin embargo, no es probable que los radicales libres (solubles en agua) como los radicales sulfatos y oligoméricos, sean irreversiblemente adsorbidos en una partícula o micela ya que la solubilidad en agua es mayor o del mismo orden de magnitud que la solubilidad en partículas o micelas. Estos radicales pueden escapar nuevamente de las partículas (47) y no se consideran irreversiblemente adsorbidos, hasta que han adicionado un cierto número de monómero que los hace prácticamente insolubles en agua, o bien logran tener una superficie suficientemente activa para ser irreversiblemente adsorbidos en la superficie. La expresión para la velocidad neta de adsorción tiene que tener en cuenta este proceso de adsorción-desorción (48).

INTERVALO II :

A partir de este momento, la polimerización continúa nada más por crecimiento de las cadenas ya iniciadas. Durante todo este tiempo la conversión es lineal y mucho más rápida en la primera parte hasta cerca de 60% (61).

El problema básico en la polimerización en emulsión es la determinación del número promedio de radicales por partícula, cuando los radicales se forman en la fase acuosa y son continuamente adsorbidos por las partículas. En general la velocidad de reacción R_p es igual a la velocidad de reacción dentro de las partículas (48).

$$R_p = -\frac{dM}{dt} = K_p [M]_p \bar{n} N_A \quad (27)$$

donde:

- R_p = Moles de monómero que han reaccionado por dm^3 de agua.
- K_p = Constante de propagación en las partículas: $dm^3 \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$.
- $[M]_p$ = Concentración de monómero en las partículas (moles de partículas/ dm^3).
- N_A = Número de avogadro.

Después de que se ha estabilizado la formación de partículas $dN/dt = 0$, Smith-Ewart proponen una fórmula de recursión para el cálculo del número de radicales por partícula. En el estado estacionario, la velocidad con la que desaparecen partículas con "n" radicales es igual a su velocidad de formación:

$$p_n N_{n-1} / N + (n-1) \pi N_n + 1(n+2)(kt/v) N_n + 2 = p_n N_n / N + N k_d N_n + n(n+1)(kt/v) N_n \quad (28)$$

donde:

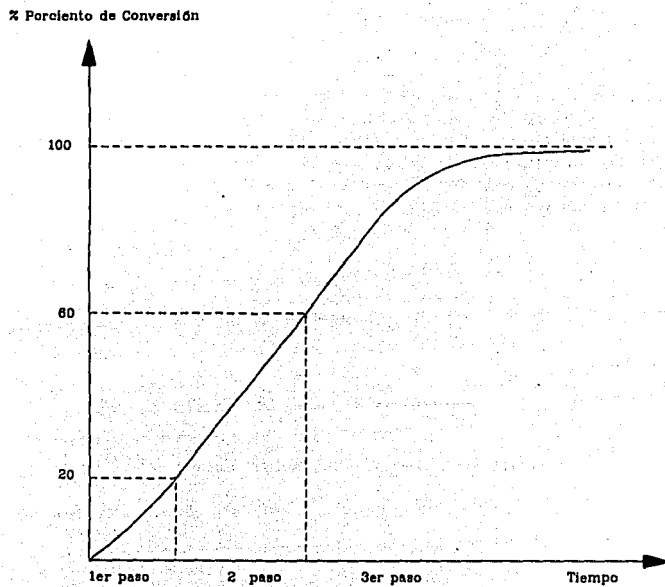
- p_n = Velocidad total de adsorción de radicales en la partícula (diferente de π).
- π = Velocidad de producción de radicales en la fase acuosa.
- k_d = Constante de velocidad de desorción de radicales desde la partícula.
- kt = Constante de terminación.

INTERVALO III :

La reserva de monómero sin reaccionar disminuye a un grado tal, que la polimerización ya no es lineal y la curva de conversión cambia de pendiente. Es difícil, en emulsión, llevar a cabo la reacción hasta 100% de conversión por lo que el problema de los monómeros residuales es importante.

Cuando el monómero desaparece como una fase separada, comienza el intervalo III; este punto está determinado por el grado de conversión. En este intervalo la concentración de monómero decrece con aumento de la conversión y el volumen de la partícula disminuye ligeramente debido a una contracción (47,49,61).

FIG. 4 CURVA DE CONVERSION



(Tomada de la ref.48)

Debe notarse que esto sólo es estrictamente cierto bajo condiciones en que se pueda despreciar la cantidad de monómero disuelto en la fase acuosa. Puesto que para muchas reacciones, más del 50% del monómero polimeriza en el intervalo III, se debe prestar mayor atención a este intervalo a pesar de la dificultad de predecir cuantitativamente la variación de kt , y por lo tanto de a , m , y n ($a = pa v/Nkt$, $m = kd v/kt$) (48).

3.2.3.2 TEORIA DE FITCH. NUCLEACION HOMOGENEA.

La teoría de Fitch (19) implica esencialmente un mecanismo de nucleación homogénea. La polimerización se inicia en fase acuosa y es en esta fase donde se forma un oligómero que precipitará cuando alcance un tamaño crítico. Las partículas elementales se forman por este procedimiento, después la polimerización continúa en el interior de las partículas, estabilizadas por moléculas de emulsificante. Sin embargo, las partículas existentes pueden captar los oligómeros antes de que precipiten y este fenómeno de captura limitará el número de partículas. En ausencia de floculación el número de partículas aumenta hasta llegar a un estado estacionario donde la velocidad de captura R_c es igual a la velocidad de iniciación en el medio homogéneo R_i .

$$N = \int_0^{t_s} (R_i - R_c) dt \quad (29)$$

donde:

t_s = tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario.

Fitch (19,20) propone dos tipos de teorías para explicar el fenómeno de captura:

- 1) Teoría de las Colisiones.
- 2) Teoría de la difusión.

Teoría de la Colisión. La velocidad de captura es proporcional por una parte a la longitud L de recorrido del oligómero entre su formación y su precipitación; y por otra parte a la superficie total de las partículas:

$$R_c = R_i (N \pi r_p^2) L \quad (30)$$

donde:

r_p = radio de la partícula

Teoría de la difusión. Implica que los oligómeros que se encuentran dentro del límite de una esfera de radio "m" alrededor de una partícula de radio "rp", son captados a una velocidad que se expresa por:

$$R_c = 4 \pi D_{op} C_o N \frac{(r_p)(m)}{m - r_p} \quad (31)$$

donde:

D_{op} = Coeficiente de difusión relativo oligómero - partícula.

C_o = Concentración estacionaria de oligómero al exterior de una esfera de radio m.

Si se admite que m es bastante más grande que rp, la expresión se simplifica:

$$R_c = 4 \pi D_{op} C_o N r_p \quad (32)$$

Experimentalmente se ha medido el aumento del número de partículas en presencia de partículas ya existentes de diversos radios, permitiendo estimar R_c/R_i de acuerdo con la teoría de la colisión. Multiplicando el valor por $300/r_p$, se obtiene una cifra constante, esto tiende a probar que el mecanismo de captura está controlado por difusión pero se lleva a cabo por colisión.

Recientemente Uggelstad (27,60) discute los factores que pueden depender de la captura: repulsión electrostática de la capa de emulsificante, protegiendo la partícula de la penetración de un oligómero cargado (si el iniciador es un persulfato), factor de reversibilidad que implica la posibilidad de desorción de los oligómeros captados o formados después de una etapa de transferencia sobre el monómero. El ha efectuado la primera aplicación cuantitativa de la teoría de Fitch para el caso de la polimerización de estireno, efectuada en ausencia de emulsificante.

En efecto, la teoría de Fitch tiene la ventaja de poder aplicarse a este caso, en que se considera que los grupos polares que provienen del persulfato, desempeñan el papel de cabeza del emulsificante (aniónico). Esto implica que el emulsificante sirve esencialmente para estabilizar las partículas formadas por nucleación homogénea, que crecen o bien por captura de oligómeros (o de otras partículas) o por polimerización en el interior de la partícula (como en la teoría clásica) (48).

Cuando el contenido de emulsificante es muy elevado, hay floculación, entonces el número de partículas es elevado e independiente de la concentración del mismo. Este número depende de la velocidad de formación de radicales (oligoméricos) y de la velocidad de captura.

Si la cantidad de emulsificante disminuye, el número de partículas disminuye por el fenómeno de floculación, el fenómeno de captura interesa entonces no solamente a los oligómeros, sino a las partículas mismas. Los parámetros que intervienen en la floculación durante el curso de la polimerización son los mismos que intervienen en la estabilización de los coloides, intervienen entonces los grupos funcionales (ionizados o no) situados en la superficie y que pueden provenir del generador de radicales libres, del emulsificante adsorbido sobre la superficie del coluido e igualmente los polímeros solubles en el agua que juegan el papel de "coluido protector", e intervienen (lo mismo que los emulsificantes no iónicos) en la estabilidad llamada estérica (48).

Es interesante notar los resultados de Yeliseva (20), que muestran el carácter fuertemente reversible de la adsorción de emulsificante iónico sobre el látex de acrilato de alquilo, lo cual explica su eficacia moderada en la estabilización y su fuerte participación como responsable de la floculación en la polimerización. La teoría cuantitativa de la floculación ha sido discutida recientemente por Uggelstad (60) en el caso de una protección iónica formada solamente por los grupos sulfato del iniciador. Se muestra que el fenómeno de captura es de interés esencialmente si las partículas son muy pequeñas, lo que está de acuerdo con los resultados de Yeliseva (en estado de régimen estacionario, el número de partículas grandes permanece constante durante la polimerización).

Sin embargo, queda pendiente decidir si la nucleación es puramente homogénea. Se puede dudar cuando se sabe que, en el campo de las microemulsiones, la polimerización se realiza también dentro de las gotas de monómero emulsificado (60). Igualmente los experimentos de Nomura (48,46) muestran que puede existir dos mecanismos de nucleación: nucleación homogénea y activación de las micelas. En realidad intervienen numerosos parámetros, entre ellos es muy probablemente la composición del medio que rodea inmediatamente los oligómeros en crecimiento. La solubilidad del monómero dentro del agua puede ser aumentada fuertemente en presencia de emulsificante (46). De cualquier manera, la teoría de Fitch destaca la importancia de la estabilización de las partículas en crecimiento, que depende de la cobertura superficial.

La nucleación homogénea fue propuesta también como mecanismo para explicar la formación de partículas en sistemas libres de emulsificantes (24,37,52). La estabilización de las partículas primarias y el crecimiento de partículas es por un mecanismo de estabilización electrostática, como resultado de la presencia de cargas del iniciador en la superficie de la partícula.

3.2.3.3 TEORIA DE NAPPER - GILBERT. NUCLEACION COAGULATIVA.

Napper and Gilbert (44) propusieron un mecanismo en el que, el primer paso es la formación de "una partícula precursora" como en la nucleación homogénea y el segundo es la formación de una "partícula madura" (de cierto volumen) por la agregación de las partículas precursoras. Este mecanismo supone que las partículas precursoras son extremadamente pequeñas en tamaño (aproximadamente 3 nm en radio). Como resultado de su tamaño y su alto grado de área superficial, las partículas precursoras presentan una pobre estabilidad coloidal y su concentración de monómero es mucho menor que en una partícula de látex madura. Consecuentemente, estas crecen en volumen mucho más rápido por un proceso coaglativo que por uno de propagación. Estos precursores primarios pueden homo- o hetero- agregarse para formar partículas secundarias o partículas precursoras superiores. Posteriormente, los procesos de agregación y propagación de los precursores primarios y superiores generan una partícula de látex madura estable coloidalmente la cual está hinchada con el monómero restante. La formación de más partículas maduras permite un incremento en la probabilidad de su heterocoagulación con las nuevas partículas precursoras generadas, así que la producción de nuevas partículas progresivamente declina hasta llegar a detenerse en el fin del estado de nucleación.

TABLA 1. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ACRILATOS DE METILO Y ETILO

PROPIEDADES FÍSICAS:	ACRILATO DE METILO	ACRILATO DE ETILO
Punto de ebullición (760 mmHg abs., °C)	79.9 °C	99.3 °C
Coefficiente de expansión por °C (15 - 60°C)	0.00136	0.00133
Punto de inflamación Tag copa abierta (°F)	44 °F	55 °F
Punto de congelación (°C)	< -76 °C	< -76 °C
Peso molecular (calculado)	86.09 g/mol	100.11 g/mol
Densidad (a 20°C)	0.9561 g/ml	0.9225 g/ml
Solubilidad en agua (a 20°C, % peso)	5.48 %	1.50 %
Solubilidad del agua (a 20°C, % peso)	2.29 %	1.24 %
Viscosidad (a 25°C, Cps)	0.49 Cps	0.56 Cps
Presión de vapor (a 20°C, mmHg)	72 mmHg	29.3 mmHg
Punto de ignición (°C)	-3 °C	9 °C
Calor específico (caloría/gramo°C)	0.48 cal/g°C	0.47 cal/g°C
Calor de polimerización (Kcal/Kg)	226.0 Kcal/Kg	156.0 Kcal/Kg
Calor de vaporización (Kcal/Kg)	91.9 Kcal/Kg	82.9 Kcal/Kg
Temp. ebullición azeótropo con agua (°C)	71.0 °C	82.1 °C
% Monómero en el azeótropo con agua	92.8 %	89.0 %
Concentración máxima permisible en el lugar de trabajo (ppm)	10 ppm	25 ppm

(Tomada de la ref. 12)

TABLA 2. PROPIEDADES COMPARATIVAS DE ALGUNOS ESTERES ACRÍ-
COS

VALORES	DUREZA	PLASTIFICANTE	RESISTENCIA AL DESGARRE	RESISTENCIA AL AGUA
Valor max.	MA	2EHA	MA	2EHA
	IBA	BA	IBA	BA
	EA	IBA	EA	IBA
	BA	EA	BA	EA
Valor mín.	2EHA	MA	2EHA	MA

VALORES	ELASTICIDAD	RESISTENCIA A SOLVENTES ORGANICOS	RESISTENCIA A ALCALIS
Valor max.	2EHA	MA	2EHA
	BA	EA	BA
	IBA	IBA	IBA
	EA	BA	EA
Valor mín.	MA	2EHA	MA

2EHA = 2 Etilhexil Acrilato

EA = Etil Acrilato

MA = Metil Acrilato

BA = Butil Acrilato

IBA = Isobutil Acrilato

(Tomada de la ref. 39)

TABLA 3. ESPECIFICACIONES DE LOS ACRILATOS DE METILO Y ETILO

ESPECIFICACIONES:	ACRILATO DE METILO	ACRILATO DE ETILO
Ester acrílico (% peso)	Mín. 99.0 %	Mín. 99.0 %
Acidez como ácido acrílico (% peso)	Máx. 0.009 %	Máx. 0.009 %
Humedad (% peso)	Máx. 0.1 %	Máx. 0.1 %
Color natural APHA	Máx. 10	Máx. 10
Inhibidor como MEHQ (ppm)	40 - 60 ppm	40 - 60 ppm

(Tomada de la ref. 12)

TABLA 4. ESPECIFICACIONES DEL ALQUIL ARIL SULFATADO Y ETOXILADO

FORMULA QUIMICA: $C_8H_{17} - C_6H_4 - O - (CH_2 - CH_2 - O)_{25} - OSO_3Na$ Sal sódica del octil fenol sulfatado y etoxilado con 25 moles de óxido de etileno.	
ANALISIS:	ESPECIFICACIONES:
Apariencia.	Líquido transparente amarillo
Material Activo.	30.0 - 32.0 %
pH (1% en agua)	6.5 - 7.5
Contenido NaCl	Max. 0.8 %
Contenido material no sulfatado	Máx. 1.5 %
Color Gardner	Máx. 3.0
Caracter iónico	Aniónico
Propiedades:	El producto presenta excelentes características de polimerización porque combina las propiedades de un emulsificante aniónico y las de un no-iónico, otorgando un doble efecto estabilizador. Es especialmente adecuado para acetato de vinilo, homopolímeros y copolímeros acrílicos.
Nivel de uso:	En general, del 1 al 5 % de material activo calculado sobre el contenido de monómero usado.

(Tomada de la ref. 12)

TABLA 5. ESPECIFICACIONES DEL PERSULFATO DE AMONIO

FORMULA QUIMICA: $(NH_4)_2S_2O_8$	
ANALISIS:	ESPECIFICACIONES:
Aspecto.	Cristales blancos
Concentración	Mín. 99.0 %
Acidez (como ácido sulfúrico)	Máx. 0.15 %
Contenido de oxígeno activo	6.5 - 6.9 %
Solubilidad en agua (a 25°C)	80 g/100 ml

(Tomada de la ref. 12)

4. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

4.1 POLINOMIOS ORTOGONALES.

Los experimentos realizados tienen como objetivo conocer el tipo de relación que existe entre el factor de interés, es decir, la composición; y las variables de respuesta que serán las que cambien en relación al cambio de composición; y encontrar la ecuación que los relaciona.

Cuando los niveles del factor son equiespaciados se puede obtener fácilmente la ecuación que relaciona el factor y la variable de respuesta usando la técnica de Polinomios Ortogonales.

La forma general de la ecuación es (15,38,53):

$$Y - A_0P_0 = A_1P_1 + A_2P_2 + \dots + A_{k-1}P_{k-1} \quad (33)$$

donde :

k = Niveles del factor

$$P_0 = 1$$

$$P_1 = L_1 u$$

$$P_2 = L_2 [u^2 - (k^2 - 1)/12]$$

$$P_3 = L_3 [u^3 - u(3k^2 - 7)/20]$$

$$P_4 = L_4 [u^4 - u^2(3k^2 - 13)/14 + 3(k^2 - 1)(k^2 - 9)/560]$$

$$P_5 = L_5 [u^5 - 5u^3(k^2 - 7)/18 + u(15k^4 - 230k^2 + 407)/1008]$$

$$A_j = \sum Y_{ij}P_j / \sum P_j^2 \quad (34)$$

$$u = (X - \bar{X}) / C \quad \text{valor del factor codificado} \quad (35)$$

c = Diferencia entre dos valores sucesivos de la variable X, por esto es que se requiere que los niveles del factor estén equiespaciados.

No es necesario calcular los valores de P_j , ya que estos se encuentran en la tabla 7 de coeficientes de polinomios ortogonales.

Definiendo un contraste (para cada tipo de coeficientes como lineal, cuadrático, cúbico y cuártico) como :

$$S = \sum_{j=1}^k P_j T_j \quad , \quad \sum_{j=1}^k P_j = 0 \quad (36)$$

donde : T_j = es el valor de la variable de respuesta para un factor determinado.

Con estos valores se puede calcular la suma de cuadrados debido a cada término (un contraste tiene un grado de libertad).

$$SS = S^2 \cdot n / \sum P_j^2 \quad (37)$$

$$MSE = SS / \text{Grados de libertad}$$

Los valores de $\sum P_j^2$ también se toman de la tabla 7.

La tabla de Análisis de Varianza (ANOVA) es por tanto (suponiendo $k=5, n=4$) (53):

TABLA 6. EJEMPLO DE TABLA DE ANALISIS DE VARIANZA (ANOVA)

Fuente	Grados de libertad	SS	MSE	Fo
Factor	4			
Lineal	1			
Cuadrático	1			
Cúbico	1			
Cuártico	1			
Error	15			
Total	19			

(Tomada de la ref. 15)

El valor de la F_o para cada componente se calcula dividiendo el MSE del factor y de sus componentes entre el MSE del error.

Comparando ahora los valores de F_o contra el valor de $F_{\alpha, G.L., N-k}$ dado en las referencias (15 y 38), en el caso anterior sería $F_{0,05,1,15} = 4.54$, los valores de F_o de las contribuciones mayores al valor dado se toman como significantes y se incluye su término correspondiente en la ecuación general 33, sustituyendo también los valores de A y u según las ecuaciones 34 y 35.

La técnica de Polinomios Ortogonales depende de lo siguiente (53):

1. Variables continuas.
2. Niveles con incrementos iguales.
3. Igual tamaño de muestra en todos los niveles.

En caso de que los niveles del factor no estén equiespaciados no se puede aplicar la técnica de Polinomios Ortogonales, en este caso habría que recurrir a regresión múltiple (38).

TABLA 7. COEFICIENTES DE POLINOMIOS ORTOGONALES.

k	Polinomio	X										$\sum P_j^2$	L
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
3	Lineal	-1	0	1								2	1
	Cuadrático	1	-2	1								6	3
4	Lineal	-3	-1	1	3							20	2
	Cuadrático	1	-1	-1	1							4	1
	Cúbico	-1	3	-3	1							20	10/3
5	Lineal	-2	-1	0	1	2						10	1
	Cuadrático	2	-1	-2	-1	2						14	1
	Cúbico	-1	2	0	-2	1						10	5/6
	Cuártico	1	-4	6	-4	1						70	35/12
6	Lineal	-5	-3	-1	1	3	5					70	2
	Cuadrático	5	-1	-4	-4	-1	5					84	3/2
	Cúbico	-5	7	4	-4	-7	5					180	5/3
	Cuártico	1	-3	2	2	-3	1					28	7/12
7	Lineal	-3	-2	-1	0	1	2	3				28	1
	Cuadrático	5	0	-3	-4	-3	0	5				84	1
	Cúbico	-1	1	1	0	-1	-1	1				6	1/6
	Cuártico	3	-7	1	6	1	-7	3				154	7/12
8	Lineal	-7	-5	-3	-1	1	3	5	7			168	2
	Cuadrático	7	1	-3	-5	-5	-3	1	7			168	1
	Cúbico	-7	5	7	3	-3	-7	-5	7			264	2/3
	Cuártico	7	-13	-3	9	9	-3	-13	7			616	7/12
	Quintico	-7	23	-17	-15	15	17	-23	7			2184	7/10
9	Lineal	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4		60	1
	Cuadrático	28	7	-8	-17	-20	-17	-8	7	28		2772	3
	Cúbico	-14	7	13	9	0	-9	-13	-7	14		990	5/6
	Cuártico	14	-21	-11	9	18	9	-11	-21	14		2002	7/12
	Quintico	-4	11	-4	-9	0	9	4	-11	4		468	3/20
10	Lineal	-9	-7	-5	-3	-1	1	3	5	7	9	330	2
	Cuadrático	6	2	-1	-3	-4	-4	-3	-1	2	6	132	1/2
	Cúbico	-42	14	35	31	12	-12	-31	-35	-14	42	8580	5/3
	Cuártico	18	-22	-17	3	18	18	3	-17	-22	18	2860	5/12
	Quintico	-6	14	-1	-11	-6	6	11	1	-14	6	780	1/10

(Tomada de la ref. 53)

4.2 FORMULACION DE LOS COPOLIMEROS EN EMULSION.

La síntesis de los copolímeros en emulsión fueron realizados con las siguientes materias primas (7,12,39,41):

- a) Monómeros: Se utilizaron acrilato de metilo y acrilato de etilo de Celanese Mexicana, S.A. de C.V. (12). Las propiedades físicas y especificaciones se encuentran en las tablas 1 y 3.
- b) Fase Continua: Agua destilada.
- c) Tensioactivo: Se utilizó Sal sódica del Octifenol sulfatado y etoxilado con 25 moles de óxido de etileno de Henkel Mexicana, S.A. de C.V. con las especificaciones de la tabla 4.
- d) Iniciador: Se utilizó Persulfato de amonio de Químicos Argostal, S.A. de C.V. con las especificaciones de la tabla 5.

Se realizaron 6 síntesis de látex variando la relación entre los acrilatos de metilo (MA) y de etilo (EA), manteniendo fijas las cantidades de catalizador y el surfactante, la variación entre los monómeros fue en forma equiespaciada para permitir utilizar el modelo de polinomios ortogonales descrito anteriormente. Las formulaciones se presentan en la tabla siguiente:

TABLA 8. COMPOSICION DE LOS COPOLIMEROS EN EMULSION.

Componentes:	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
Agua Destilada (% peso)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
Acrilato de Metilo (% peso)	48.75	39.00	29.25	19.50	9.75	0.00
Acrilato de Etilo (% peso)	0.00	9.75	19.50	29.25	39.00	48.75
Tensioactivo (% peso)	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Iniciador (% peso)	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
Total (% peso)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Sólidos (% peso)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
Relación (MA-EA) (% peso)	100 - 0	80 - 20	60 - 40	40 - 60	20 - 80	0 - 100
Relación (MA-EA) (% mol)	100 - 0	82.3 - 17.7	63.6 - 36.4	43.7 - 56.3	22.5 - 77.5	0 - 100

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

5.1 PROCESO DE POLIMERIZACION.

El proceso de polimerización utilizado fue el que comúnmente se realiza a nivel industrial para obtener látex con una concentración alta, y consiste básicamente en dos etapas (7,12,39,41):

a) Proceso Batch. En la cual se adiciona al reactor una parte de el total de los monómeros y catalizador (aprox. el 4%) formando el látex semilla sobre el cual procederá la segunda etapa.

b) Proceso Semicontinuo. El resto de la mezcla de monómeros se adiciona a lo largo de esta etapa en forma dosificada.

La síntesis de los copolímeros fue realizada en un reactor isotérmico de vidrio de 2.0 litros enchaquetado con agitador mecánico a 60 rpm, condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, reactor para mezclado con agitador mecánico a 60 rpm y llave de dosificación, embudo de adición y termómetro (Fig. 5).

La carga de materiales se distribuye en los tanques de la siguiente forma:

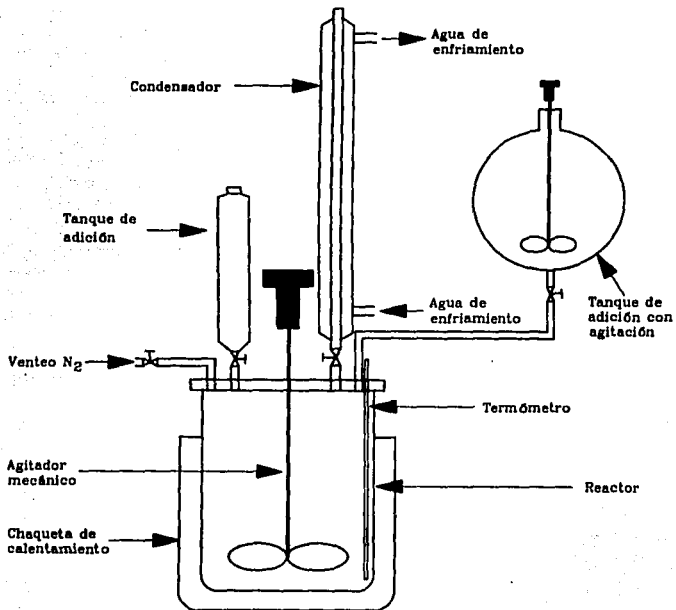
1. Reactor. Se adiciona el 35% del agua destilada y el 10% del tensoactivo.
2. Tanque de adición con agitación. Se adiciona el resto de agua destilada, tensoactivo y los monómeros agitando esta mezcla hasta lograr una emulsión. Cuando ya han sido incorporados los monómeros, se transfiere una parte al reactor (4.0%).
3. Tanque de adición. Se adiciona el 15% del agua destilada y el iniciador previamente disuelto. Se adiciona una parte al reactor (4%).

Se ventea el reactor con nitrógeno 3 veces. La reacción se inicia elevando la temperatura en el reactor a 85°C.

Cuando ya se ha polimerizado la parte de la emulsión adicionada al reactor, se continua con la dosificación de la parte restante de la emulsión, al igual que el catalizador, en un tiempo de 3.5 horas cuidando que la temperatura no suba de 85°C debido a que la reacción es exotérmica.

Al terminar las dosificaciones, elevar la temperatura de reacción a 90°C y controlar así 4 horas más.

FIGURA 5. EQUIPO PARA LA SINTESIS DE COPOLIMEROS



5.2 CARACTERIZACION FISICOQUIMICA.

5.2.1 DETERMINACION DE pH.

PRINCIPIO:

Se basa en la determinación de la diferencia del potencial existente entre un electrodo de medición y uno de referencia en el líquido a ensayar (DIN 53785)(14).

REACTIVOS Y MATERIALES:

- Agua destilada
- Solución Buffer pH= 4
- Solución Buffer pH= 7
- Vasos de precipitado de 100 ml
- Papel absorbente
- Soporte universal con pinzas para electrodo
- Piceta

INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Potenciometro digital Knick Typ 647-1
- Electrodo de vidrio METHROM

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Calibrar el potenciometro con las soluciones Buffer pH= 4 y pH= 7 con una discrepancia de cada lectura +/- 0.02
2. En un vaso de precipitado de 100 ml colocar suficiente muestra (aproximadamente 80g).
- 3.- Temperar la muestra a 25°C.
- 4.- Introducir el electrodo de vidrio evitando toque las paredes.
- 5.- Dejar que se estabilice y anotar el valor que indica la pantalla.

5.2.2 DETERMINACION DEL CONTENIDO DE SOLIDOS

PRINCIPIO:

Se basa en la determinación del contenido de componentes no volátiles en peso del producto a investigar que queda como residuo, tras el secado del mismo a temperatura elevada bajo condiciones establecidas (DIN 53216)(43).

REACTIVOS Y MATERIALES:

- Charolas de aluminio 5 cm de diámetro.
- Desecador conteniendo Silica Gel con indicador.
- Espátula de cromo-niquel.
- Termómetro de mercurio

INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Balanza analítica
- Estufa de secado

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Pesar en una charola de aluminio tarada la cantidad suficiente (aproximadamente 1.0 g) de muestra en la balanza analítica previamente calibrada a cero.
- 2.- Introducir las muestras en la estufa de secado (previamente temperada a 140°C), por triplicado.
- 3.- Transcurrido el tiempo (30 minutos), dejar temperar las muestras en el desecador a temperatura ambiente.
- 4.- Pesar finalmente en la balanza analítica y efectuar los cálculos correspondientes, promediando los tres valores obtenidos.

CALCULOS :

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{\text{Pf} - \text{C}}{\text{Pi} - \text{C}} \times 100 \quad (38)$$

- donde: Pf = Peso final charola más muestra seca.
 Pi = Peso inicial más muestra húmeda.
 C = Peso charola vacía (tarada).

5.2.3 DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD.

PRINCIPIO:

Se basa en la determinación del número de revoluciones y el momento de giro necesarios para vencer la resistencia de fricción del líquido en el espacio anular entre los cilindros. (viscosímetro rotativo según ISO 2555) (4).

REACTIVOS Y MATERIALES:

- Termómetro de mercurio.
- Cronómetro.
- Vasos de precipitado de 500 ml de vidrio.

INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Viscosímetro Brookfield RVT.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- El producto temperado a 20°C se lleva al recipiente de medición igualmente temperado (vaso de precipitados de 500 ml) y que se continuará temperando durante la medición.
- 2.- Enseguida se introduce en el producto el cuerpo de medición apropiado (Spindle correspondiente para que la lectura en la escala se sitúe entre 30 y 70, en este caso es el no. 2), se fija el recipiente de medición en el depósito sujetador correspondiente y se conecta el cuerpo de medición con el aparato indicador.
- 3.- Finalmente y una vez elegido el grado de velocidad (20 rpm) se pone en funcionamiento el aparato.
- 4.- Se lee el número que señala el indicador en la escala al frenar el equipo.

CALCULOS :

$$\text{Viscosidad} = \text{Lectura} \cdot \text{Factor} \quad (39)$$

donde: Lectura = Valor leído directamente en el equipo.
Factor = Valor obtenido en la tabla 8.
Viscosidad = Valor obtenido en milipascasles (mPas).

NOTA: Para hacer los cálculos consultar la tabla 9.

TABLA 9. FACTORES DE VISCOSIDAD EN RVT

RV S1	RV S2	RV S3	RV S4	RV S5	RV S6	RV S7
rpm fac.	rpm fac.	rpm fac.	rpm fac.	rpm fac.	rpm fac.	rpm fac.
0.5 200	0.5 800	0.5 2M	0.5 4M	0.5 8M	0.5 20M	0.5 80M
1 100	1 400	1 1M	1 2M	1 4M	1 10M	1 40M
2 50	2 200	2 500	2 1M	2 2M	2 5M	2 20M
2.5 40	2.5 160	2.5 400	2.5 800	2.5 1.6M	2.5 4M	2.5 16M
4 25	4 100	4 250	4 500	4 1M	4 2.5M	4 10M
5 20	5 80	5 200	5 400	5 800	5 2M	5 8M
10 10	10 40	10 100	10 200	10 400	10 1M	10 4M
20 5	20 20	20 50	20 100	20 200	20 500	20 2M
50 2	50 8	50 20	50 40	50 80	50 200	50 800
100 1	100 4	100 10	100 20	100 40	100 100	100 400

S = Spindle

(Tomada de la ref. 4)

5.2.4 DETERMINACION DE LA DENSIDAD.

PRINCIPIO:

Se basa en la determinación del cociente entre la masa (m) y el volumen (v) de una sustancia a una temperatura dada (DIN 51757)(43).

REACTIVOS Y MATERIALES:

- Picnómetro de vidrio según norma DIN 53217.
- Termómetro de precisión según norma DIN 12775 o 12778.
- Material común de laboratorio.

INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Balanza analítica.
- Baño de agua.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- El picnómetro de vidrio se lava cuidadosamente con disolventes apropiados, los cuales no deberán dejar ningún residuo al evaporarse.

- 2.- Después que el picnómetro haya secado, se le tempera durante 30 minutos y se determina su peso. Evitar dejar huellas de los dedos sobre el picnómetro.
- 3.- Se llena el picnómetro con la muestra que no contenga aire y se cierra con la tapa agujereada. En su interior no deberán formarse burbujas de aire.
- 4.- Se tempera la muestra a la temperatura de medición y se pesa el picnómetro lleno.

NOTA: En el picnómetro no deba quedar líquido fuera del espacio de medición de éste, por ejemplo entre la tapa y el borde.

CALCULOS :

$$\text{Densidad} = \frac{M1 - M0}{V} \quad (40)$$

donde: D = Densidad (g/cm³).
 M1 = Peso del picnómetro lleno con la muestra (g).
 M0 = Peso del picnómetro vacío (g).
 V = Volumen del picnómetro a la temperatura de medición (ml).

5.2.5 DETERMINACION DEL CONTENIDO DE MONOMERO RESIDUAL POR DESTILACION AZEOTROPICA

PRINCIPIO:

Se basa en la destilación por arrastre de vapor. Para ello se emplean las suficientes cantidades de vapor para la evaporación de los monómeros, condensándose posteriormente el vapor de agua en el condensador poniendo en funcionamiento el circuito de refrigeración de la columna de destilación, después de la destilación de la mezcla azeotrópica monómeros - vapor (5).

REACTIVOS Y MATERIALES:

- Aparato de destilación por arrastre con vapor (fig. 6) de monómero residual en dispersiones de polímeros.
- Material común de laboratorio.

INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Balanza granataria.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- En el matraz del aparato de destilación se pesa el producto (ver tabla no. 10), se diluye con 200 ml de agua, con el objeto de evitar que la muestra forme demasiada espuma, se adiciona una pequeña cantidad de antiespumante de silicón (0.5 g). Para estabilizar el monómero a determinar se adicionan 5 ml de un inhibidor de polimerización, por ejemplo solución alcalina al 0.5% de p-Nitrosfenol o solución de hidroquinona al 10%
- 2.- Se conecta el matraz al aparato de destilación y se calienta la muestra hasta ebullición aplicando una fuerte corriente de vapor. La determinación está concluida cuando deje de acumularse fase orgánica en la trampa de agua aproximadamente al cabo de 60 minutos.

TABLA 10. PESO DE LA MUESTRA PARA LA DETERMINACION DEL MONOMERO RESIDUAL

CONTENIDO ESPERADO DE MONOMERO RESIDUAL	PESO DE LA MUESTRA EN GRAMOS	TAMAÑO DEL MATRAZ
Aprox. 2.0 %	100	500 ml
Aprox.0.05%	600	2000 ml

(Tomada de la ref. 5)

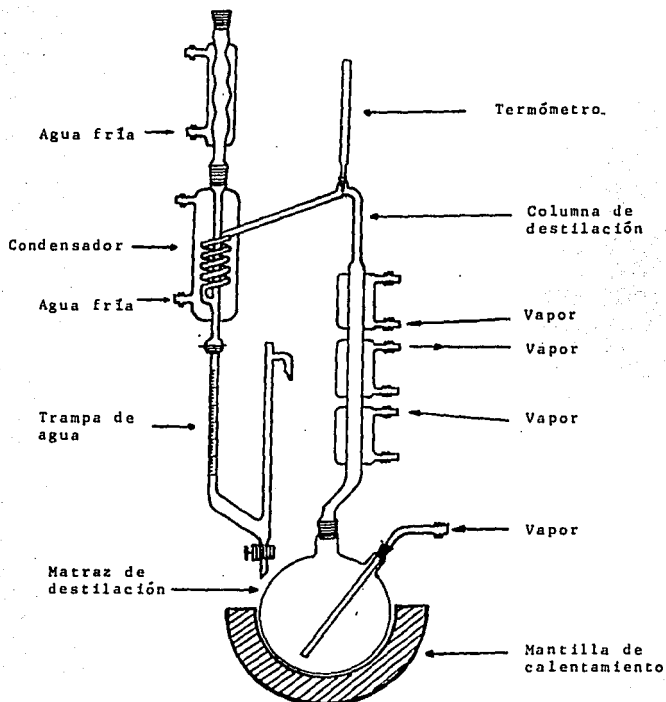
CALCULOS :

Leer la lectura en la escala en la trampa de agua y aplicar la siguiente formula:

$$\% \text{ Monómero residual} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (41)$$

donde: A = Lectura de la trampa de agua.
B = Peso en gramos de la muestra.

FIG. 6 DESTILACION AZEOTROPICA PARA LA DETERMINACION DE MONOMERO RESIDUAL



(Tomada de la ref.5)

5.2.6 DETERMINACION DE LA TURBIDEZ POR DISPERSION DE LUZ VISIBLE

PRINCIPIO:

Se basa en la determinación de la transparencia a la luz difusa de una solución acuosa de polímero al 0.01 %. A la muestra se le hace incidir un haz de luz monocromática y se mide la razón de la intensidad del haz transmitido a la del haz incidente (1).

REACTIVOS Y MATERIALES:

- Agua destilada
- Cubeta de cuarzo
- Matraz aforado 1000 ml o 500 ml

INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Balanza analítica
- Espectrofotómetro de UV/visible.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Se preparan 500 ml de una solución acuosa al 0.01 % con relación a la base seca de acuerdo a la ecuación 42.
- 2.- Se calibra el espectrofotómetro de UV/Vis. a longitud de onda de 600 nm con agua destilada en la cubeta de cuarzo a 100% de transmitancia.
- 3.- Una vez estable la calibración colocar la solución al 0.01% de producto en la cubeta de cuarzo e introducirla al espectrofotómetro de UV/Vis. a 600 nm de longitud de onda.
- 4.- Dejar que se estabilice y anotar el valor que indica la pantalla.

CALCULOS :

El valor de LD (dispersion de luz) se lee directamente en la pantalla.

$$\frac{(X) (S)}{BS} = \text{g de producto} \quad (42)$$

donde: X = Volumen que se desea preparar
 S = % sólidos a la que se desea dejar la solución final
 BS = % sólidos de la solución original

5.2.7 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR)

PRINCIPIO

Este método se basa en la absorción de energía infrarroja ocurrida por movimientos de torsión, flexión, rotación y vibración de los átomos de una molécula, cuando se le hace incidir un haz de luz infrarroja a una muestra a determinadas longitudes de onda, las que son expresadas en micrones o centímetros recíprocos (cm^{-1}) (8).

La multiplicidad de las vibraciones que ocurren en forma simultánea produce un espectro de absorción altamente complejo que depende de las características de los grupos funcionales constitutivos de la molécula, así como de la configuración total de los átomos (50).

Un espectro de infrarrojo es ordinariamente registrado en número de ondas, ν , que es el número de ondas por centímetro. La relación entre ν y la longitud de onda es (36):

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})}$$

Donde: ν = Número de ondas por centímetro (cm^{-1}) (3×10^{10} Hz)
 λ = Longitud de onda

La escala de número de ondas es directamente proporcional a la energía y a la frecuencia vibracional de la unidad absorbida:

$$\Delta E_{\nu, \nu_0} = h c, \nu(\text{cm}^{-1})$$

Donde: $\Delta E_{\nu, \nu_0}$ = Nivel de energía vibracional de separación
 h = Constante de Planck (6.62×10^{-27} erg's)
 c, ν = Velocidad de la luz (3×10^{10} cm/s)

Originalmente, los espectros de Infrarrojo (IR) fueron obtenidos con un equipo dispersivo con un elemento óptico de *prisma* o *enrejado* para dispersar geoméricamente la radiación de IR. Un mecanismo de barrido pasa la radiación dispersada sobre un sistema de ranuras que aísla los rangos de frecuencia que caen sobre el detector. De esta forma el espectro, que es la energía transmitida a través de una muestra como función de la frecuencia, puede obtenerse. Este método de IR dispersivo tiene muy baja sensibilidad. La sensibilidad de la espectroscopía de IR puede ser aumentada con un dispositivo óptico múltiple que permite la detección de toda la energía transmitida simultáneamente. El dispositivo óptico utilizado es el interferómetro de Michelson y el equipo de IR que resulta es el *espectrofotómetro de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR)*. En el desarrollo de la espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) se han extendido las aplicaciones del interferómetro de Michelson a toda la región del IR y no sólo para la región del IR lejano como se usó al comienzo de su estudio (8,36).

La espectroscopía de IR es usada frecuentemente para estimar la identidad y concentración de las especies absorbidas en sistemas multicomponentes. El estándar de calibración es medir el espectro de una serie de mezclas y usar ecuaciones simultáneas para extraer los datos de concentración deseados (36).

En el análisis de sistemas multicomponentes, hay cuatro clases de problemas diferentes. En primer lugar, todos los componentes y sus espectros son conocidos, por lo que se dispone de los datos de calibración; en este caso, el método de mínimos cuadrados es apropiado para encontrar la cantidad de cada componente; cuando se realiza la calibración precisa, esta calibración produce datos cuantitativos para mezclas. En el segundo caso, los espectros de los componentes no son conocidos, pero las concentraciones de los componentes de interés son conocidos, este caso requiere de un proceso de correlación cruzada. En el tercer caso, ninguno de los componentes es conocido, y se aplica un análisis de factor. El método de análisis de factor provee un límite inferior a el número de componentes linealmente independientes presentes en la mezcla y estima los espectros cuando están presentes pocos (menos de tres) componentes. En el último caso, se intenta cuantificar un número de componentes conocidos, en presencia de componentes desconocidos, se desarrolla el método de la alineación por aniquilación. Cuando se conoce sólo un componente, la cantidad de ese componente puede ser hallado por sustracciones sucesivas de los datos observados hasta que la alineación de la matriz remanente sea reducida a una (36).

La relación cuantitativa entre la concentración c para un componente en una muestra y su absorbancia A , está dada por la Ley de Lambert y Beer (36):

$$A = abc = \log \frac{I_0}{I} \quad (43)$$

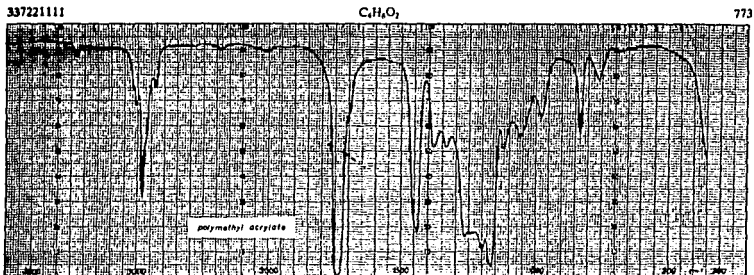
Donde I_0/I es el término de transmitancia, y el porcentaje de transmitancia es $100 \log I_0/I$. La constante a es la absorbitividad y b es la unidad de espesor. Esta ley asume linealidad fotométrica y la precisión del espectrofotómetro. Tradicionalmente, un análisis cuantitativo se realiza construyendo una curva de calibración de absorbancia de la frecuencia analizada, contra la concentración, y entonces medir la concentración de una muestra desconocida usando el pico de la absorbancia o el área de la absorbancia. Cuando se relacionan dos componentes, es necesaria la medición de la absorbancia a dos frecuencias para estimar las concentraciones individuales. Si se requiere, este método se puede extender a más componentes (36).

La espectroscopía de IR cuantitativa requiere la determinación de la absorbitividad por calibración o algún otro método.

REACTIVOS Y MATERIALES:

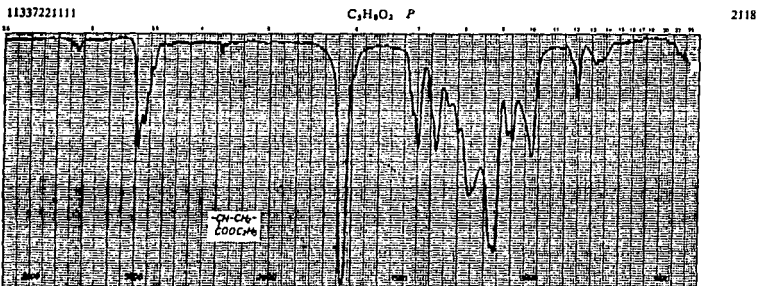
- Agua destilada.
- Cloroformo R.A.
- Espátula de acero inoxidable.
- Ventanas para espectrofotometría (CsI y ATR).

FIG. 7 ESPECTROS DE INFRARROJO DE POLI(ACRILATO DE METILO Y ETILO)



- (1) poly(methylacrylate)
- (2) aqueous dispersion
- (3) BASF AG, Ludwigshafen
- (4) $-CH_2-CH_2-$
 $COOCH_3$

- (7) dried film from the dispersion dissolved in $CHCl_3$, film on KBr
- (8) commercial product, „Acronal I D“



- (1) Poly(ethylacrylate)
- (2) BASF AG, Ludwigshafen
- (3) farblos klar
- (4) farblos klar, thermoplastischer Kunststoff
- (5) Schicht aus BAC auf CuI
- (6) Nicolet FTIR 7199

- (1) poly(ethyl acrylate)
- (4) colorless material
- (3) crystal clear, thermoplastic resin
- (5) film from BAC on CuI
- (7) Nicolet FTIR 7199

(Tomada de la ref. 30)

INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Balanza analítica.
- Espectrofotómetro de infrarrojo por transformadas de Fourier con resolución mínima de 4000 a 200 cm^{-1} .

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Preparación de la muestra. Colocar una gota del líquido sobre una ventana de yoduro de Cesio para espectrofotometría infrarroja formando una película delgada, dejar secar a temperatura ambiente aproximadamente 30 minutos. Para ATR (Reflexión total atenuada) colocar sobre la ventana muestra suficiente para cubrirla (no se debe secar la muestra).
- 2.- Ajustar el aparato con el blanco a cero de absorbancia o 100% de transmitancia antes de iniciar la determinación, así como la velocidad de barrido óptima y el número de lecturas.
- 3.- Comenzar la lectura de la muestra e imprimir el espectro obtenido en la pantalla. Al terminar, lavar el cristal con cloroformo.

CALCULOS :

La absorbancia se lee directamente en el espectro para cada muestra. Tomar mediciones de los picos de absorbancia a dos frecuencias diferentes, una para cada componente que sea característica de éste para estimar las concentraciones individuales. Realizar las gráficas de calibración correspondientes (absorbancia contra concentración).

5.2.8 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA RAMAN**PRINCIPIO**

La espectroscopía Raman se basa en la detección de luz dispersada inelásticamente debido a la interacción de moléculas con la radiación monocromática incidente, cuando la radiación EM interactúa con materia, una cierta fracción de la radiación incidente es dispersada elásticamente (dispersión Rayleigh) tal que su frecuencia remanente no cambia, pero una muy pequeña fracción de la radiación interactuá inelásticamente y será dispersada con una frecuencia diferente (dispersión Raman). La diferencia entre la longitud de onda de la radiación incidente y dispersada aparece debido a la transición inducida de los estados vibracionales de la molécula (8).

Como consecuencia de las interacciones, la radiación dispersada contiene información sobre el estado vibracional en las moléculas. El prerrequisito esencial para la dispersión Raman es un cambio en la polarizabilidad de los enlaces cuando ocurren las vibraciones. La polarizabilidad puede ser interpretada como una medida de la facilidad con la que la distribución electrónica en el enlace puede ser modificado bajo la acción de un estímulo externo como un campo eléctrico (8).

En la práctica, la muestra a examinar es iluminada con radiación monocromática en la región visible y es detectada la luz dispersada inelásticamente con longitudes de onda cercana a la radiación incidente. En la mayoría de los casos, la radiación dispersada es observada a 90°C a el haz incidente, pero para algunos tipos de muestra, es preferida la radiación dispersada hacia atrás. La luz dispersada es aproximadamente 9 veces en orden de magnitud menos intensa que la luz incidente, por lo que es necesario que la fuente de luz sea muy intensa (láser), y que la técnica de detección sea muy sensible. Las líneas de Stokes son más intensas que las líneas anti-Stokes de modo que las mediciones son hechas normalmente a baja frecuencia (8).

Hay una diferencia fundamental entre las técnicas de IR y Raman, la espectroscopía de IR depende del cambio del momento dipolar permanente del enlace químico o molecular con la forma normal vibracional para producir la absorción. La espectroscopía Raman depende de un cambio en el momento dipolar inducido o polarización para producir la dispersión Raman. La diferencia entre la naturaleza física de las reglas de selección puede parecer menor, pero tiene una mayor importancia la manera en la que las dos técnicas vibracionales se usan para el estudio de polímeros (36).

REACTIVOS Y MATERIALES:

- Agua destilada.
- Cloroformo R.A.
- Cubetas para espectrofotometría Raman.

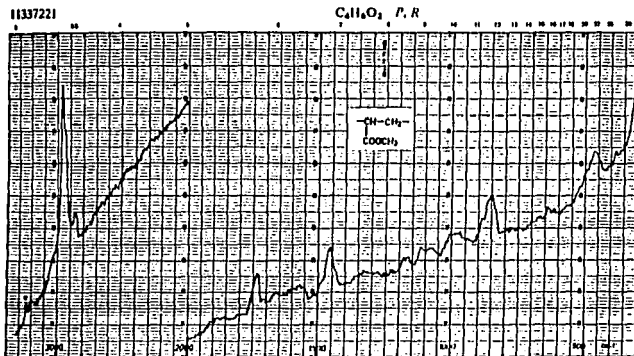
INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Espectrofotómetro Raman con resolución mínima de 3400 a 70 cm^{-1} .

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Preparación de la muestra. Colocar un mililitro de muestra en una cubeta para espectrofotometría Raman.
- 2.- Comenzar la lectura de la muestra e imprimir la gráfica obtenida en la pantalla. Al terminar, lavar las cubetas con agua y cloroformo.

FIG. 8 ESPECTRO RAMAN DE POLI(ACRILATO DE METILO)



(1) Poly(methylacrylat, Poly(acrylsäuremethylester)
 (2) RAST AT, Ludwigshafen
 (3) unknown material
 (4) 568.2 nm
 (7) Sammlung Chemische Werke Hüls AG

(1) poly(methyl acrylate); polyacrylic acid methyl ester
 (4) unknown material
 (6) 568.2 nm
 (7) collection Chemische Werke Hüls AG

(Tomada de la ref.30)

5.2.9 DETERMINACION DEL DIAMETRO Y NUMERO PROMEDIO DE PARTICULAS

PRINCIPIO:

El tamaño de partículas con diámetros en el rango de 3 a 3000 nm, pueden ser medidos usando el método de espectroscopía por correlación de fotones (PCS). A esta técnica también se le refiere como Dispersión de luz cuasi-elástica (QELS) o Dispersión de luz dinámica. A las partículas en este intervalo de tamaño se les llama coloides y una de sus características es que están en constante movimiento Browniano. Este movimiento causa la variación con el tiempo de la intensidad de luz dispersada de las partículas. Las partículas grandes se desplazan más lentamente que las partículas pequeñas, por lo que el tipo de fluctuación de la luz dispersada de ellas es también baja. La espectroscopía por correlación de fotones usa el tipo de cambio de estas fluctuaciones de luz para determinar la distribución de tamaño de las partículas por su dispersión de luz (1).

Un dispersor de luz es un aparato en el cual uno incide un haz de luz monocromática sobre una solución acuosa de polímero diluida al 0.01% a analizar y observa la luz dispersada por el medio. La luz incidente es dispersada debido a heterogeneidades en el medio. La técnica de dispersión de luz dinámica consiste en medir la correlación de intensidades a distintos tiempos a un ángulo dado. De la función de correlación como función del tiempo se obtienen tamaños de partículas y distribuciones de tamaños de partículas. Este método es el más sencillo para medir tamaños de partículas (51,1).

Con este método se mide, esencialmente, el coeficiente de difusión de las partículas, en el caso de una muestra monodispersa, la correlación de intensidades se puede escribir como (51):

$$\langle I(0) I(t) \rangle = A + B S(q) \exp(-2Dq^2 t) \quad (44)$$

Donde D es el coeficiente de difusión, A y B son constantes, S(q) es el factor de forma y $q = (4\pi n/L_0) \sin \alpha/2$, donde α a su vez, n es el índice de refracción del solvente, y L₀ es la longitud de onda de la luz incidente en el vacío.

Si conocemos la forma de las partículas, la viscosidad e índice de refracción del solvente, así como la temperatura, podemos encontrar el radio de las partículas a través de la relación de Stokes-Einstein para una partícula esférica $D = kT/6\pi \eta r$ donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura, η la viscosidad del medio y r el radio de la partícula.

Si la muestra es polidispersa, entonces lo que vamos a medir es el promedio de la función $\exp(-2Dq^2 t)$. Realizando una expansión en cumulantes de esta función, de manera que el primer cumulante es el promedio z de Dq^2 , esto es:

$$K1 = q^2 \frac{\sum N_i m_i^2 D}{\sum N_i m_i} = q^2 \langle D \rangle_z \quad (45)$$

El segundo cumulante nos da la polidispersidad de la distribución :

$$K_2 = q^4 < (d D)^2 >_z \quad (46)$$

El correlacionador es digital y está integrado al software (llamado Automeasure) de una microcomputadora, y puede usarse con 64, 128 y 256 canales de correlación. Cada canal mide cambios en la fluctuación de luz sobre un particular lapso de tiempo (llamado tiempo muestra). El correlacionador trabaja contando fotones, más que medir intensidades de luz. Para tiempos de muestra muy cortos, el cambio en niveles de luz es pequeño, las partículas no han tenido tiempo para moverse más lejos. En términos estadísticos, puede decirse que las posiciones de las partículas sobre tiempos cortos son altamente correlacionados. Para tiempos muestra muy largos, las posiciones de las partículas serán completamente al azar comparado con sus posiciones iniciales. Hablando estadísticamente, las posiciones de las partículas para tiempos muestra largos no son correlacionados del todo (40).

REACTIVOS Y MATERIALES:

- Agua destilada.
- Cubeta de cuarzo.

INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Espectrofotómetro de dispersión de luz.
- Software para aplicaciones Malvern Automeasure.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Preparación de la muestra. Colocar una gota del líquido sobre una cubeta de cuarzo para espectrofotometría de dispersión de luz, completar con agua destilada, agitar y tirar tres cuartas partes de la solución, y volver a agregar agua destilada, repetir la operación hasta obtener una solución transparente ligeramente azulada.
- 2.- Encender la computadora, entrar al software Malvern Instruments Automeasure, seleccionar la distribución de tamaño de partículas como el análisis a realizar, seleccionar detalles del experimento para corroborar los datos de la muestra y hacer observaciones sobre la misma.
- 3.- Ajustar el aparato con un ángulo del brazo del dispersor a 90°C, ajustar a una lectura ideal en la pantalla en cuanto a la cuenta de partículas.
- 4.- Comenzar la lectura de la muestra seleccionando medición de la muestra en la pantalla, imprimir los resultados y la gráfica obtenida en la pantalla.

CALCULOS :**DIAMETRO PROMEDIO DE PARTICULAS :**

Se lee directamente de la pantalla, el software realiza los cálculos necesarios.

NUMERO PROMEDIO DE PARTICULAS :

Conociendo el diámetro promedio de partículas, y la composición del copolímero, puede determinarse el número promedio de partículas por gramo de emulsión, mediante la ecuación :

$$N_p = \frac{6 \cdot T}{\pi \cdot D_p^3 \cdot \rho_p} \quad (47)$$

Donde: N_p = Número de partículas por gramo de látex

T = Porcentaje de sólidos

D_p = Diámetro promedio de partículas

ρ_p = (Densidad del látex - % peso agua * densidad agua) / % peso polímero = densidad del polímero (sin agua)

5.2.10 DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR POR VISCOSIDAD INTRINSECA

PRINCIPIO:

La medida de la viscosidad juegan un papel muy importante en química macromolecular, desde que en 1926, Staudinger mostró su utilidad en la caracterización de polímeros. Debido a que una de las características más notables que diferencian los compuestos macromoleculares de las otras moléculas orgánicas, es el aumento considerable de la viscosidad de sus soluciones con respecto al disolvente puro, aún a concentraciones muy bajas. Este aumento de viscosidad depende del peso molecular del polímero, de su estructura lineal o ramificada y de sus interacciones con el disolvente (61).

Considerando un sistema polidisperso en un disolvente puro, las partículas poliméricas son grandes con relación a las moléculas del disolvente; de manera que se puede considerar este último como un medio continuo, pero también suficientemente pequeñas para que el flujo del disolvente alrededor de ellas sea todavía laminar.

La presencia del polímero perturba el flujo del disolvente puro; de hecho, ellas constituyen nuevas fronteras sólidas a lo largo de las cuales el disolvente tiene que moverse, lo que implica un trabajo suplementario de las fuerzas de frotamiento y correlativamente un aumento de la energía disipada en el medio. Este aumento de trabajo depende evidentemente de la naturaleza del líquido y se traduce, desde el punto de vista macroscópico por una viscosidad de la solución superior a la del disolvente puro (DIN 51562)(14,31,61).

Para evaluar la perturbación ocasionada por las partículas, independientemente del medio dispersante por la viscosidad intrínseca $[\eta]$, que es el número de viscosidad límite de una solución definida como (31,61):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad (48)$$

Donde: η_0 = Viscosidad del solvente
 η = Viscosidad de la solución
 c = Concentración del soluto (g/ml)
 $[\eta]$ = Viscosidad intrínseca (ml/g)

En soluciones muy diluidas, las partículas están muy alejadas; es posible considerar la perturbación total como la suma de las contribuciones de cada partícula. El cálculo se reduce a la perturbación debida a una sola partícula colocada dentro de un líquido continuo. Si las soluciones están concentradas, el estudio del fenómeno se hace mucho más complejo porque la aditividad de las perturbaciones no es válida ya que la presencia de una macromolécula tiene influencia sobre su vecina. La viscosidad intrínseca corresponde a la perturbación debida a una partícula aislada (61).

Teniendo una serie de polímeros homólogos, $[\eta]$ se incrementa con el peso molecular M , por lo que se toma esta relación como una medida de M (31).

Relación empírica Viscosidad intrínseca - Peso molecular.

Una de las primeras relaciones fue la de Staudinger: $[\eta] = K \cdot M^{.5}$ en la que K es una constante característica del sistema polímero disolvente considerado. Obtenida de datos experimentales, esta ecuación se utilizó por más de 10 años. Sin embargo, para muchos polímeros la influencia del peso molecular es demasiado grande.

Para corregir esto, se propuso la ecuación de Mark-Houwink-Sakarada:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (49)$$

En donde K y a son coeficientes que dependen de la naturaleza del disolvente, del polímero y de la temperatura pero independientes de la concentración y del peso molecular del polímero (31,61).

Esta ecuación es la que se utiliza actualmente; los valores de a se encuentran entre 0.5 y 1. Los valores bajos (0.5 - 0.7) corresponden generalmente a macromoléculas lineales flexibles, tales como los derivados polivinílicos con sustituyentes laterales poco voluminosos; el coeficiente a está mucho más cerca de 0.5 a medida que las cadenas están más plegadas sobre ellas mismas y más cercanas a la forma esférica.

Los valores comprendidos entre 0.8 y 1 corresponden a polímeros lineales, más rígidos y su posibilidad de configuración esférica estadística es más reducida a causa de la presencia de grandes sustituyentes laterales que impiden las rotaciones de los motivos monoméricos (61).

En la Tabla 11 se dan los valores de K y a para los polímeros poliácrilato de metilo y poliácrilato de etilo (31).

TABLA 11. RELACION ENTRE PESO MOLECULAR Y VISCOSIDAD.

POLIMEROS	DISOLVENTE	TEMP (°C)	$K \times 10^3$ (ml/g)	a	METODO
Poli(metil acrilato)	Acetona	25	5.5	0.77	Dispersión de luz
Poli(etil acrilato)	Acetona	25	51	0.59	Dispersión de luz

(Tomada de la ref. 31)

REACTIVOS Y MATERIALES:

- Viscosímetro de Ubbelohde con capilar l según DIN 51562 (4).
- Matraces aforados de 100 ml.
- Papel filtro No.43.
- Disolvente apropiado (acetona).

INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Cronómetro con precisión de lectura 0.1 seg.
- Baño de agua con termostato para una temperatura de 25 +/- 0.1°C.
- Balanza analítica.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- El contenido de sólidos de la muestra se deberá conocer o bien se deberá determinar antes de realizar la medición.
- 2.- Preparar una solución con respecto al contenido de sólidos, del 1.0%. Pesando directamente en el matraz aforado el látex.
El matraz que contiene la muestra se llena con el disolvente apropiado por debajo de la marca de aforo, agitar a temperatura ambiente hasta disolver, completar el volumen de la solución hasta la marca, adicionando más disolvente; homogenizar.
- 3.- Antes de realizar la medición, la solución debe ser filtrada a través de un papel filtro.

- 4.- Preparar con la solución (C) al 1%, soluciones de 3C/4, C/2 y C/4:
- | | |
|-------------------------------------------|------|
| 10 ml de solución C + 30 ml de disolvente | C/4 |
| 20 ml de solución C + 20 ml de disolvente | C/2 |
| 30 ml de solución C + 10 ml de disolvente | 3C/4 |
- 5.- Se llena el viscosímetro y se tempera en el baño de agua a 25°C con el disolvente y luego con las soluciones preparadas.
- 6.- Se determinan los tiempos de caída de la disolución y el disolvente entre las 2 marcas del viscosímetro. Como mínimo se deben realizar 3 mediciones cuyos valores no deban diferir en más de 0.4 seg. A partir de los valores individuales obtenidos se calcula el valor promedio.
- 7.- Los valores promedio de los tiempos de caída se corrigen sustrayendo el correspondiente tiempo (Δt) según la ecuación (49).

CALCULOS :

Corregir los tiempos promedio de caída para cada solución, sustrayendo el correspondiente número de segundos (Δt) con la siguiente ecuación (Corrección de Hagenbach de la energía cinética según DIN 51562 (43)):

$$\Delta t = \frac{E}{Kt^2} \quad (50)$$

Donde: $E/K = 10,000 \text{ s}^3$ constante del viscosímetro de Ubbelohde capilar I.
 $K = 0.01 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ constante del viscosímetro de Ubbelohde capilar I.
 $t =$ tiempo promedio de caída de la solución de polímero.

Calcular la viscosidad para cada solución según la ecuación:

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \frac{t - t_0}{t_0 \cdot C} \quad (51)$$

Donde: $\eta_{red} =$ Viscosidad reducida (ml/g)
 $t_0 =$ Tiempo de caída del disolvente (corregido)
 $t =$ Tiempo de caída de la solución de polímero (corregido)
 $C =$ Concentración de la solución del polímero (g/ml)

Graficar la viscosidad obtenida con la ecuación (50) contra la concentración en g/ml; extrapolar la gráfica hasta concentración cero por correlación lineal y tomar este valor como la viscosidad intrínseca de la muestra de látex.

Calcular el peso molecular con la ecuación 48, tomar los valores de K y a de la Tabla 11.

5.2.11 DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

PRINCIPIO:

El análisis térmico lo define ICTA (Confederación Internacional para el Análisis Térmico) como "término que cubre un grupo de técnicas en las cuales una propiedad física de una sustancia y/o sus productos de reacción son medidos como función de la temperatura". La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), junto con la termogravimetría, son los métodos más ampliamente usados de análisis térmico en la ciencia de los polímeros (2).

Las curvas de DSC reflejan cambios en la energía del sistema, cambios que pueden ser de origen químico o físico. La técnica es particularmente usada para polímeros porque la polimerización o los cambios de estructura son acompañados casi invariablemente por efectos energéticos tales como cristalización y punto de fusión, curado y otras reacciones, y la temperatura de transición vítrea (T_g); todas mostradas por las curvas características de DSC (2).

El estudio de la transición vítrea T_g por DSC se realiza en equipos especializados de Parkin Elmer, Dupont, etc., los cuales constan de un circuito de temperaturas medias que mide y controla la temperatura en dos recipientes, uno de referencia y el de la muestra; los que se ajustan a un programa predeterminado de tiempo y temperatura. Esta temperatura se representa sobre uno de los ejes de un registrador x - y, al mismo tiempo un circuito que diferencia las temperaturas compara entre los recipientes de la muestra y el de referencia, suministrando energía para calentar la resistencia situada en cada recipiente hasta que las temperaturas se mantengan iguales. Cuando la muestra experimente una transición térmica, la potencia de las dos resistencias se ajusta para mantener sus temperaturas, y entonces se registra sobre el segundo eje del registrador una señal proporcional a la diferencia de potencia. El área situada bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición.

Cuando se llega a la región de transición vítrea, tiene lugar la cristalización donde hay un descenso considerable en la capacidad calorífica (ΔC_p), registrándose un descenso en la curva y después vuelve a estabilizarse.

El incremento en la capacidad calorífica a la T_g representa una suma compleja de efectos conformacionales y vibracionales. Hay varios puntos sobre la curva que pueden tomarse arbitrariamente como T_g, el método más generalizado de obtener un valor de T_g es el siguiente: trazar tangentes en los cambios de pendientes pronunciadas (antes y después del descenso), se traza una recta entre los puntos de las tangentes, y el punto intermedio se toma como referencia y se lee en el eje x el valor correspondiente de temperatura T_g.

La T_g de un copolímero al azar es generalmente una función monotónica de su composición, y da una T_g simple; pero la situación es mucho más compleja para copolímeros en bloque (AB) con bloques incompatibles; dos regiones de transición corresponden aproximadamente a sus homopolímeros A y B.

El incremento en la Tg sobre polímeros con cadenas entrecruzadas es la base de un procedimiento que es ampliamente utilizado para la caracterización de el grado de curado de una resina, que corresponde al aumento de Tg que sufre el material después de un tiempo de calentamiento a una temperatura alta.

Las muestras se deben correr entre 50 a 60°C antes de la Tg esperada y la velocidad de calentamiento dependerá de la naturaleza de la muestra y el valor de Tg esperado. Esto con el fin de que se estabilice la línea base del equipo que debe ser horizontal (2).

REACTIVOS Y MATERIALES:

- Nitrógeno líquido.
- Charolas de aluminio portamuestras.

INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Balanza analítica.
- Differential Scanning Calorimeter 2100 DSC Dupont Instruments.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Se pesan aproximadamente 25 mg de muestra previamente seca según el procedimiento para formación de películas sobre la charola de aluminio, en la balanza analítica.
- 2.- Colocar la charola sobre el portamuestra del instrumento, enfriar el portamuestra con nitrógeno líquido.
- 3.- Establecer en el equipo las siguientes condiciones:

Atmósfera interior:	Nitrógeno
Intervalo de Temperaturas:	-60°C a 80°C
Velocidad de calentamiento:	10°C/minuto
Peso de la muestra	

- 4.- Comenzar el barrido cuando el portamuestras tenga la temperatura inicial de lectura.
- 5.- Localizar las Tg sobre la gráfica mediante el software del equipo e imprimir la gráfica.

5.2.12 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM).

PRINCIPIO:

La estructura sólida de varios polímeros, incluyendo cristales simples, se han estudiado con TEM; sin embargo, las aplicaciones de TEM han sido limitadas a investigaciones morfológicas de polímeros sólidos, no sólo porque el TEM no tiene suficiente poder de resolución para átomos o moléculas individuales incluyendo los polímeros sólidos, sino también porque las moléculas son fácilmente destruidas por la irradiación electrónica. Consecuentemente, se observa la morfología de las muestras por Difracción Electrónica (ED) del área seleccionada (2).

El TEM está diseñado para magnificar la imagen de un objeto o su modelo de ED por medio de un ligero cambio en la longitud focal de las lentes intermedias, es decir, por un cambio en la corriente eléctrica de las lentes. Lo anterior ocurre de la siguiente manera: Cuando las lentes (como las lentes intermedias y las lentes de proyección las cuales están bajo las lentes del objetivo) son enfocadas sobre la imagen hecha por las lentes del objetivo, se crea entonces la imagen magnificada de el objeto y se observa sobre la pantalla fluorescente; si sus longitudes focales se cambian, de modo que sean enfocadas sobre el modelo de difracción hecho por las lentes del objetivo en su plano focal posterior, entonces el modelo ED magnificado se observará sobre la pantalla. Cuando una apertura (llamada también apertura de área seleccionada), se introduce en el plano de imagen de las lentes del objetivo entonces se obtiene el modelo ED de un campo correspondiente de la muestra. Este método se llama área seleccionada ED (2).

El método de proyección de sombra, de réplica, de tinción (positivo o negativo) pueden mejorar considerablemente la resistividad a la radiación, y por consiguiente estos son los métodos utilizados para investigar la morfología de los polímeros sólidos con alto contraste.

El contraste en TEM se puede clasificar aproximadamente en dos tipos; contraste de amplitud y contraste de fase. El contraste de amplitud se clasifica además en contraste de masa denso y contraste de difracción. La palabra contraste de difracción se usa para muestras cristalinas, aunque el término contraste "Bragg" se usa en algunos casos. Casi no hay absorción de electrones de alta energía cuando pasan a través de la muestra; introduciendo una abertura pequeña (apertura del objetivo) en el plano focal posterior de los lentes del objetivo, los electrones dispersados por la muestra fuera de la abertura serán atrapados. Así este efecto de absorción induce el contraste de amplitud (2).

La tinción negativa con acetato de uranio o ácido fosfotúngstico (que es un método común en el campo de la investigación biológica), tinción con OsO_4 o RuO_4 , y sombreado con metales pesados como aleaciones de Pt-Pd realzarán el contraste de masa densa.

En microscopía electrónica de transmisión de alta resolución muestras muy delgadas, que pueden ser tratadas como objetos uniformes, son observadas usando un voltaje de aceleración alto regularmente (al menos 100 kV). En este caso la resolución límite deberá ser estimada de el punto de vista del contraste de fase basados en el tratamiento de Scherzer.

La resolución verdadera está inherentemente limitada por la longitud de onda, el ángulo de apertura máxima, el ángulo de iluminación, la amplitud de defoco, y el coeficiente de aberración esférica (2).

REACTIVOS Y MATERIALES:

- Nitrógeno líquido.
- Ácido fosfotúngstico R.A.
- Rejillas con película de carbón.
- Tubos de ensayo.

INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Microscopio Electrónico Analítico JEOL-100CX.
- Portamuestras de enfriamiento.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Se agrega una gota del látex a un tubo de ensayo y se completa con agua, tapar y agitar para homogeneizar, tirar la mitad del contenido y agregar nuevamente agua, esto se repite hasta obtener una solución ligeramente turbia.

NOTA :

Para mejorar el contraste se agregó a las muestras 3 y 6 ácido fosfotúngstico como agente de tinción negativa, que además de darle a las micelas un efecto negativo evita que las micelas se unan y pierdan su forma esférica. Se dejaron reposar las muestras por 30 días.

- 2.- Colocar una gota de la solución sobre la rejilla con la película delgada de carbón, a continuación se sumerge en nitrógeno líquido por unos segundos hasta congelar la muestra.
- 3.- Colocar la rejilla en el portamuestras de enfriamiento e introducir en el microscopio. Se deja evaporar el agua de la muestra dentro del microscopio.
- 4.- Realizar las observaciones con el método de Microscopía de Transmisión de Campo Claro a 100 kV.
- 5.- Se toman las micrografías de áreas típicas de la muestra donde se observen las micelas claramente.
- 6.- Medir los diámetros de las partículas directamente sobre el negativo, de cada uno de los látices para calcular el diámetro promedio de partícula.

5.2.13 PRUEBAS MECANICAS PARA PELICULAS DE POLIMEROS EN DISPERSION.

PRINCIPIO:

1. FORMACION DE PELICULA.

El látex es un conjunto de partículas poliméricas dispersas en agua formando una dispersión. Algunos látexes forman películas transparentes, continuas y con tenacidad grande, mientras que otros forman películas discontinuas, opacas y quebradizas. El tipo de película que se obtenga está en función del tipo de polímero utilizado, su composición y de las condiciones de secado (32,42,62,63).

Inicialmente los látexes contienen un máximo de 60% en peso de polímero, a estas concentraciones las partículas presentan movimiento browniano y éste se va restringiendo a medida que el agua se va evaporando, después las partículas entran en contacto unas con otras (floculación) y posteriormente coalescen formando una película continua en el mejor de los casos (32,42,62,63).

Las propiedades mecánicas de dichas películas estarán influenciadas altamente por el tipo de película al final del proceso.

En la formación de películas se tienen básicamente cuatro zonas:

- a) Dispersión.
- b) Floculación.
- c) Coalescencia y deformación.
- d) Interdifusión.

Floculación.

A medida que se evapora el agua, el contenido de sólidos aumenta y disminuye la distancia entre partículas. La dispersión se desestabiliza y al llegar a un valor crítico, se observa la floculación (58).

La floculación de estos materiales puede llegar hasta un contenido de sólidos máximo de 74% en peso de polímero (debido a la suposición que la estructura de dichas partículas tienen una geometría esférica). En algunos polímeros se ha observado este empaquetamiento máximo romboedral (28,63).

En esta etapa es importante la tensión interfacial polímero-agua, la presencia de capilares por los que se evapora el agua al llegar a la superficie creando diferencias de presión que facilita la compactación del material. En el límite de esta etapa se observa una disminución drástica de la velocidad de evaporación de agua (63).

Es necesario tomar en cuenta los radios de curvatura porque la deformación y la futura coalescencia dependerá de ellos, debido a la relación entre los radios de curvatura y el ángulo de contacto entre dos esferas (63).

Otro factor importante en este proceso son los módulos elásticos y los coeficientes de Poisson, ya que si el material tiene un módulo elástico muy bajo (material muy viscoso), se presenta directamente la coalescencia sin observarse el punto de compactación (28,33).

Algunos factores como la temperatura del sistema, la T_g del polímero, el módulo elástico, las cargas superficiales, la polidispersidad y estructura del polímero aumentarán o disminuirán la barrera energética para quedarse en floculación o proseguir a la coalescencia de dichos materiales.

Coalescencia.

La coalescencia es cuando se pierde la identidad de dichas partículas y sus interfaces se pierden, es decir, la distribución de tamaños cambia, se forman partículas de mayor tamaño a partir de los agregados de la floculación. Dicho proceso requiere que se haya presentado el proceso de floculación y de deformación en algunos casos. En este proceso la tensión interfacial agua-aire es de importancia, así como la tensión interfacial polímero-agua (63). En los modelos de Vanderhoff se puede apreciar una relación muy importante entre los radios de curvatura y los valores de presión interfacial. La presión interfacial está determinada por el tamaño de partícula y el desarrollo de los radios de curvatura en el proceso de coalescencia de dichas partículas (62,63).

Es importante en la formación de películas la presencia de flujo viscoso para obtener películas continuas y con buenas propiedades. Se pueden tener 3 casos de coalescencia: coalescencia total, adhesión y encapsulado.

Interdifusión de cadenas.

Este proceso le da las propiedades mecánicas máximas a las películas formadas, ya que mejora a medida que la interdifusión avanza. La interdifusión aumenta al aumentar el grado de entrecruzamiento y disminuye al aumentar la masa molecular y la incompatibilidad de fases (26).

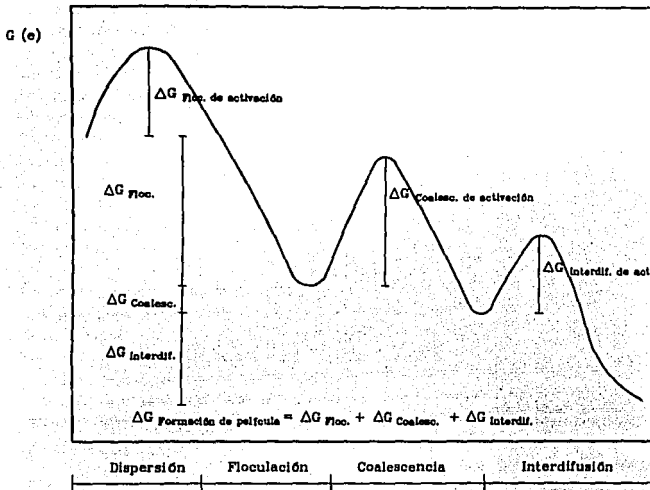
Esto nos da a entender que el proceso de formación de película es un proceso dinámico hasta llegar a un estado de equilibrio en el cual el grado de homogeneidad y las propiedades mecánicas de la película llegan a su máximo dentro de los límites permisibles en función de la estructura del polímero en cuestión.

2. PROPIEDADES MECANICAS.

Las propiedades mecánicas de las películas de polímeros determinan las aplicaciones que pueden tener, debido a que las aplicaciones se fundamentan en su comportamiento mecánico.

El comportamiento mecánico de estos materiales está definido por sus factores estructurales y por factores ambientales (45):

FIG. 9 DIAGRAMA DE LA FORMACION DE PELICULA



Fuerzas que participan en la coalescencia:

Fuerzas que promueven la coalescencia:

- Fs Fuerzas debidas a la interfase polímero-agua y polímero-aire
- Fc Fuerzas capilares como resultado del empaquetamiento del polímero
- Fv Fuerzas de atracción de Van der Waals
- Fg Fuerza de gravedad
- Ft Fuerzas termodinámicas, entropía de mezclado e interacciones entre cadenas de polímero
- Fw Energía tomada del entorno para evaporar el agua

Fuerzas que previenen la coalescencia:

- Fe Repulsión electrostática o estérica
- Fd Propiedades viscoelásticas de las partículas del polímero

Coalescencia: $F_s + F_c + F_v + F_g + F_t > F_e + F_d$

Antes de la Floculación: $F_w + F_c > F_e$

Después de la Floculación: $F_s + F_c + F_v + F_g + F_t > F_d$

(Tomada de la ref.57)

Los factores estructurales más importantes son:

- a) Tipo de monómeros utilizados y su relación.
- b) Peso molecular.
- c) Entrecruzamientos.
- d) Ramificaciones.
- e) Cristalinidad y morfología de éstos.
- f) Proceso de polimerización.
- g) Estructura del copolímero (al azar, en bloque, etc.).
- h) Plastificantes y reticulantes.
- i) Orientación molecular.
- j) Cargas superficiales.

Los factores ambientales importantes son:

- a) Temperatura.
- b) Presión.
- c) Tiempo, frecuencia o velocidad del esfuerzo.
- d) Tipo de deformación (biaxial, tensión, etc.).
- e) Historia térmica.
- f) Condiciones atmosféricas (humedad, etc.).

Debido a la naturaleza viscoelástica de los polímeros, existe una fuerte relación con la temperatura y el tiempo de la prueba. La naturaleza viscoelástica implica que los polímeros tienen dos componentes: viscoso y elástico. El componente viscoso se relaciona con la velocidad de deformación, siendo proporcional a la fuerza aplicada. El componente elástico se relaciona mediante la proporcionalidad de deformación con la fuerza aplicada. En sistemas viscosos todo el trabajo sobre el sistema se disipa en forma de calor; y en sistemas elásticos el trabajo se almacena como energía potencial (45).

Prueba de Tensión.

La relación de la prueba de tensión a las aplicaciones no es muy clara como generalmente se asume. Debido a la naturaleza viscoelástica de los polímeros y su sensibilidad a muchos factores, la prueba de tensión es sólo una guía para conocer el comportamiento del polímero en una aplicación determinada. Para dar una caracterización más extensa, se requiere información del material a diversas temperaturas, velocidades de prueba y complementar la información con pruebas alternas como la de esfuerzo-relajación y la de "creep" (45).

Las curvas de tensión nos proporcionan información sobre la fuerza del material así como de su tenacidad. El concepto de tenacidad se puede definir como el área bajo la curva de tensión, es un parámetro que indica la energía que el material absorbe antes de romperse, esta cantidad de energía absorbida se encuentra relacionada con la resistencia al impacto. Materiales quebradizos tendrán una resistencia al impacto baja y el área bajo la curva será también menor en comparación a materiales dúctiles porque presentan una elongación mayor a la ruptura (45).

La prueba de tensión mide el esfuerzo al irse deformando la muestra a una velocidad constante. Esta prueba es la más ampliamente difundida y está descrita en las normas ASTM D638, D882 y D412 (4).

El comportamiento de los polímeros se mide a una velocidad constante de deformación (dE/dt).

Definimos Deformación como una cantidad adimensional que nos da a conocer la relación en el cambio de longitud de la muestra al ser elongada mediante la aplicación de una carga (esfuerzo) (45).

$$\text{Deformación ingenieril :} \quad E = (L - L_0)/L_0 \quad (52)$$

$$\text{Deformación real :} \quad E = \ln (L/L_0) \quad (53)$$

donde :
 E = Deformación
 L = Longitud a un esfuerzo dado
 L_0 = Longitud inicial de la probeta

Esfuerzo se define como la medida de la carga por área transversal de la muestra. Sus unidades pueden ser Kg/mm^2 o MPa (megapascuales).

En la curva de tensión se pueden observar diferentes zonas:

- Zona lineal o zona proporcional.
- Punto de fluencia.
- Estiramiento en frío.
- Ruptura del material.

En la zona lineal se puede obtener el módulo de Young:

$$M = \frac{dS}{dE} \quad (54)$$

donde:
 M = Módulo de Young
 S = Esfuerzo
 E = Deformación

El punto de fluencia es la zona en la cual, en la gráfica de Esfuerzo contra Deformación, se obtiene un cambio en la pendiente muy dramático y que en algunos casos puede llegar a tener un valor de cero. El máximo en el límite elástico se denomina límite de fluencia (45).

El punto de fluencia puede ser un máximo o una región en la que la curvatura cambia mucho y puede llegar a tener una pendiente de cero. Este fenómeno no lo presentan todos los materiales.

El estiramiento en frío procede al punto de fluencia y la pendiente es el coeficiente de endurecimiento del material que nos da a conocer cuánta energía puede almacenar el material. Se presenta en el mínimo posterior al límite de fluencia.

El estiramiento en frío se manifiesta como un encuellamiento durante el estiramiento. El encuellamiento del material se localiza en una región del área transversal, que es menor a la de su entorno. Este proceso se relaciona con el proceso de endurecimiento ya que de otra manera el material se romperá en el encuellamiento (29).

El proceso de endurecimiento es el resultado de la orientación molecular que incrementa el módulo y la fuerza tensil (29).

Al introducir energía al material, en el estiramiento se localizan zonas en las que la temperatura se aumenta hasta la temperatura de transición. Estiramiento en frío era asumido como el estiramiento punto por punto del material cerca de su Temperatura de transición vítrea (T_g) (29,45).

Debido a la capacidad calorífica (C_p) tan baja de los polímeros es posible que pequeñas cantidades de energía (calor) produzcan un incremento suficientemente grande en la temperatura y coloque al material por arriba de su temperatura de transición vítrea secundaria (45).

La dilatación puede ir acompañada por la formación de "micro-huecos". Algunas teorías sugieren que la fluencia se debe grandemente a la formación de huecos o fallas.

El último punto importante en la gráfica es la presencia del esfuerzo y la deformación últimos al romperse el material, en este punto el material comienza a presentar fisuras que son cuarteaduras microscópicas que dan lugar a la ruptura del material al ser sometido a mayores deformaciones.

Aunque las rupturas debido a esfuerzos aparezcan fisuras verdaderas, normalmente contienen 50% de polímero orientado.

Las cuarteaduras debido a esfuerzos localizados consisten en una hilera de huecos de 25 a 200 Angstroms en tamaño separados por cadenas de polímero orientado (han sido detectados mediante difracción de rayos X de bajo ángulo) (45).

Las curvas experimentales se obtienen como carga (Kg) contra elongación (mm). Estos valores necesitan relacionarse con la velocidad del cabezal, velocidad del papel, escala utilizada y hacer una transformación del esfuerzo ingenieril (Kg/mm^2) y multiplicarlo por el cambio del área instantánea para obtener la curva del esfuerzo real contra deformación.

Modelo de Maxwell.

La curva de Tensión se puede representar por el modelo de Maxwell que consiste en un resorte y un amortiguador en serie.

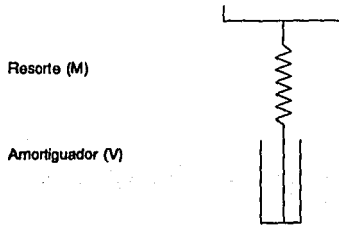
El modelo se representa por la ecuación siguiente:

$$S = K V (1 - \exp (M E / K V)) \quad (55)$$

donde: S = Esfuerzo
 E = Deformación
 K = Velocidad de la prueba = dE/dt
 V = Viscosidad del amortiguador
 M = Módulo elástico del resorte

En el caso del elemento de Maxwell, la pendiente inicial nos da el módulo que es independiente de la velocidad de deformación ya que la primera zona corresponde al estiramiento del resorte. A mayor elongación, la pendiente de la curva decrece y su magnitud está en función de la velocidad de la prueba cuando el amortiguador empieza a relajar parte del esfuerzo. Eventualmente el resorte deja de estirarse y toda la elongación proviene del movimiento del amortiguador (45).

FIG. 10 ELEMENTO DE MAXWELL



(Tomada de la ref.57)

Módulo Elástico

El módulo elástico mide la resistencia de los materiales a la deformación cuando fuerzas externas se han aplicado:

$$M = dS / dE \quad (56)$$

La característica fundamental de los materiales isotrópicos es que sus propiedades son las mismas en todas las direcciones, como los polímeros no orientados y amorfos. El valor del módulo de Young es dependiente de la velocidad de la prueba. Si la deformación es muy rápida el módulo tendrá un valor mayor.

Factores que afectan al comportamiento mecánico del material.

Temperatura de Transición Vitrea (Tg). Si la movilidad de las cadenas de los polímeros es muy grande la Tg será menor a si dicha movilidad es limitada por factores estructurales como pueden ser ramificaciones, presencia de grupos voluminosos, entrecruzamientos o a la presencia de grupos polares que puedan formar puentes de hidrógeno con otros grupos funcionales.

Los polímeros a temperatura más baja de la Tg presentan una movilidad de cadena muy reducida siendo más duros que por encima de su Tg siendo más suaves y flexibles. Las propiedades mecánicas muestran profundos cambios en la región de la Tg.

Temperatura de la Prueba. Al cambiar la temperatura del experimento se afecta principalmente la zona proporcional en donde se localiza el Módulo de Young. Al incrementar la temperatura pasando por la Tg se puede observar que la elongación a la ruptura disminuye y al disminuir la temperatura no se observa el punto de fluencia. A temperaturas mayores se presenta el punto de fluencia y se incrementa grandemente. Finalmente a temperaturas muy altas la deformación disminuye otra vez. El punto de fluencia aparece alrededor de la Tg. Para observar el punto de fluencia a medida que la temperatura es mayor, la velocidad de la prueba tiene que ser mayor. La temperatura, en general es inversamente proporcional al esfuerzo y a la deformación en el punto de fluencia en el caso de polímeros amorfos, y en algunos polímeros cristalinos la deformación en el punto de fluencia es directamente proporcional (45).

Velocidad de la Prueba. El módulo y la elongación hasta la ruptura se relacionan a la velocidad de la prueba. En polímeros quebradizos si la velocidad de la prueba es mayor, se observará una disminución en la elongación hasta la ruptura. En el caso de materiales elastoméricos, al incrementar la velocidad se obtiene un incremento en la elongación hasta la ruptura.

Peso Molecular. Para polímeros de muy bajo peso molecular, se presentan como líquidos viscosos si la Tg es menor a la temperatura ambiente. A mayor peso molecular los elastómeros se comportan como materiales "pegajosos" pero con baja fuerza y poca elongación hasta la ruptura. En el caso de materiales elastoméricos, al incrementar la velocidad se obtiene un incremento en la elongación hasta la ruptura. A pesos moleculares altos (10^5 o mayores), las moléculas se enredan lo suficiente presentando comportamiento elástico en deformaciones pequeñas (45). En el caso de que la Tg sea mayor a la temperatura ambiente, los materiales son quebradizos y se presentan entrecruzamientos antes de que el polímero pueda presentar la estructura para resistir cargas posteriores sin romperse.

Entrecruzamientos. Los entrecruzamientos aumentan la elongación hasta la ruptura haciendo que la estructura del polímero pueda almacenar mayor energía antes de la ruptura. Según la teoría cinética de la elasticidad de hules el número promedio molecular entre entrecruzamientos es inversamente proporcional al esfuerzo (45). La ecuación es la siguiente:

$$S = (DRT/Mc)[(1-2Mc/Mn)(L/L_0)(L/L_0)^2] \quad (57)$$

donde:

- S = Esfuerzo
- D = Densidad del polímero
- R = Constante de los gases
- T = Temperatura ambiente (K)
- L₀ = Longitud inicial de la muestra
- L = Longitud de la muestra a una cierta elongación
- Mc = Número promedio molecular entre entrecruzamientos
- 2Mc/Mn = factor de corrección que toma en cuenta al número promedio del polímero

Copolimerización y Plastificación. Mediante la copolimerización y/o plastificación se pueden obtener cambios en la Tg del sistema utilizado. Los plastificantes pueden aumentar la tendencia de los polímeros a ser quebradizos si presentan una temperatura de transición vítrea secundaria. En el caso de que los polímeros sean muy cristalinos y quebradizos, es posible mejorar sus propiedades mecánicas desplazando la Tg.

REACTIVOS Y MATERIALES:

- Molde de Teflón de 150 x 150 mm.
- Suaje para hacer probetas tipo ASTM D1708 (4).
- Termómetro de mercurio.

INSTRUMENTOS Y EQUIPO:

- Balanza granataria.
- Estufa de secado.
- Interfase tipo Data Systems Adapter.
- Máquina Instron Modelo 1125.
- Prensa neumática manual.
- Software Series IX Automated Materials Testing System 1.07.

PROCEDIMIENTO:

A. Formación de Películas (46,57).

- 1.- Agregar 50 gramos de muestra al molde de teflón.
- 2.- Dejar secar en una estufa a una temperatura de 40°C (por arriba de la Tg de los polímeros), por 5 días, hasta la total desaparición de la coloración blanca, la película debe quedar transparente.
- 3.- Temperar las películas a temperatura ambiente, y con el suaje cortar las probetas presionandolo con la prensa, evitando que haya burbujas en éstas. Es importante no jalar o deformar las probetas para no afectar su comportamiento mecánico. Hacer al menos 7 probetas por muestra.

- 4.- Identificar las probetas y tomar medida de sus dimensiones (largo, ancho y espesor).

B. Pruebas mecánicas (45,57).

- 1.- Encender el Equipo y la computadora. Entrar al Software de aplicaciones para las pruebas de Tensión de materiales norma ASTM 1708 (4).

- 2.- Teclear el número de muestra y el nombre del operador.

- 3.- Establecer las siguientes condiciones para las pruebas:

Velocidad de la carta (pts/seg):	18.21
Velocidad del cabezal (mm/min):	100.00
Escala utilizada para la carga (Kg):	10.0
Temperatura ambiente (°C):	23°C
Humedad ambiente:	50.0 %

- 4.- Teclear los datos de la probeta al software.

Ancho (mm):
Espesor (mm):
Largo (mm):
Distancia del asidero (mm):

- 5.- Realizar la prueba hasta la ruptura del material.

- 6.- Realizar por lo menos 5 pruebas para cada muestra diferente.

- 7.- Imprimir los resultados, promedio y desviación estándar, junto con la gráfica de Esfuerzo - Deformación de la muestra.

6. RESULTADOS.

Se realizaron las seis síntesis por el proceso de polimerización mencionado en el capítulo 5 de forma similar. En el proceso batch o polimerización de la semilla se observó el comienzo de la polimerización alrededor de los 78 - 82 °C, por cambio en la coloración de la mezcla de blanco opaco a blanco azulado, además de un aumento rápido en la temperatura por la exoterma de la reacción. Las dosificaciones comenzaron cuando la temperatura de reacción llegó a 85°C.

La temperatura de reacción durante la dosificación de los monómeros fue de 85°C, y la exoterma fue suficiente para mantener la temperatura de reacción durante todo el proceso, se observó un mayor reflejo en las muestras 1 y 2.

Durante la dosificación aumentó la viscosidad notoriamente en la segunda mitad de las dosificaciones, la agitación a 60 rpm fue suficiente para homogeneizar la emulsión en todo el proceso.

6.1 RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE pH, CONTENIDO DE SOLIDOS, VISCOSIDAD Y DENSIDAD.

Los resultados experimentales de las muestras sintetizadas son los siguientes:

TABLA 12. RESULTADOS DE pH, CONTENIDO DE SOLIDOS Y VISCOSIDAD

ANALISIS:	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
pH	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0	2.0
Cont. Sólidos (%)	49.4	49.8	49.6	49.5	49.4	49.4
Viscosidad (mPas)	54.0	65.5	61.0	64.0	57.5	65.5
Densidad (g/cm ³)	1.12423	1.09758	1.09156	1.07974	1.07646	1.06364

En los resultados anteriores se observa que el pH, el contenido de sólidos y la viscosidad son dependientes únicamente del proceso de polimerización y que la densidad depende además de la relación entre los monómeros ya que tiene una tendencia a disminuir linealmente con la reducción del acrilato de metilo y aumento de acrilato de etilo. Esto se debe a que el acrilato de metilo tiene menor densidad que el acrilato de etilo (tabla 1).

6.2 RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE CONTENIDO DE MONOMERO RESIDUAL Y TURBIDEZ.

Los resultados experimentales de las muestras sintetizadas son los siguientes:

TABLA 13. RESULTADOS DE CONTENIDO DE MONOMERO RESIDUAL Y % TRANSMITANCIA (TURBIDEZ)

ANALISIS:	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
Cont. Monómero residual (%)	0.24	0.25	0.23	0.21	0.18	0.25
% Transmitancia (Turbidez)	78.0	80.6	80.7	78.8	77.5	78.2

En los resultados anteriores se observa que el contenido de monómero residual no presenta alguna tendencia a aumentar o disminuir con el cambio de la relación de monómeros acrílicos. La conversión final es alta por lo que la polimerización se realiza con una buena eficiencia.

En el agotamiento casi total de los monómeros acrílicos es importante el tiempo de polimerización al finalizar las dosificaciones para hacer reaccionar los monómeros residuales, ya que tener una cantidad alta de éstos puede limitar sus aplicaciones, tener problemas de seguridad y salud, y problemas en su almacenamiento.

Se observa además, que la turbidez es dependiente únicamente del proceso de polimerización ya que no presenta alguna tendencia a aumentar o disminuir con el cambio de la relación de monómeros acrílicos. Esto es debido a que la turbidez depende del tamaño de partícula, y éste a su vez de la cantidad de tensoactivo adicionado en el proceso, a mayor tensoactivo es mayor el número de micelas formadas y el porcentaje de transmitancia aumenta.

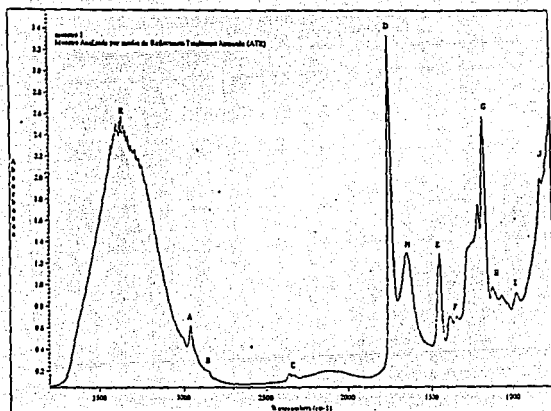
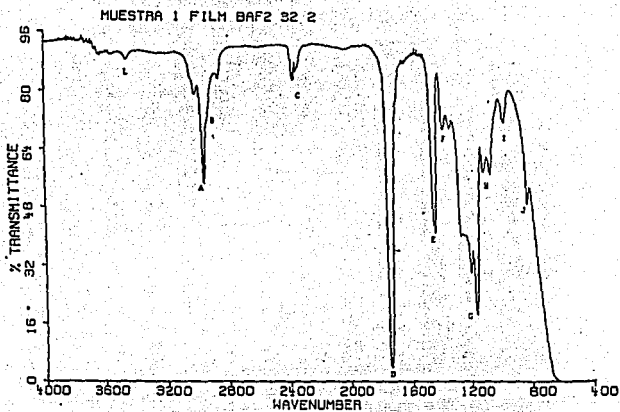
6.3 ESPECTROS DE INFRARROJO.

A continuación se presentan los espectros de infrarrojo de las 6 muestras (fig. 11), analizadas por duplicado, graficadas contra absorbancia y contra porcentaje de transmitancia. Las muestras graficadas contra absorbancia fueron realizadas por medio de Reflectancia Totalmente Atenuada (ATR) sin secar y las muestras graficadas contra transmitancia fueron secadas a 40°C y analizadas sobre cristales de Fluoruro de Bario. Ambos en equipo FTIR de NICOLET, las lecturas de las alturas de los picos de interés se obtuvieron directamente del software del equipo.

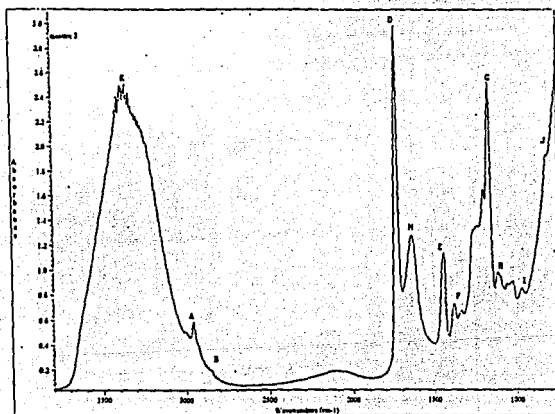
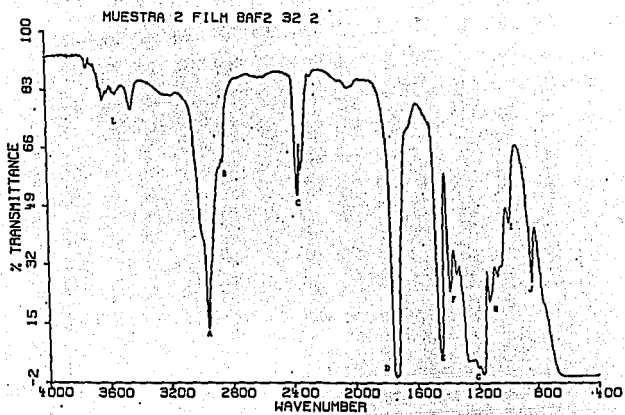
Al comparar los infrarrojos obtenidos de las muestras 1 y 6 con los de la figura 7, se observa que son muy similares y prácticamente iguales por lo que como método de identificación, la espectroscopia de infrarrojo es muy precisa.

FIG. 11 ESPECTROS DE INFRARROJO

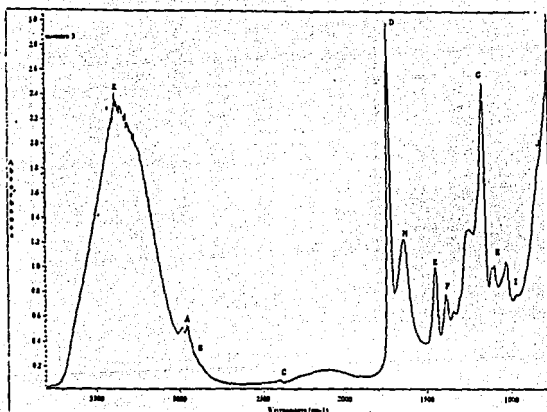
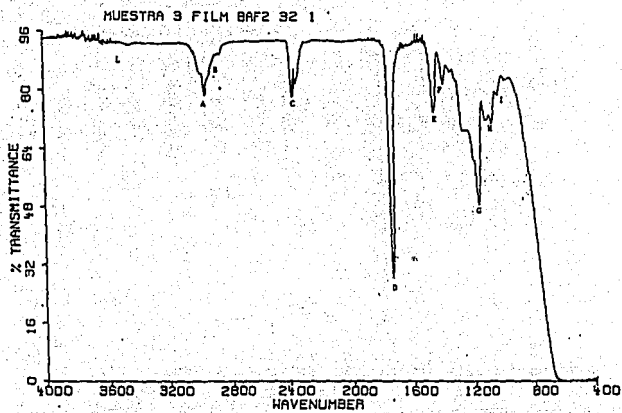
A) MUESTRA 1



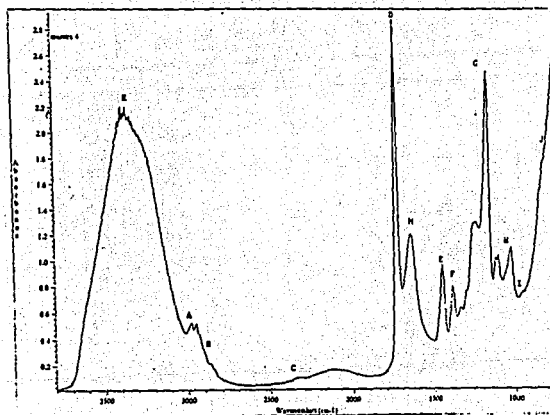
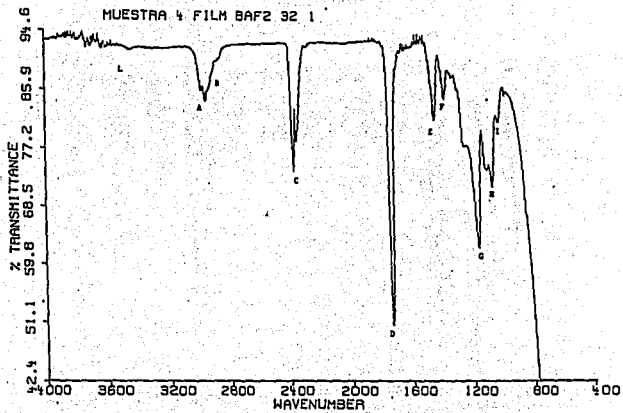
B) MUESTRA 2



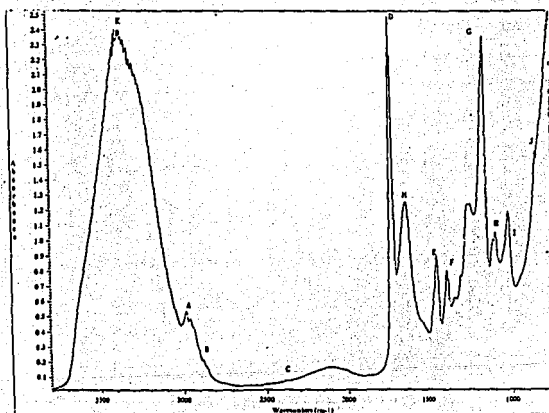
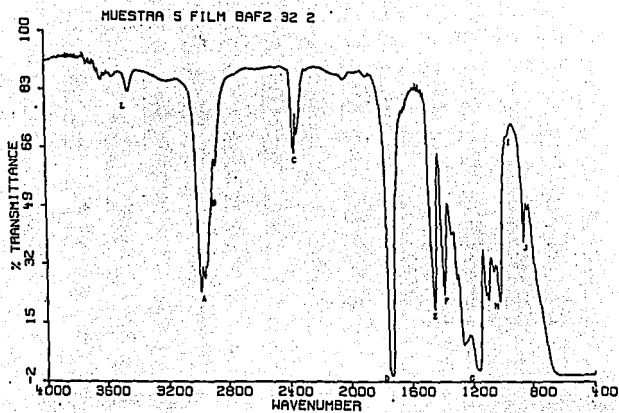
C) MUESTRA 3



D) MUESTRA 4



E) MUESTRA 5



F) MUESTRA 6

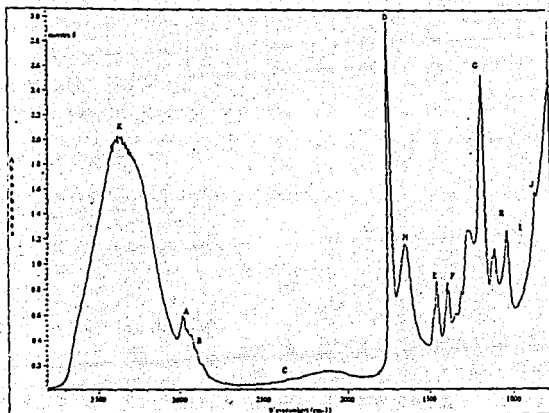
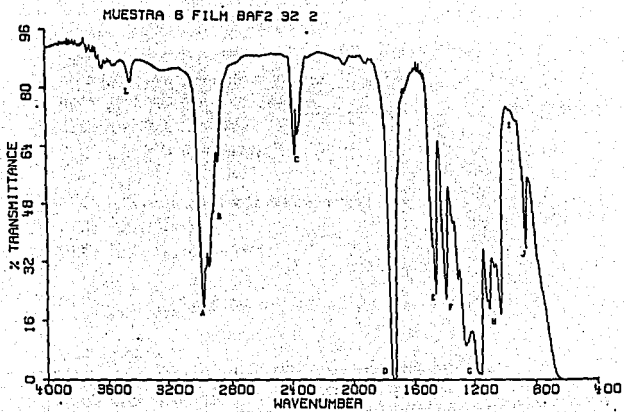


TABLA 14. INTERPRETACION DE ESPECTROS PARA LAS FIGURAS 11 Y 13

FTIR

- A) CH_3 , CH_2 Alargamiento asimétrico.
 B) CH_3 , CH_2 Alargamiento simétrico.
 C) Ester vinílico. Sobretono.
 D) $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} = \text{O}$, Alargamiento.
 E) CH_3 , CH_2 vecino a $\text{C} = \text{O}$. Alargamiento.
 F) CH_3 , CH_2 Flexión.
 G) $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}$. Alargamiento.
 H) $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}$. Alargamiento.
 I) Ester vinílico.
 J) $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 K) $-\text{OH}$.
 L) $\text{C} = \text{O}$. Sobretono.
 M) H_2O . Flexión.

RAMAN

- A) CH_3 , CH_2 Alargamiento asimétrico.
 B) CH_3 , CH_2 Alargamiento simétrico.
 C) $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} = \text{O}$. Alargamiento.
 D) CH_3 , CH_2 vecino a $\text{C} = \text{O}$. Deformación.
 E) CH . Deformación.
 F) $\text{C} - \text{C}$. Alargamiento.
 G) $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}$. Alargamiento simétrico.
 H) Expansión de cadena.

En la relación cuantitativa entre la concentración y su absorbancia se tomaron las siguientes consideraciones para las gráficas de absorbancia contra número de onda (frecuencia):

TABLA 15. CONDICIONES DEL FTIR PARA LOS ANALISIS

Barridos por muestra (scan):	50	
Sensibilidad:	4 cm ⁻¹	
Límites de frecuencia:	4000 - 650 cm ⁻¹	
Lectura de absorbancia:	Por altura del pico	
Componentes:	Acrilato de Etilo	Acrilato de Metilo
Frecuencia:	1298.151 cm ⁻¹	970.137 cm ⁻¹

Se tomaron dos picos de absorbancia, uno para cada componente, para obtener la gráfica de calibración y encontrar los datos cuantitativos para cada muestra.

A continuación se relacionan las lecturas de absorbancia por altura de pico en las dos frecuencias mencionadas para cada muestra:

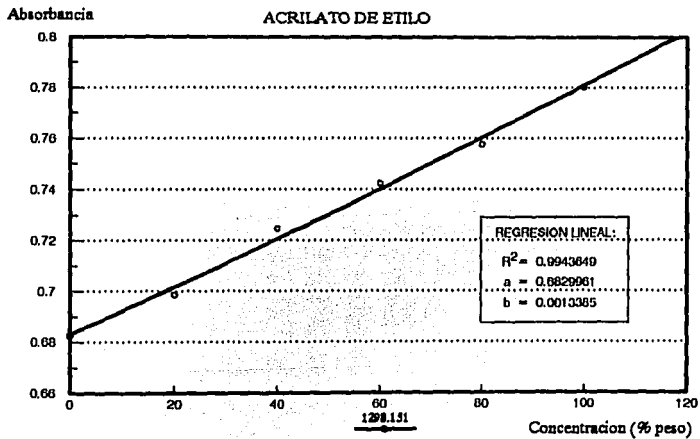
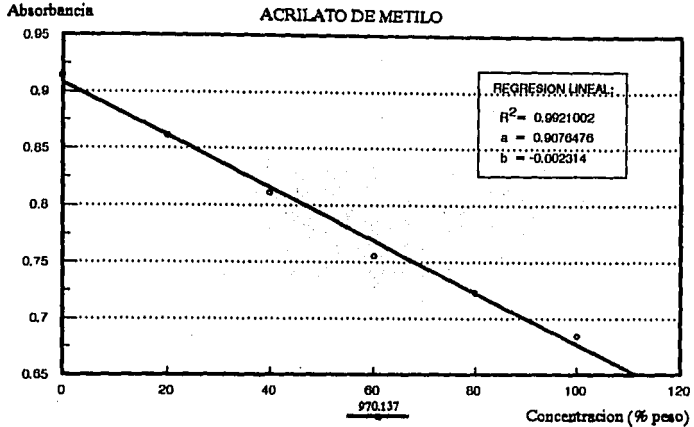
TABLA 16. RESULTADOS DEL FTIR PARA ANALISIS CUANTITATIVO

Componentes:	Acrilato de Etilo	Acrilato de Metilo
Frecuencia:	1298.151 cm ⁻¹	970.137 cm ⁻¹
MUESTRAS:	ABSORBANCIA:	
Muestra 1	0.68245	0.91459
Muestra 2	0.69871	0.86174
Muestra 3	0.72472	0.81124
Muestra 4	0.74240	0.75601
Muestra 5	0.75766	0.72335
Muestra 6	0.78029	0.68467
Coef. de correlación (r ²)	0.9943649	0.9921002

Los datos anteriores, junto con las gráficas, demuestran que los monómeros fueron adicionados en las cantidades indicadas y que la polimerización se llevó a cabo en la relación correcta.

Las gráficas obtenidas (fig. 12) pueden ser usadas como curvas de calibración para calcular la concentración de muestras desconocidas con una precisión elevada.

FIG. 12 GRAFICA DE ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION PARA
ANALISIS CUANTITATIVO POR FTIR



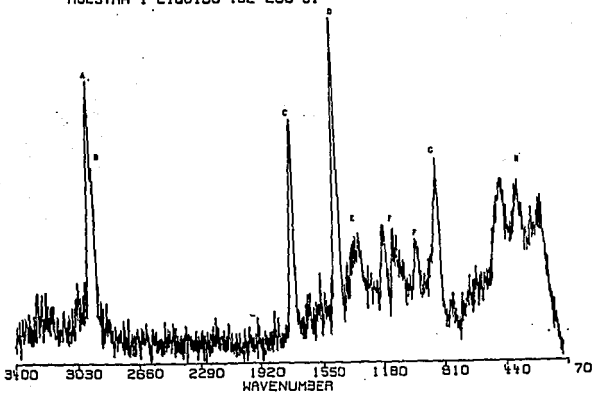
6.4 ESPECTROS RAMAN.

A continuación se presentan los espectros Raman de las 6 muestras:

FIG. 13 ESPECTROS RAMAN

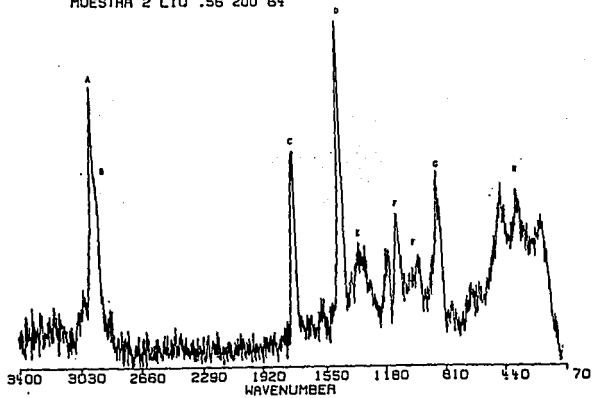
A) MUESTRA 1

MUESTRA 1 LIQUIDO .52 200 64

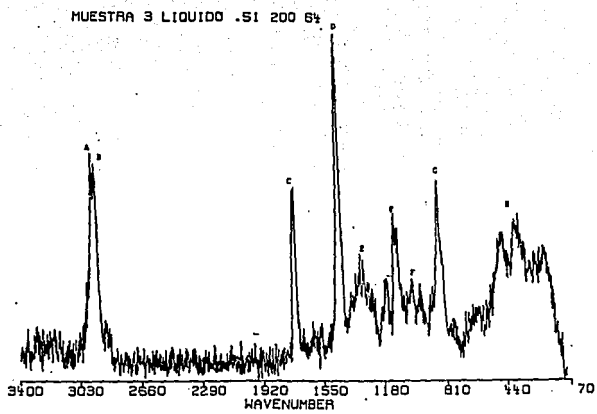


B) MUESTRA 2

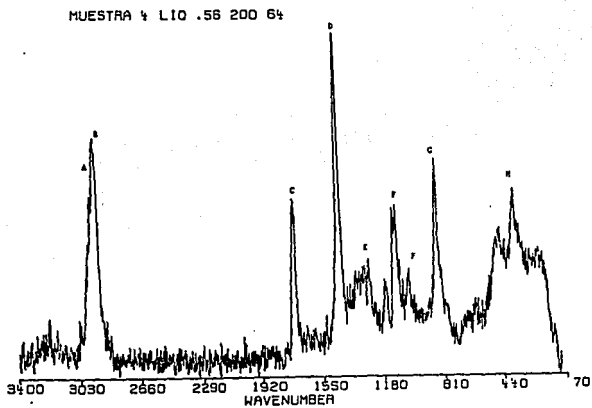
MUESTRA 2 LIO .56 200 64



C) MUESTRA 3

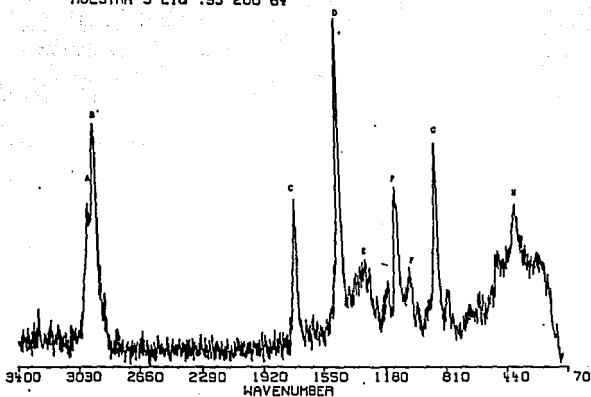


D) MUESTRA 4



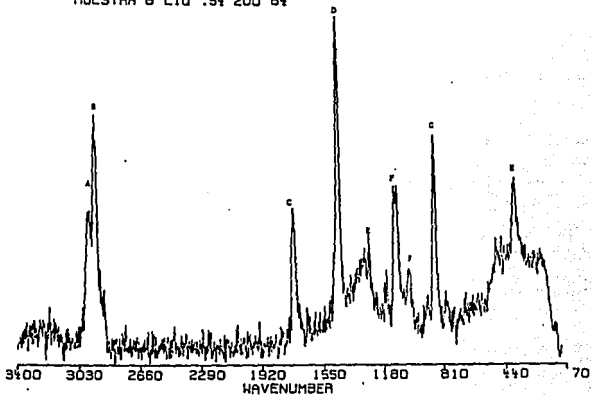
E) MUESTRA 5

MUESTRA 5 LIQ .55 200 64



F) MUESTRA 6

MUESTRA 6 LIQ .54 200 64



6.5 DIAMETRO Y NUMERO PROMEDIO DE PARTICULAS.

Los resultados de los tamaños de las partículas para las seis muestras según el procedimiento descrito en el punto 5.2.9, son los siguientes:

TABLA 17. RESULTADOS DEL DIAMETRO Y NUMERO PROMEDIO DE PARTICULAS

MUESTRAS:	Diámetro Promedio de partículas (nm)	Número Promedio de partículas por gramo	Número Promedio de partículas por ml
Muestra 1	110.6	5.572×10^{14}	6.265×10^{14}
Muestra 2	174.8	1.489×10^{14}	1.634×10^{14}
Muestra 3	167.6	1.699×10^{14}	1.854×10^{14}
Muestra 4	172.4	1.589×10^{14}	1.716×10^{14}
Muestra 5	172.3	1.597×10^{14}	1.719×10^{14}
Muestra 6	172.7	1.623×10^{14}	1.726×10^{14}

Con los resultados anteriores, junto con las gráficas de la distribución del tamaño de partículas (fig.14), se puede mencionar lo siguiente:

a) Las gráficas muestran que hay una distribución estadística homogénea con un crecimiento de las micelas constante y sin una apreciable formación de nuevos centros de iniciación de la polimerización.

b) Se observa además una gran reproducibilidad del proceso de polimerización utilizado, aún con el cambio de relación de los monómeros acrílicos. Debido a que como se mencionó en los resultados de transmitancia, el tamaño de partícula depende de la cantidad de tensoactivo adicionado en el proceso.

c) La muestra 1 es menor al resto de las muestras, esto se debe a que el peso molecular del acrilato de metilo es menor por lo que con una cantidad de semilla inicial igual en peso, dará mayores centros de iniciación de polimerización, y por lo mismo mayor número y menor diámetro de partículas, como se puede observar en la tabla de resultados anterior.

d) El catalizador al inicio es muy importante para definir el tamaño de partículas final, debido a que junto con el tensoactivo inicial define los centros activos iniciales y el número final de partículas; y que el diámetro de partículas crece durante todo el proceso de polimerización hasta el final de la dosificación de los monómeros, como se indica en los fundamentos teóricos.

e) Lo anterior hace suponer que aunque en la semilla la polimerización pueda llevarse a cabo en un inicio por nucleación homogénea por la solubilidad de los monómeros en agua, cuando comienza la dosificación la polimerización se lleva a cabo por nucleación micelar durante el resto del proceso.

A continuación se presentan las gráficas y tablas de los resultados para cada muestra.

FIG. 14 DIAMETRO PROMEDIO POR DISPERSION DE LUZ

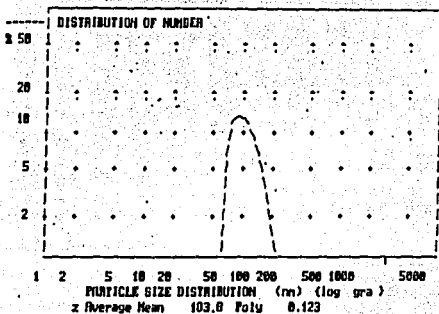
A) MUESTRA 1.

HALVERN ANALYSIS REPORT

Lotes muestra 1

Data Taken at 18:17:04 on 09:03:1994

Temperature 25.0 Viscosity 0.890 Refractive Index (Liquid) 1.330 Angle 90.0
 Particle Refractive Index (real) 1.590 (imag) 0.000
 Count rate 24.1 (1000's /sec)



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (na)
 DISTRIBUTION OF NUMBER

Class	i	amount	% below	Class	i	amount	% below
59.4	-	65.4	0.0	189.3	-	208.5	1.5
65.4	-	72.1	6.7	208.5	-	229.6	0.9
72.1	-	78.4	11.0	229.6	-	252.9	0.5
78.4	-	87.4	12.8	252.9	-	278.5	0.3
87.4	-	94.3	13.3	278.5	-	306.8	0.2
94.3	-	104.0	12.8	306.8	-	337.9	0.1
104.0	-	116.8	11.3	337.9	-	372.1	0.1
116.8	-	128.6	9.4	372.1	-	409.8	0.1
128.6	-	141.7	7.3	409.8	-	451.4	0.1
141.7	-	156.0	5.3	451.4	-	497.1	0.0
156.0	-	171.9	3.6	497.1	-	547.5	0.0
171.9	-	189.3	2.4	547.5	-	603.0	0.0

Dist. mean 110.6 St.Dev. 40.2

Analysis Range 1 Fit 2.91E-03 Channels 18 Spacing 1.24

Peaks 1 109.7 (99.7) FWHM 70.5 402.3 (0.41) FWHM 105.2

Merit 22.2 % In Range 95.6 % Accumulation Time 60.0 (Secs)

B) MUESTRA 2

HALVERN ANALYSIS REPORT

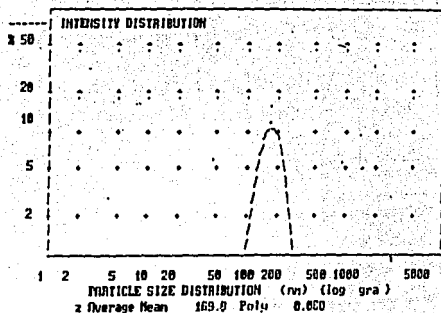
LATEX MUESTRA 2

Data Taken at 17:23:31 on 16:03:1994

Temperature 25.0 Viscosity 0.8100 Refractive Index (Liquid) 1.330 Angle 90.0

Particle Refractive Index (real) 1.590 (imag) 0.000

Count rate 114.4 (1000's /sec)



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (nm)					
INTENSITY DISTRIBUTION					
Class	amount	% below	Class	amount	% below
77.0 - 83.2	0.0	0.0	174.0 - 187.1	10.7	54.0
83.2 - 89.0	0.2	0.0	187.1 - 200.1	9.6	65.5
89.0 - 95.2	0.4	0.2	200.1 - 214.1	8.0	75.1
95.2 - 101.9	0.9	0.7	214.1 - 229.0	6.1	83.1
101.9 - 109.0	1.7	1.6	229.0 - 245.0	4.3	89.2
109.0 - 116.6	2.7	3.2	245.0 - 262.1	2.9	93.5
116.6 - 124.8	4.1	5.9	262.1 - 280.4	1.8	96.4
124.8 - 133.5	5.9	10.0	280.4 - 300.0	1.0	98.2
133.5 - 142.8	7.8	15.9	300.0 - 321.0	0.4	99.2
142.8 - 152.8	9.5	23.7	321.0 - 343.4	0.2	99.7
152.8 - 163.4	10.6	33.1	343.4 - 367.4	0.1	99.9
163.4 - 174.8	11.1	43.7	367.4 - 393.0	0.0	100.0

Dist. mean 174.0 St.Dev. 42.5
 Analysis Range 1 Fit 6.81E-04 Channels 18 Spacing 1.26

Merit 61.9 % ; In Range 96.8 % ; Accumulation Time 72.0 (Secs)

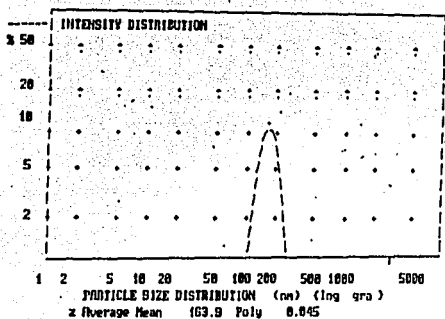
C) MUESTRA 3

MALVERN ANALYSIS REPORT

LATEX MUESTRA 3

Data Taken at 10:12:00 on 16:03:1994

Temperature 25.0 Viscosity 0.8900 Refractive Index (Liquid) 1.330 Angle 90.0
 Particle Refractive Index (real) 1.590 (imag) 0.000
 Count rate 107.5 (1000's /sec)



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (na)

INTENSITY DISTRIBUTION			
Class	amount	% below	
83.0 - 88.9	0.0	0.0	
88.9 - 94.2	0.2	0.0	169.0 - 170.9 10.7 55.6
94.2 - 99.9	0.4	0.2	178.9 - 189.7 9.3 46.3
99.9 - 105.9	0.9	0.7	187.7 - 201.1 7.9 75.7
105.9 - 112.2	1.7	1.6	201.1 - 213.1 6.0 83.6
112.2 - 119.0	2.8	3.2	225.9 - 239.5 4.2 89.6
119.0 - 126.1	4.2	6.0	239.5 - 253.9 2.8 93.9
126.1 - 133.7	6.0	10.2	253.9 - 269.1 1.7 96.7
133.7 - 141.7	7.9	16.3	269.1 - 285.3 0.9 98.3
141.7 - 150.2	9.6	24.2	285.3 - 302.4 0.4 99.2
150.2 - 159.2	10.7	33.7	302.4 - 320.6 0.2 99.7
159.2 - 168.9	11.1	44.4	320.6 - 339.8 0.1 99.9
			0.0 100.0

Dist. mean 167.6 St.Dev. 35.0
 Analysis Range 1 Fit 9.83E-04 Channels 10 Spacing 1.24

Herit 42.3 % in Range 98.3 % Accumulation time 60.0 (Secs)

D) MUESTRA 4

MALVERN ANALYSIS REPORT

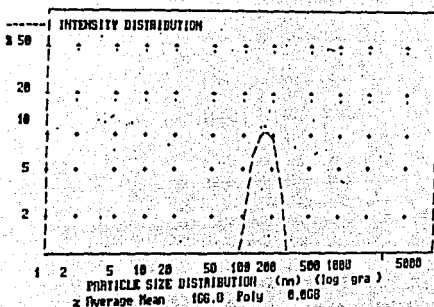
LATEX MUESTRA 4

Data Taken at 18:36:00 on 16:03:1974

Temperature 25.0 Viscosity 0.8700 Refractive Index (Liquid) 1.330 Angle 90.0

Particle Refractive Index (real) 1.570 (Imag) 0.000

Count rate 116.7 (1000's /sec)



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (na)								
INTENSITY DISTRIBUTION								
Class	i	amount	% below	Class	i	amount	% below	
72.7	-	78.1	0.0	0.0	171.8	-	184.5	10.7
78.1	-	83.9	0.2	0.0	184.5	-	199.2	9.7
83.9	-	90.1	0.4	0.2	199.2	-	213.0	8.0
90.1	-	96.8	0.9	0.7	213.0	-	228.8	6.2
96.8	-	104.0	1.6	1.6	228.8	-	245.8	4.4
104.0	-	111.7	2.7	3.1	245.8	-	264.0	2.9
111.7	-	120.0	4.1	5.8	264.0	-	283.7	1.8
120.0	-	129.0	5.9	9.9	283.7	-	304.7	1.0
129.0	-	138.5	7.7	15.8	304.7	-	327.4	0.4
138.5	-	148.8	9.3	23.5	327.4	-	351.7	0.2
148.8	-	159.9	10.6	32.8	351.7	-	377.8	0.1
159.9	-	171.8	11.1	43.4	377.8	-	405.9	0.0

Dist. mean 172.4 St.Dev. 44.5

Analysis Range 1 - Fil 9.08E-04 Channels 18 Spacing 1.21

Merit 21.7 % In Range 96.9 % Accumulation Time 72.0 (Secs)

E) MUESTRA 5

MALVERN ANALYSIS REPORT

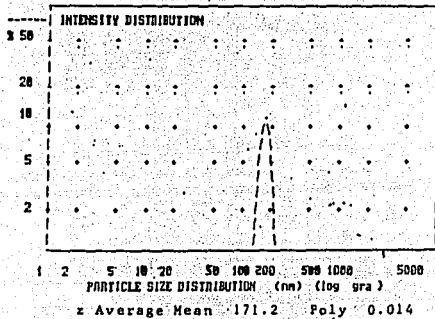
LATEX MUESTRA 5

Data Taken at 10:53:39 on 16/03/1994

Temperature 25.0 Viscosity 0.8900 Refractive Index (Liquid) 1.330 Angle 90.0

Particle Refractive Index (real) 1.570 (imag) 0.000

Count rate 94.4 (1000's /sec)



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (nm)							
INTENSITY DISTRIBUTION				INTENSITY DISTRIBUTION			
Class	amount	% below	Class	amount	% below	Class	% below
120.1 - 124.0	0.0	0.0	176.4 - 182.1	10.3	60.2		
124.0 - 128.0	0.3	0.0	182.1 - 188.0	8.8	70.4		
128.0 - 132.2	0.7	0.3	188.0 - 194.1	7.1	79.2		
132.2 - 136.5	1.2	1.0	194.1 - 200.5	5.3	86.3		
136.5 - 140.9	2.1	2.2	200.5 - 207.0	3.6	91.6		
140.9 - 145.5	3.4	4.3	207.0 - 213.7	2.3	95.5		
145.5 - 150.3	5.0	7.7	213.7 - 220.7	1.3	97.6		
150.3 - 155.2	6.8	12.7	220.7 - 227.9	0.7	98.9		
155.2 - 160.2	8.6	19.5	227.9 - 235.3	0.3	99.6		
160.2 - 165.4	10.0	28.1	235.3 - 242.9	0.1	99.9		
165.4 - 170.8	10.9	38.2	242.9 - 250.8	0.0	100.0		
170.8 - 176.4	11.0	49.1	250.8 - 259.0	0.0	100.0		

Dist. mean 172.3 St.Dev. 19.6
Analysis Range 1 Fit 1.02E-03 Channels 18 Spacing 1.24

Merit 42.3 % In Range 97.1 % Accumulation Time 60.0 (Secs)

F) MUESTRA 6

MALVERN ANALYSIS REPORT

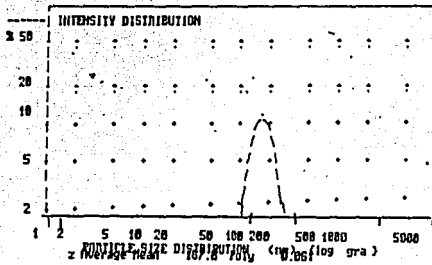
LATEX MUESTRA 6

Data Taken at 19:33:09 on 16:03:1994

Temperature 25.0 Viscosity 0.0900 Refractive Index (Liquid) 1.330 Angle 90.0

Particle Refractive Index (real) 1.570 (imag) 0.000

Count rate 131.9 (1000's/sec)



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (In)

INTENSITY DISTRIBUTION			
Class	i	amount	% below
74.5 - 81.9	0.0	0.0	0.0
81.9 - 87.6	0.2	0.0	0.0
87.6 - 93.8	0.4	0.2	0.2
93.8 - 100.4	0.9	0.7	0.7
100.4 - 107.4	1.7	1.6	1.6
107.4 - 114.9	2.7	3.2	2.6
114.9 - 123.0	4.1	5.9	25.9
123.0 - 131.6	5.9	10.0	27.6
131.6 - 140.9	7.8	15.9	29.1
140.9 - 150.8	9.5	23.7	31.9
150.8 - 161.4	10.6	33.1	34.2
161.4 - 172.7	11.1	43.7	34.1
172.7 - 184.8	10.7	54.8	10.7
184.8 - 197.8	9.6	65.3	9.6
197.8 - 211.6	8.0	75.1	8.0
211.6 - 226.5	6.1	83.1	6.1
226.5 - 242.4	4.3	87.2	4.3
242.4 - 259.4	2.9	93.5	2.9
259.4 - 277.6	1.8	96.4	1.8
277.6 - 297.1	1.0	98.2	1.0
297.1 - 317.9	0.4	99.2	0.4
317.9 - 340.2	0.2	99.7	0.2
340.2 - 364.1	0.1	99.9	0.1
364.1 - 389.6	0.0	100.0	0.0

Dist. mean 172.7 St. Dev. 42.2
 Analysis Range 1 Fit 1: 150-03 Channels 10 Spacing 1.24

Merit 16.3 % in Range 99.4 % Accumulation time 72.0 (Secs)

6.6 PESO MOLECULAR POR VISCOSIDAD INTRINSECA.

Los resultados obtenidos mediante el procedimiento descrito en el punto 5.2.10 para las seis muestras son los siguientes:

TABLA 18. RESULTADOS PROMEDIO DE LOS TIEMPOS DE CAIDA

MUESTRAS:	C (%)	t ₀ (seg)	t ₁ (C/4) (seg)	t ₂ (C/2) (seg)	t ₃ (3C/4) (seg)	t ₄ (C) (seg)
Muestra 1	0.9782	43.23	55.69	72.65	91.60	122.99
Muestra 2	0.9788	43.23	54.52	68.47	90.83	119.07
Muestra 3	1.0073	43.23	54.68	71.27	94.69	124.87
Muestra 4	1.0077	43.23	54.91	70.96	95.09	128.63
Muestra 5	1.0168	43.23	54.99	71.33	95.23	127.59
Muestra 6	1.0047	43.23	55.00	73.05	99.41	134.71

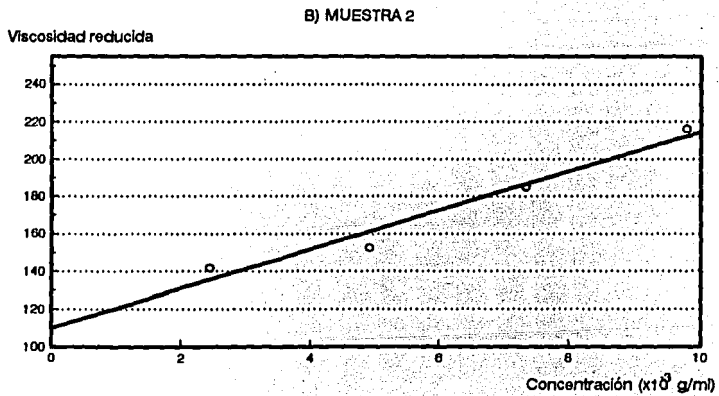
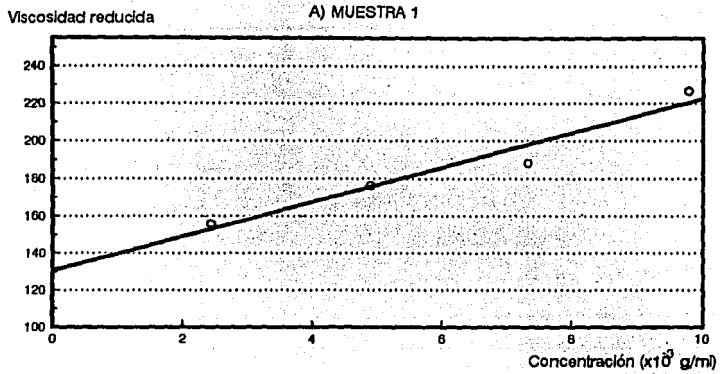
En la tabla anterior se relacionaron los tiempos promedios de caída en el viscosímetro Ubbelohde capilar I, para cada tiempo se realizaron 3 corridas.

Los tiempos de caída se corrigen con la ecuación 50 y la viscosidad reducida (η_{red}) con la ecuación 51. A continuación se relacionan los tiempos corregidos:

TABLA 19. RESULTADOS PROMEDIO DE LOS TIEMPOS DE CAIDA CÓRREGIDOS

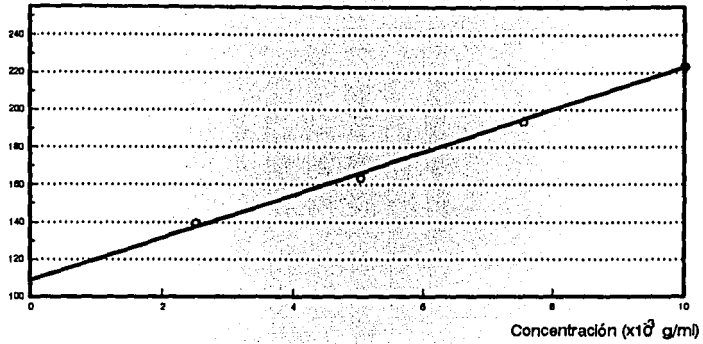
MUESTRAS:	C x 10 ⁻³ (g/ml)	t ₀ (seg)	t ₁ (C/4) (seg)	t ₂ (C/2) (seg)	t ₃ (3C/4) (seg)	t ₄ (C) (seg)
Muestra 1	9.782	37.98	52.47	70.75	90.41	122.33
Muestra 2	9.788	37.98	51.16	66.33	89.62	118.36
Muestra 3	10.073	37.98	51.34	69.30	93.57	124.29
Muestra 4	10.077	37.98	51.60	68.97	93.99	128.03
Muestra 5	10.168	37.98	51.69	69.36	94.12	126.98
Muestra 6	10.047	37.98	51.69	71.18	98.40	134.16

FIG. 15 CALCULO DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA



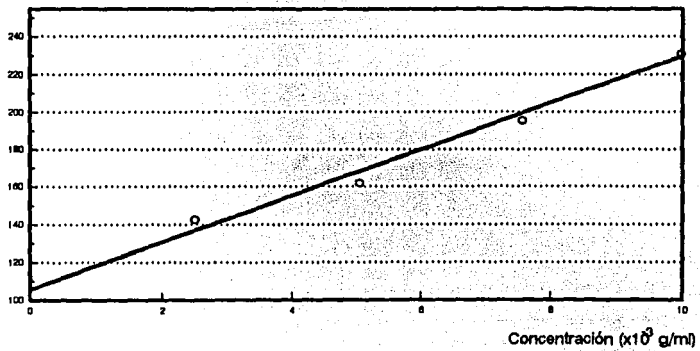
C) MUESTRA 3

Viscosidad reducida



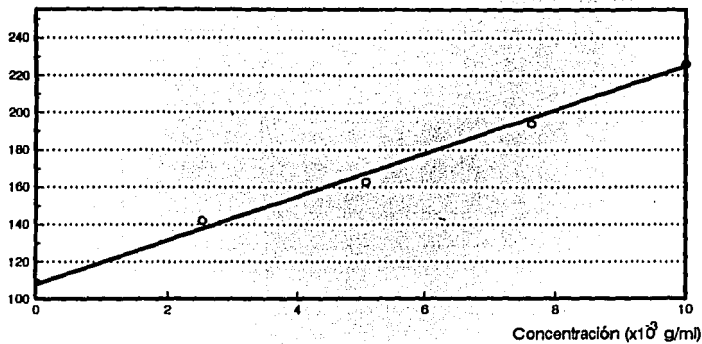
D) MUESTRA 4

Viscosidad reducida



E) MUESTRA 5

Viscosidad reducida



F) MUESTRA 6

Viscosidad reducida

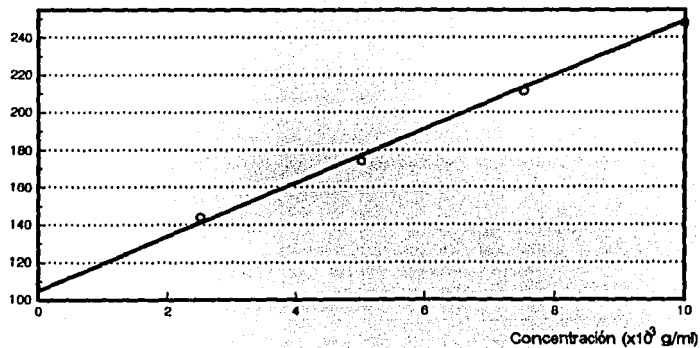


TABLA 20. RESULTADOS DE LAS VISCOSIDADES REDUCIDAS

MUESTRAS:	η_{red1} (ml/g)	η_{red2} (ml/g)	η_{red3} (ml/g)	η_{red4} (ml/g)
Muestra 1	156.0121	176.4252	188.1723	227.0295
Muestra 2	141.8241	152.5476	165.2122	216.2288
Muestra 3	139.6424	163.7379	193.7395	225.4352
Muestra 4	142.3231	161.8637	195.1133	235.2759
Muestra 5	141.9773	162.5177	193.8372	230.4506
Muestra 6	143.7775	174.0020	211.1116	252.0533

Con los datos anteriores se grafica la viscosidad reducida contra la concentración en g/ml para cada muestra. El resultado de extrapolar la gráfica a concentración cero es la viscosidad intrínseca (fig. 15).

TABLA 21. CALCULO DE LAS VISCOSIDADES INTRINSECAS

MUESTRAS:	$[\eta]$ (ml/g)	R^2	Desviación estándar
Muestra 1	130.71	0.944299	8.6326
Muestra 2	109.88	0.961588	8.0861
Muestra 3	108.79	0.896301	2.7684
Muestra 4	105.67	0.978411	7.3280
Muestra 5	108.01	0.985210	5.7485
Muestra 6	104.75	0.995564	3.8188

Aplicando la ecuación 49 y con las constantes dadas en la tabla 11, se calcula el peso molecular de cada muestra. Las constantes son referidas para el poli(metilacrilato) y poli(etilacrilato).

Para los copolímeros (muestras 2 a 5) se utilizó una regla de mezclado simple que consiste en multiplicar el peso molecular con las constantes de poli(metilacrilato) por su fracción mol y sumar el peso molecular con las constantes del poli(etilacrilato) por su fracción mol en el copolímero.

TABLA 22. RESULTADOS DE LOS PESOS MOLECULARES POR VISCOSIDAD INTRINSECA

MUESTRAS:	Peso molecular con las constantes para el poli(metilacrilato)	Peso molecular con las constantes para el poli(etilacrilato)	Peso molecular promedio (g/gmol)
Muestra 1	481,999.9	509,132.9	481,999.9
Muestra 2	385,185.2	447,133.8	397,574.9
Muestra 3	379,781.9	438,965.4	403,455.3
Muestra 4	365,667.6	417,796.3	396,944.8
Muestra 5	376,236.2	433,624.5	422,146.8
Muestra 6	361,560.4	411,682.4	411,682.4

En los datos anteriores se nota una variación mínima en el peso molecular de las muestras, a excepción de la muestra 1 que presenta mayor peso molecular, con esto se puede concluir, al igual que para el tamaño de partícula, que el proceso tiene una reproducibilidad alta y sólo lo modifica el cambio en los monómeros adicionados.

6.7 TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA POR DSC.

Los resultados obtenidos mediante los termogramas de DSC de la figura 16 se resumen en la siguiente tabla:

TABLA 23. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA POR DSC

MUESTRAS:	INICIO DE PENDIENTE (°C)	Tg MEDIA (°C)	FINAL DE PENDIENTE (°C)	SEGUNDA Tg (°C)
Muestra 1	8.74	14.22	17.61	----
Muestra 2	8.53	10.77	14.03	----
Muestra 3	4.69	7.80	14.23	- 13.30
Muestra 4	- 6.42	- 2.04	0.57	----
Muestra 5	- 11.37	- 6.51	- 1.95	----
Muestra 6	- 19.65	- 13.88	- 8.74	----

A continuación se presentan los termogramas de DSC de las diferentes muestras.

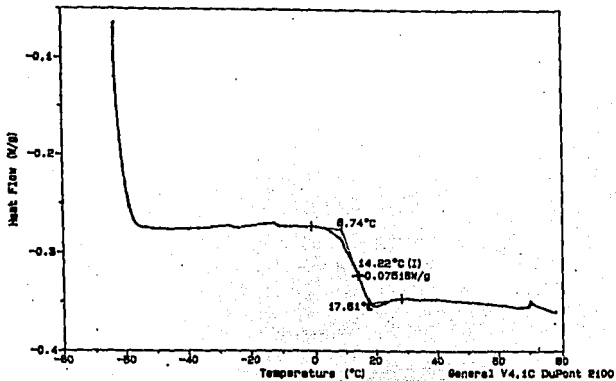
FIG. 16 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

A) MUESTRA 1

Sample: M-1 V.C. CL IF
 Size: 20.8000 mg
 Method: V. CASTANO
 Comment: ATM DE NZ VEL DE CAL 10°C/KIN

DSC

File: C:M-1VC-CL.804
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 8-Aug-94 11:11

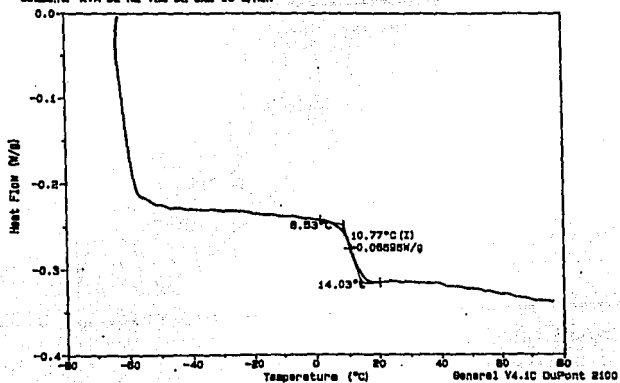


B) MUESTRA 2

Sample: M-2 V. CASTANO CL IF
 Size: 38.8000 mg
 Method: V. CASTANO
 Comment: ATM DE NZ VEL DE CAL 10°C/KIN

DSC

File: C:M-2-VCCL.996
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 8-Aug-94 11:58

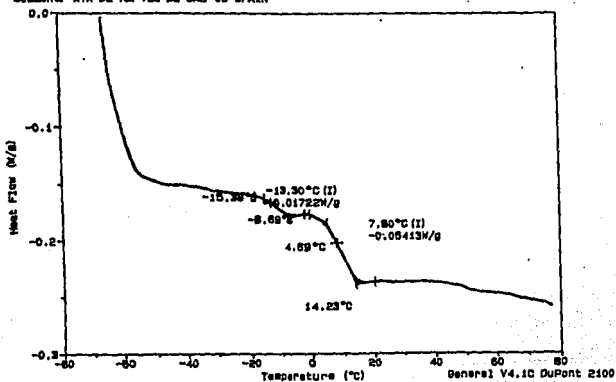


C) MUESTRA 3

Sample: M-3 V. CASTANO CL IF
 Size: 27.8000 mg
 Method: V. CASTANO
 Comment: ATM DE NR VEL DE CAL 10°C/MIN

DSC

File: C:\M-3-VCLL.997
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 8-Aug-94 12:50

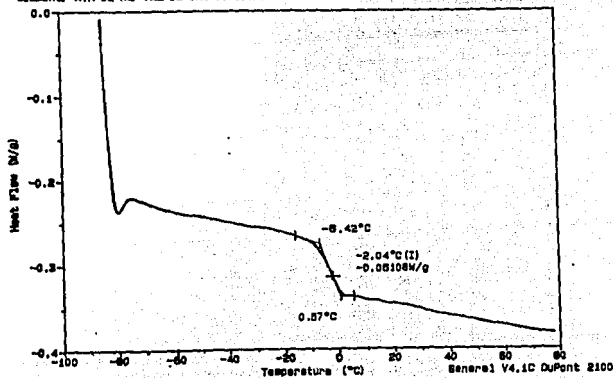


D) MUESTRA 4

Sample: M-4 V.C. CL IF
 Size: 25.8000 mg
 Method: V. CASTANO
 Comment: ATM DE NR VEL DE CAL 10°C/MIN

DSC

File: C:\M-4-VC-CL.803
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 10-Aug-94 18:48

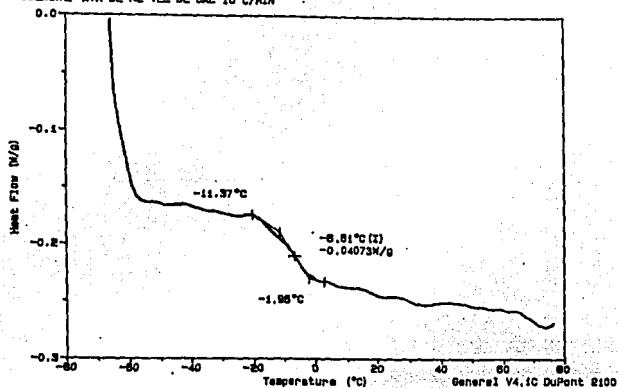


E) MUESTRA 5

Sample: M-6 V. CASTANO CL IF
 Size: 30.2050 mg
 Method: V. CASTANO
 Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°C/MIN

DSC

File: C:\M-6-VCCL.098
 Operator: C. VAZQUEZ-RANOS
 Run Date: 11-Aug-84 10:48



F) MUESTRA 6

Sample: M-6 V. CASTANO CL IF
 Size: 19.8000 mg
 Method: V. CASTANO
 Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°C/MIN

DSC

File: C:\M-6-VCCL.099
 Operator: C. VAZQUEZ-RANOS
 Run Date: 11-Aug-84 11:27

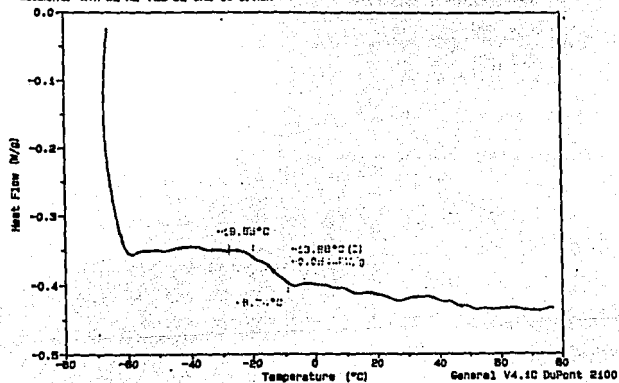
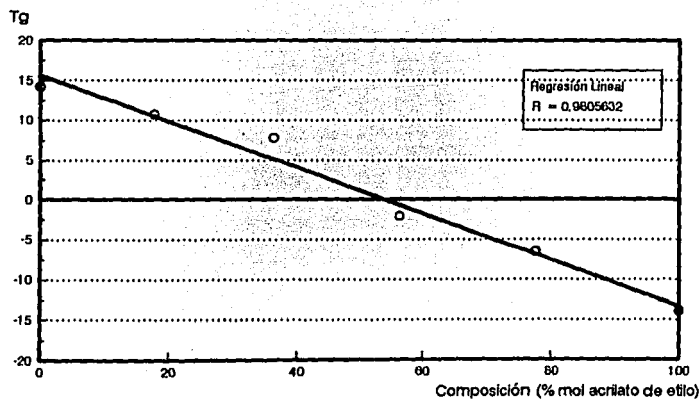
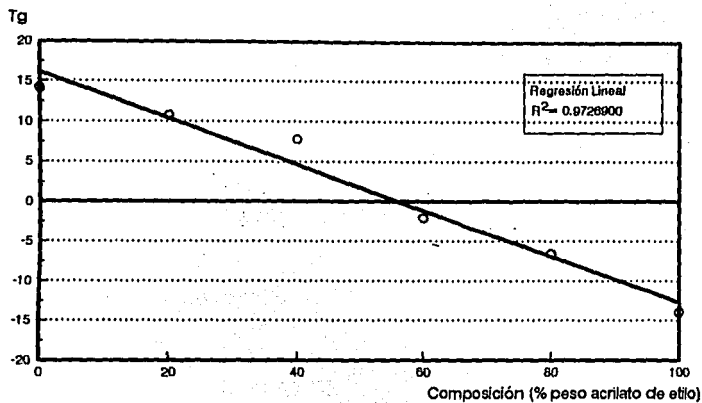


FIG. 17 CORRELACION ENTRE LA COMPOSICION Y LA Tg



En las figuras anteriores se aprecia que las muestras son copolímeros estadísticos homogéneos en composición. La muestra 3 presenta dos Tg, la segunda Tg de -13.30, como se observa en la fig. 16 (c), puede deberse a una copolimerización en bloque no homogénea de acrilato de etilo que desplaza a la Tg principal hacia un valor más alto (hacia la Tg del poliacrilato de metilo), este efecto se observa en la fig. 17 donde el valor de la Tg de la muestra 3 está separada de la correlación; esto provoca a su vez una disminución en la regresión lineal (r^2).

En la fig. 17 están graficadas las Tg de las muestras contra la composición en % peso y % mol, no encontrándose diferencia apreciable, debido a que ambos valores son similares (tabla 8. Composición de los copolímeros en emulsión).

Se aprecia además, que a un peso molecular similar en las muestras, la Tg tiene una relación lineal con la composición del copolímero cuando es homogéneo.

6.8 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM).

Las muestras fueron preparadas por el procedimiento descrito en la parte 5.2.12. Las muestras 3 y 6 presentaban bajo este método, coalescencia al montarlas, congelarlas y secarlas en la rejilla de carbón, lo que no permitió tomar micrografías de las partículas dispersas. Para evitar la coalescencia y mejorar el contraste se agregó a estas muestras ácido fosfotúngstico como agente de tinción negativa dejándolas reposar 30 días, esto permitió que las micelas conservaran su forma esférica al secarlas.

Para comprobar que las partículas fueran esféricas con estructura tridimensional y no estuvieran colapsadas (con forma de disco), se utilizó el goniómetro de giro, con el fin de observar a las partículas desde otro ángulo y comprobar su forma esférica, aunque no se tomaron micrografías a otros ángulos de observación.

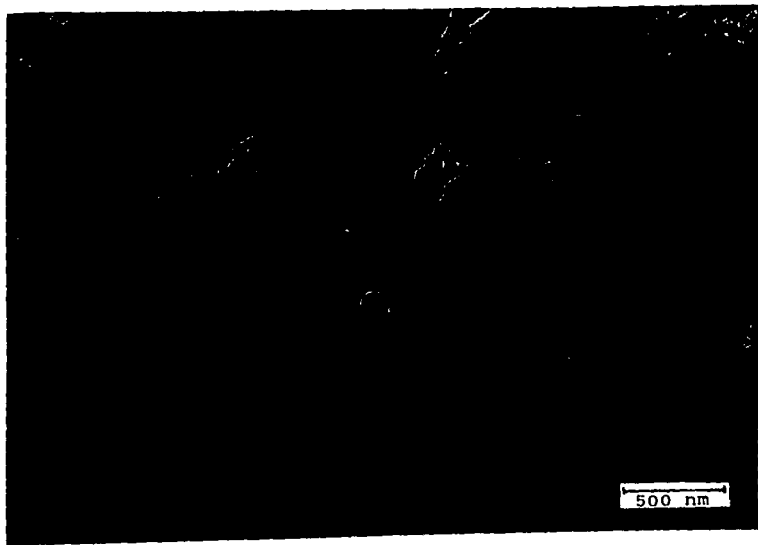
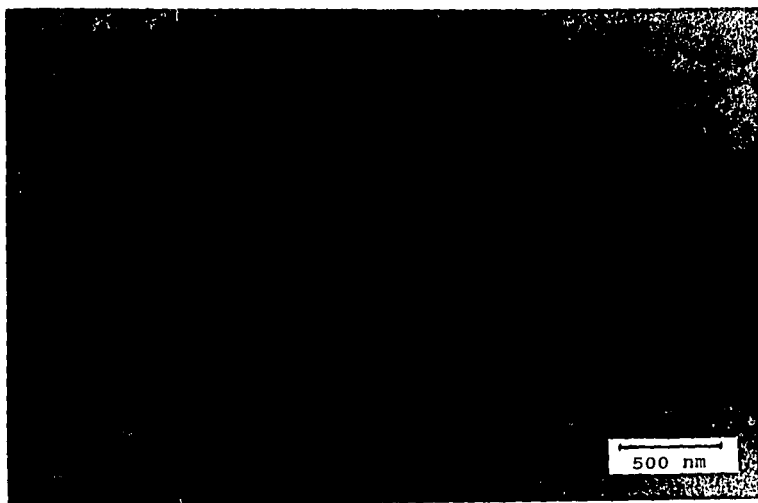
Se midieron los diámetros de las partículas directamente sobre el negativo, de cada una de las micrografías para cada muestra, para calcular el diámetro promedio de partícula y su desviación estándar. Los resultados se presentan en la tabla 24.

El diámetro promedio obtenido por microscopía es más pequeño que el obtenido por dispersión de luz. Las diferencias en los radios obtenidos en cada una de las determinaciones se debe a que cada una de las técnicas mide diferentes propiedades físicas. La dispersión de luz dinámica mide el coeficiente de difusión de las partículas mientras que la microscopía electrónica de transmisión se observa la imagen generada por los electrones que atraviesan la muestra.

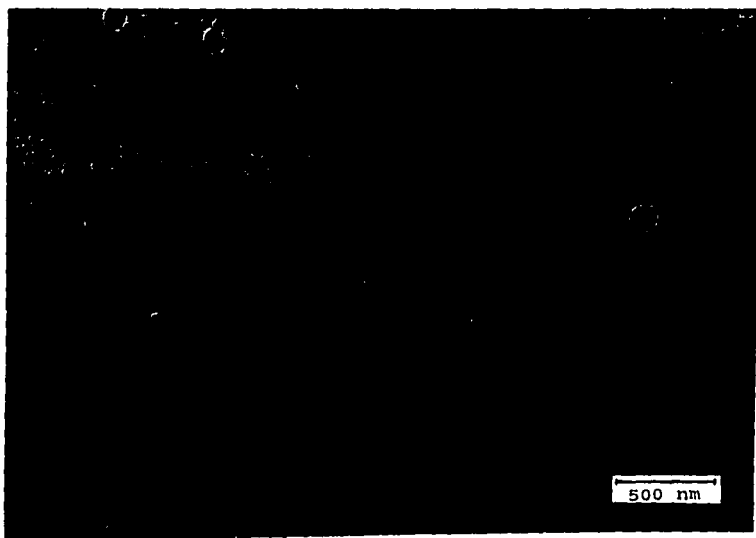
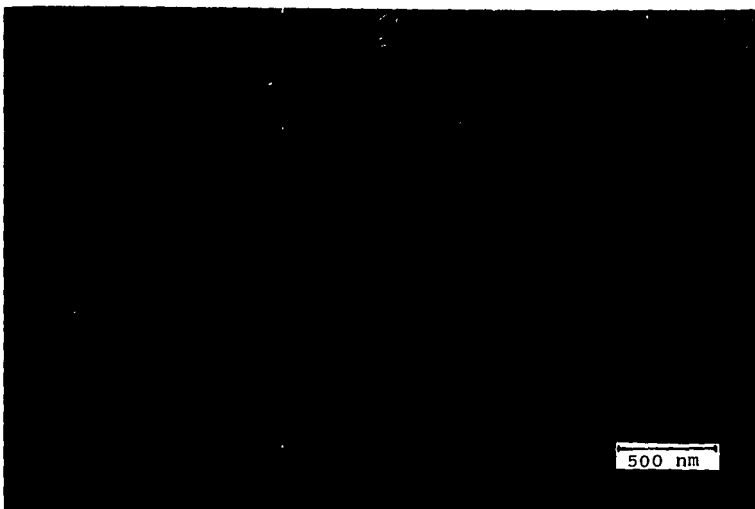
En algunas micrografías de la figura 18 se pueden apreciar además de las partículas dispersas una gran cantidad de puntitos oscuros, éstos son formados al enfocar la película de carbón que en este caso correspondió al mismo enfoque que las partículas de látex. Estos no son partículas de látex como pudiera pensarse, sino que forman parte de la película de carbón.

Las micrografías obtenidas para los látex se muestran a continuación:

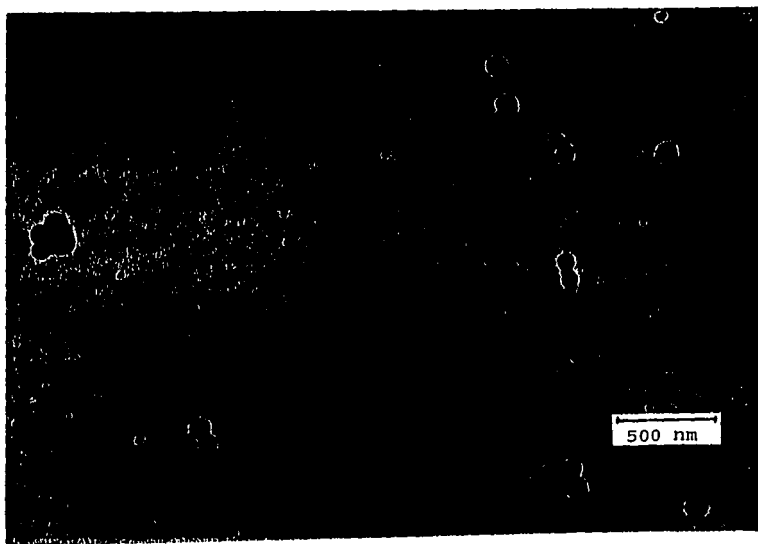
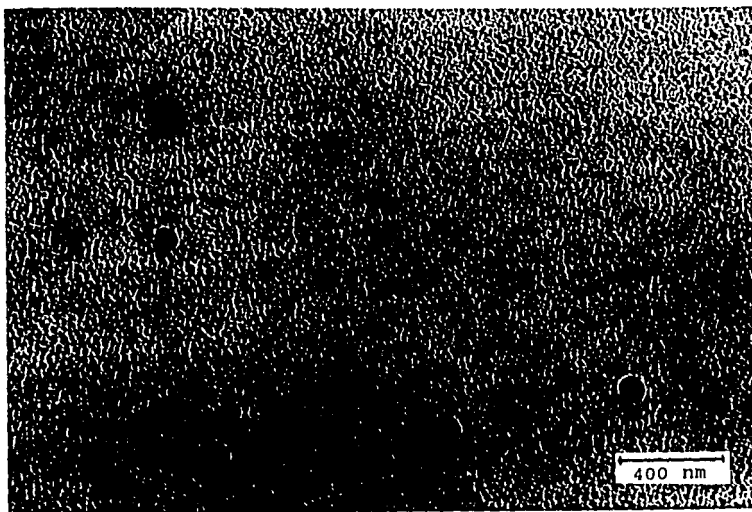
FIG. 18 MICROGRAFIAS POR TEM
A) MUESTRA 1



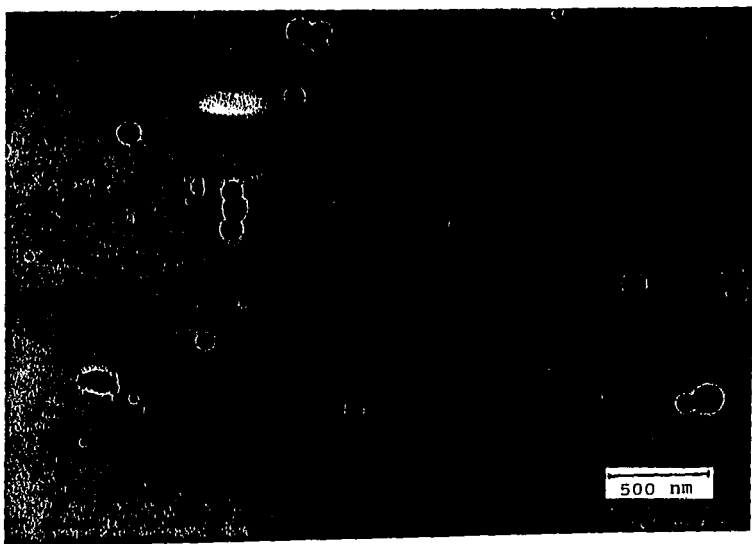
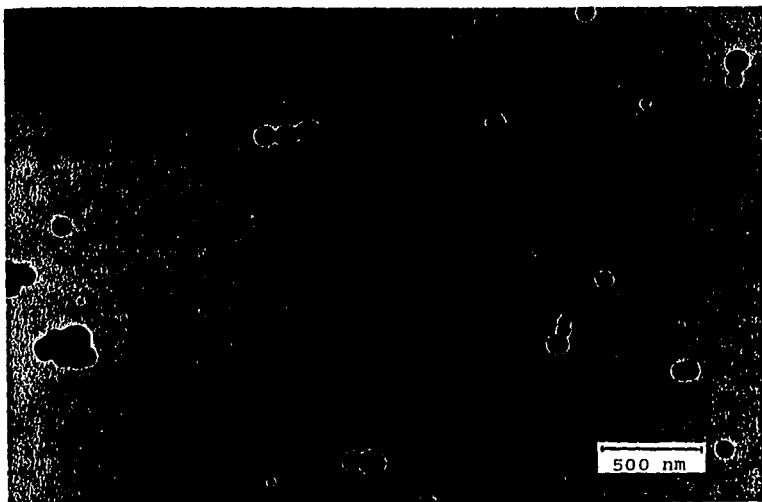
A) MUESTRA 1



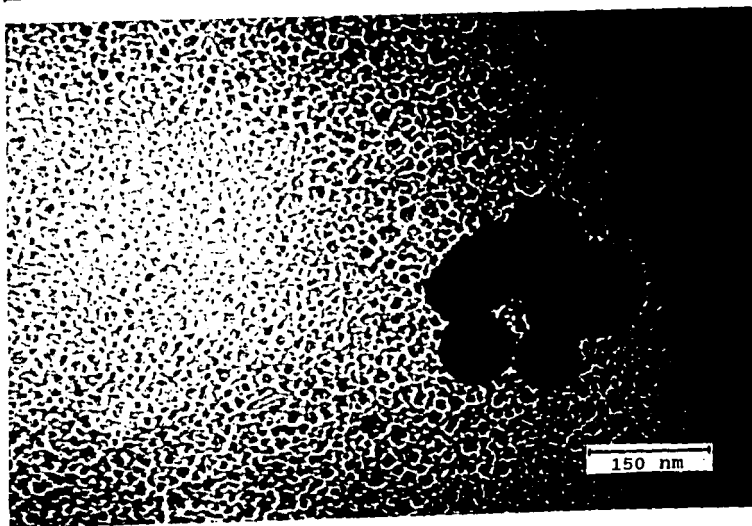
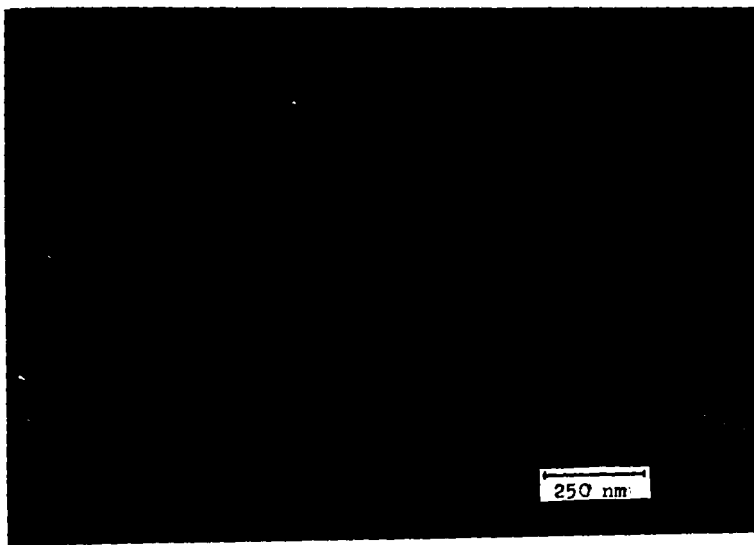
B) MUESTRA 2



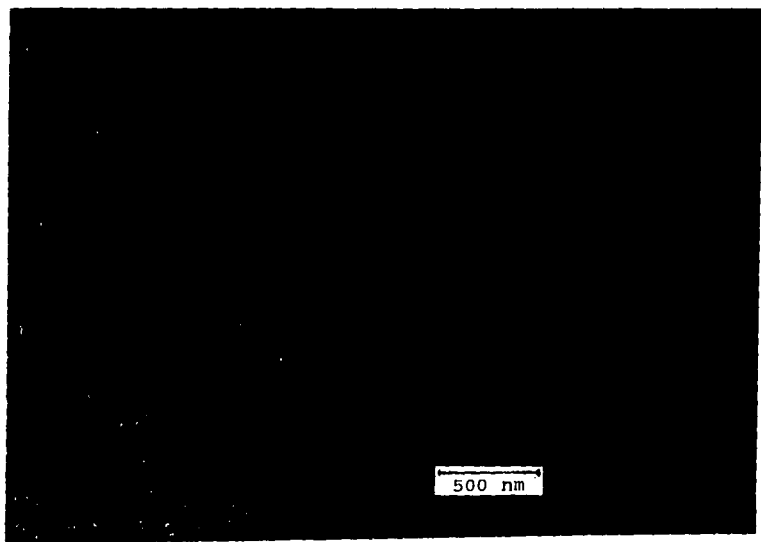
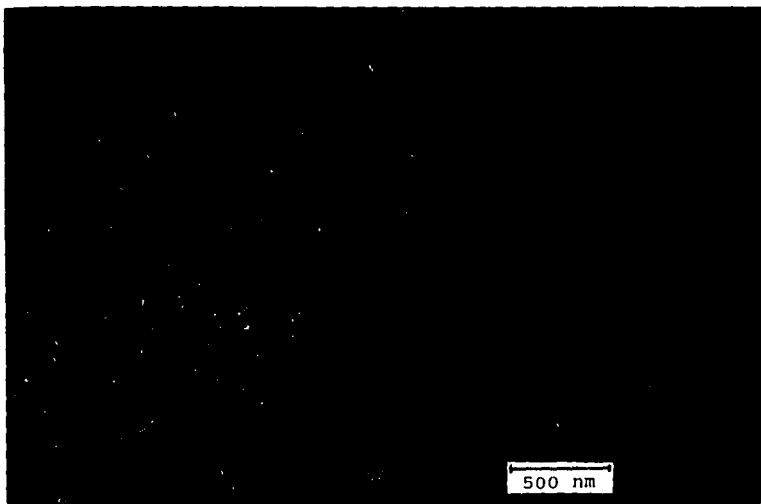
B) MUESTRA 2



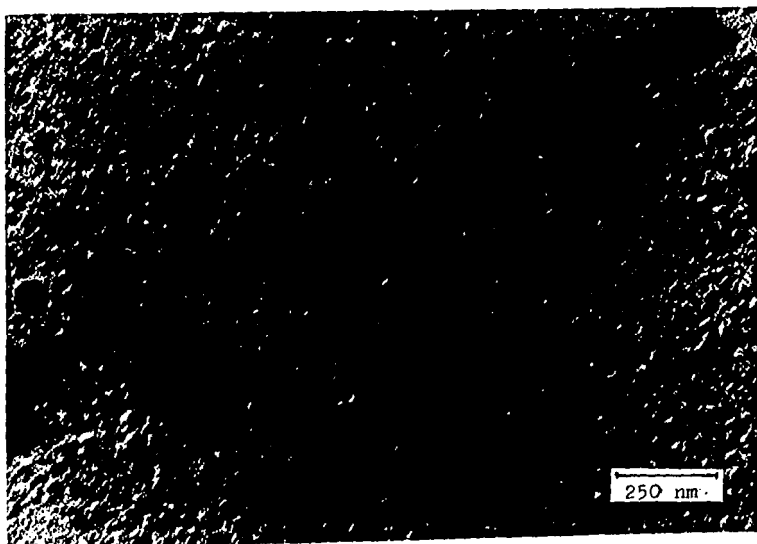
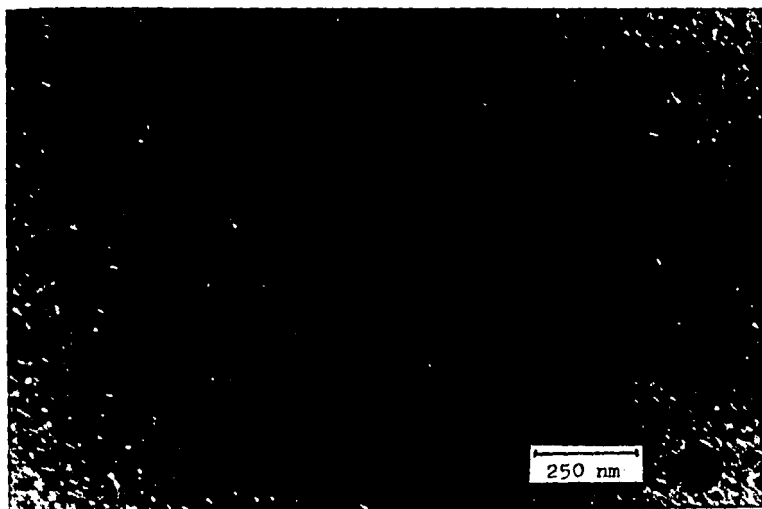
B) MUESTRA 2



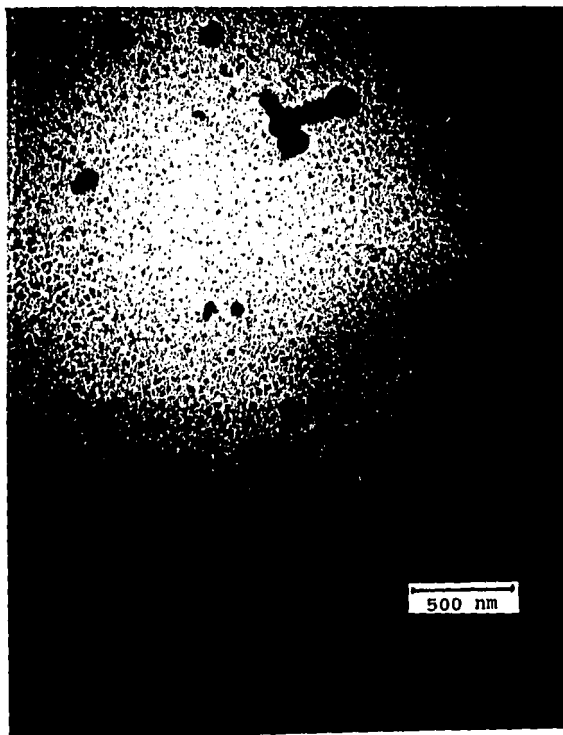
C) MUESTRA 3



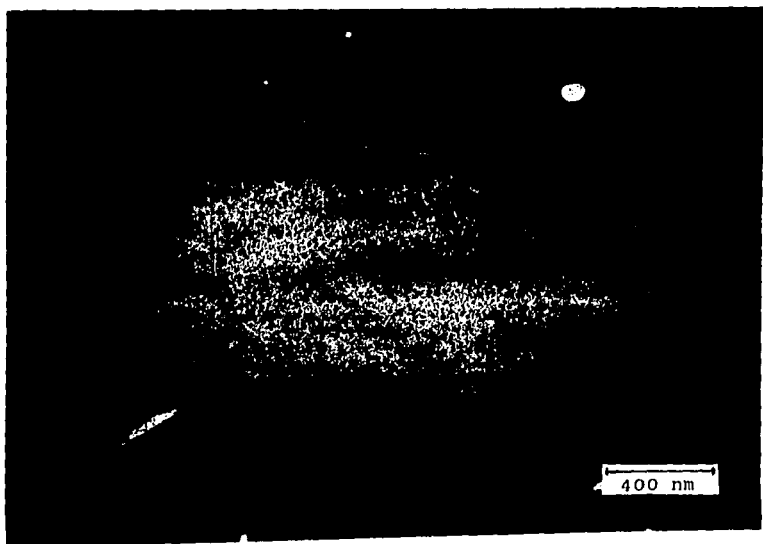
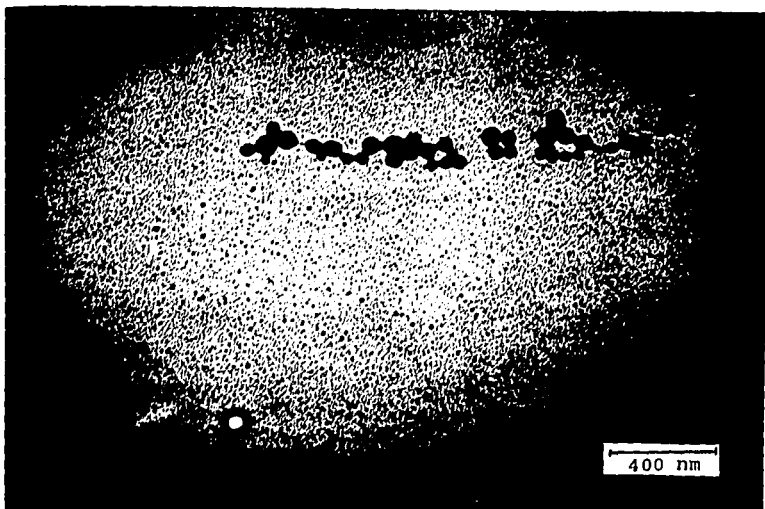
C) MUESTRA 3



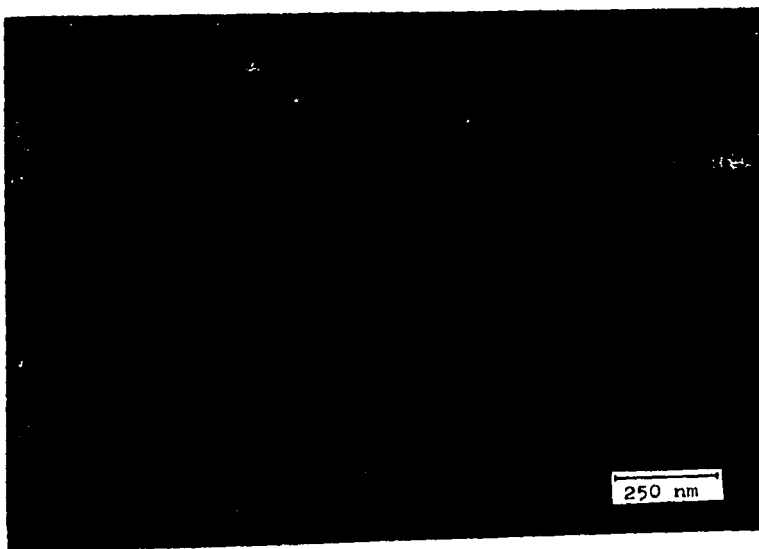
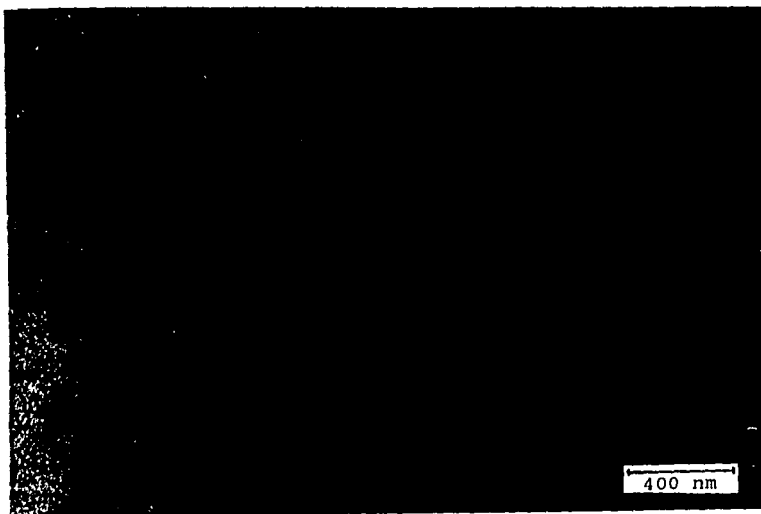
C) MUESTRA 3



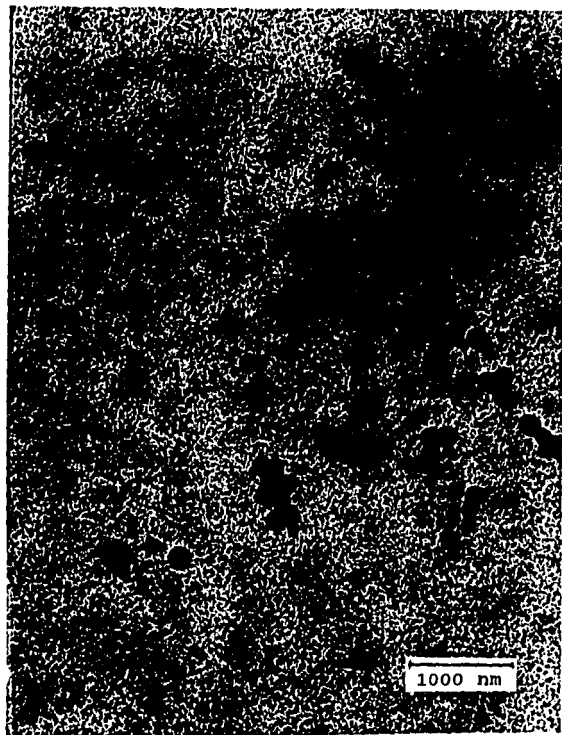
D) MUESTRA 4



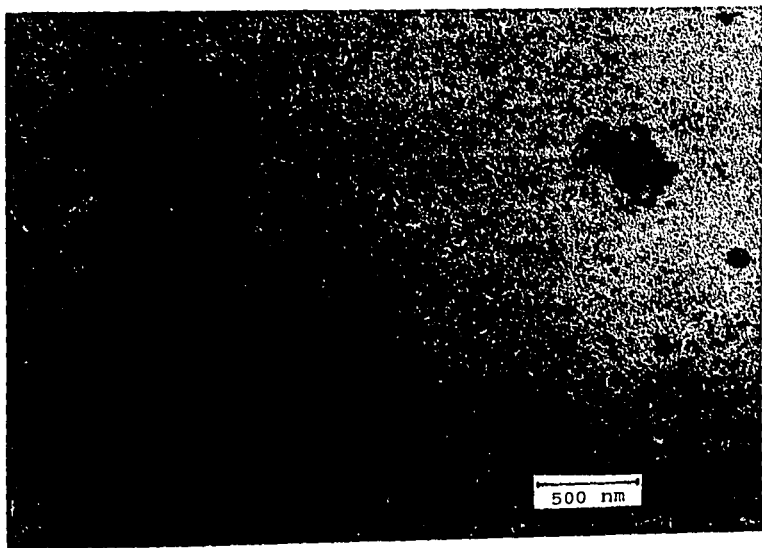
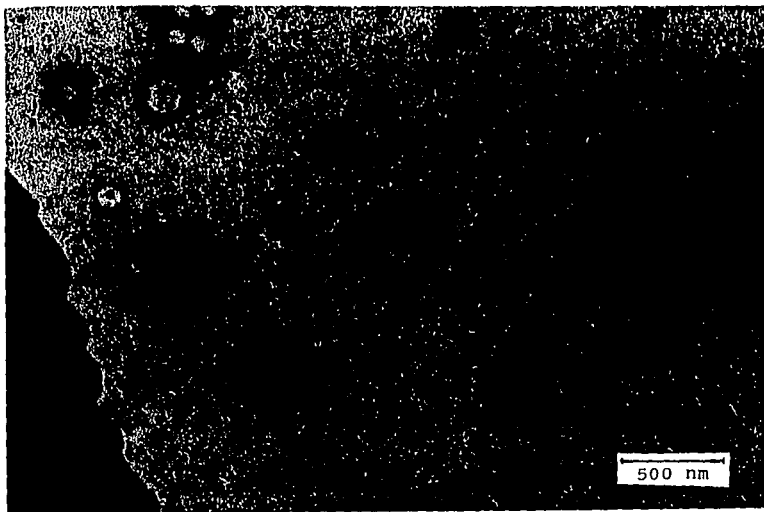
D) MUESTRA 4



E) MUESTRA 5



F) MUESTRA 6



F) MUESTRA 6

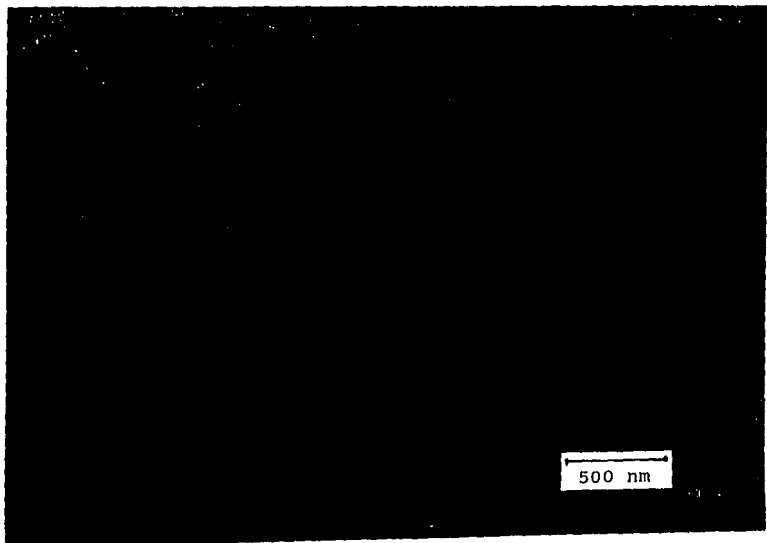
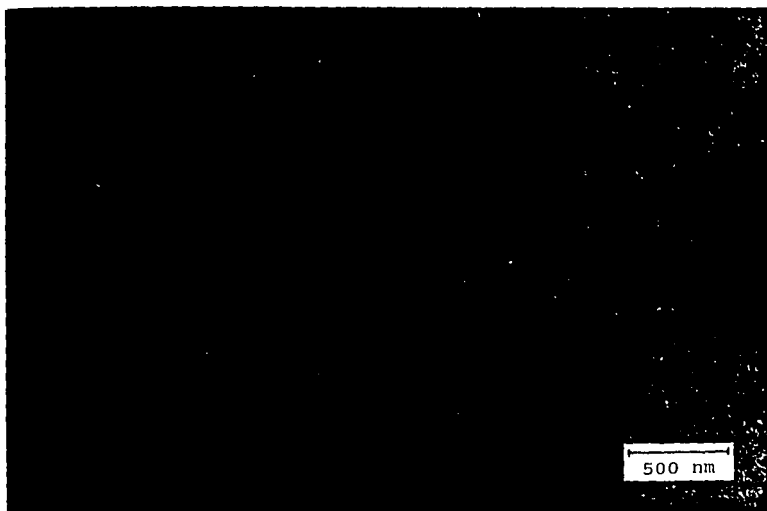


TABLA 24. RESULTADOS DE LOS DIAMETROS PROMEDIO DE PARTICULA POR TEM

MUESTRAS:	N (NO. DE PARTICULAS)	DIAMETRO PROMEDIO (nm)	DESVIACION ESTANDAR
Muestra 1	38	128.16	30.651
Muestra 2	74	114.48	25.942
Muestra 3	210	115.61	19.112
Muestra 4	113	65.65	19.358
Muestra 5	32	178.73	33.941
Muestra 6	171	128.44	30.681

6.9 PRUEBAS MECANICAS DE TENSION.

Las muestras fueron preparadas por el procedimiento descrito en la parte 5.2.13, se dejaron secar las muestras en el molde de teflón, obteniéndose películas transparentes y homogéneas en todos los casos. El tiempo de formación de película fue de 120 horas, aunque se observó transparencia casi total en las películas a las 48 horas. La temperatura de formación de película fue de 40°C.

Mediante las pruebas de tensión se localizaron 3 o 4 zonas importantes bien definidas en los materiales. La primera zona fue la zona elástica, la segunda zona donde se puede obtener un coeficiente de endurecimiento (módulo de Young). En la tercera zona se observa un cambio de pendiente grande, algunas veces hasta cero. En la cuarta zona se localiza el estiramiento en frío y precede al punto de fluencia, en esta zona se puede observar un encugamiento del material previo a la ruptura en algunos casos. El estiramiento en frío es asumido como el estiramiento punto por punto del material cerca de su Tg. El punto final es el esfuerzo último al romperse el material.

En las muestras 1 y 2 todas las probetas tuvieron el rompimiento en el coeficiente de endurecimiento, es decir, al aumentar la pendiente hasta un valor máximo.

En la muestra 3, 1 probeta tuvo rompimiento antes de llegar a pendiente cero y 4 en la zona de estiramiento en frío.

En la muestra 4, 3 probetas tuvieron rompimiento antes de llegar a pendiente cero y 2 en la zona de estiramiento en frío.

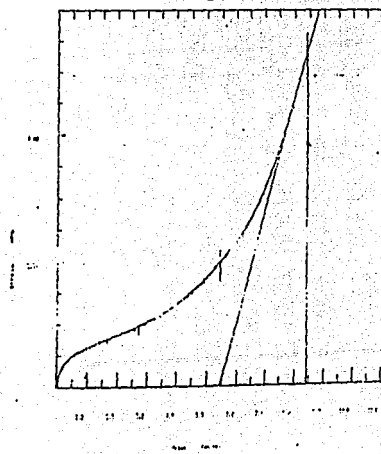
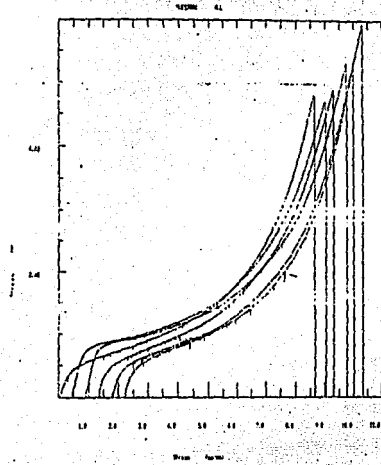
En la muestra 5, 0 probetas tuvieron rompimiento antes de llegar a pendiente cero y 5 en la zona de estiramiento en frío.

En la muestra 6, 4 probetas tuvieron rompimiento un poco después de la pendiente cero y 1 en la zona de estiramiento en frío.

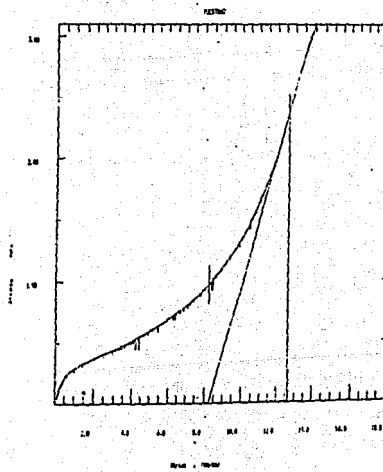
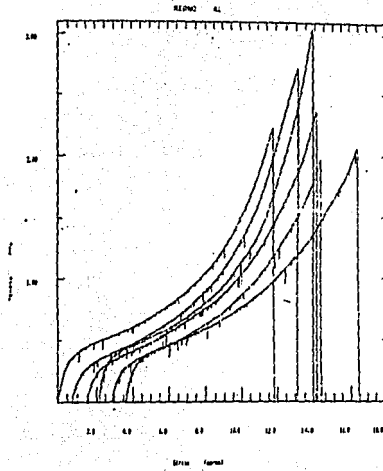
Los resultados de las pruebas de tensión de las 6 muestras son los siguientes:

FIG. 19 GRAFICAS DE LAS PRUEBAS DE TENSION

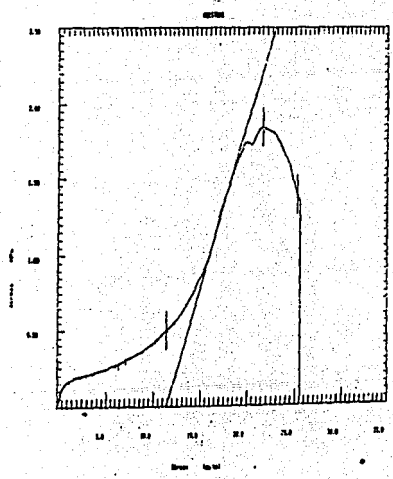
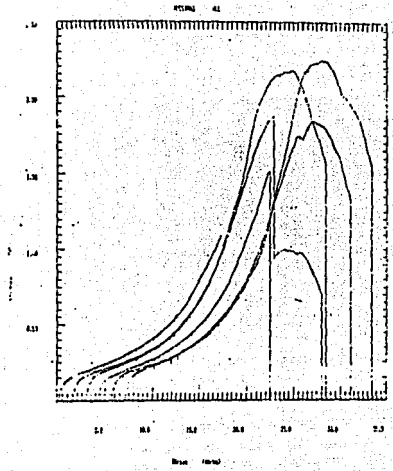
A) MUESTRA 1



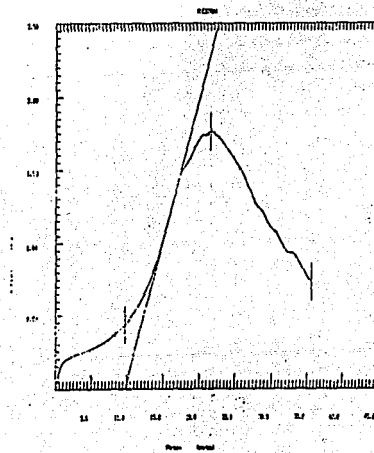
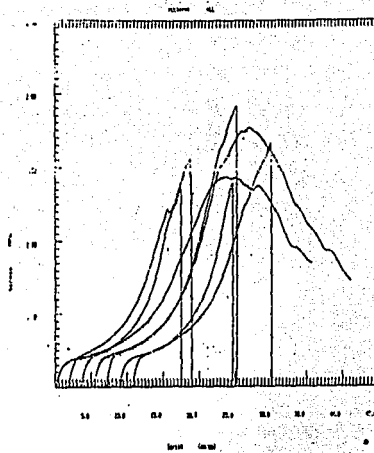
B) MUESTRA 2



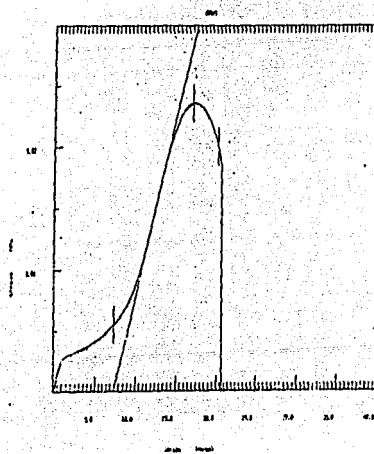
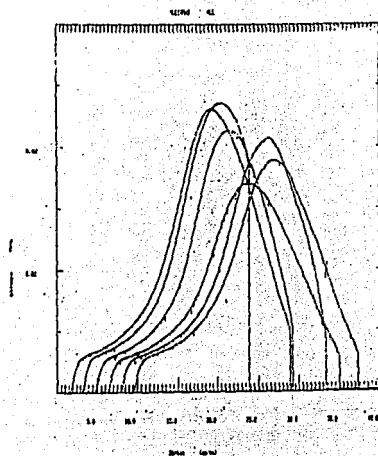
C) MUESTRA 3



D) MUESTRA 4



E) MUESTRA 5



F) MUESTRA 6

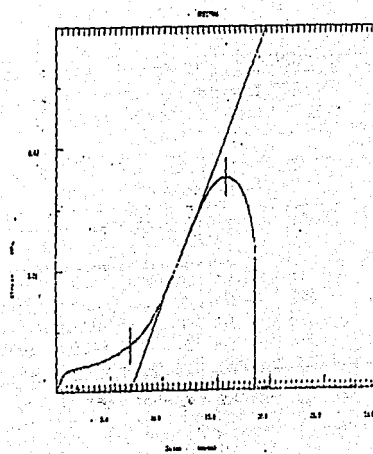
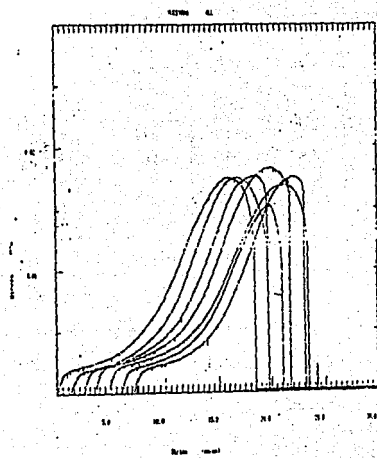


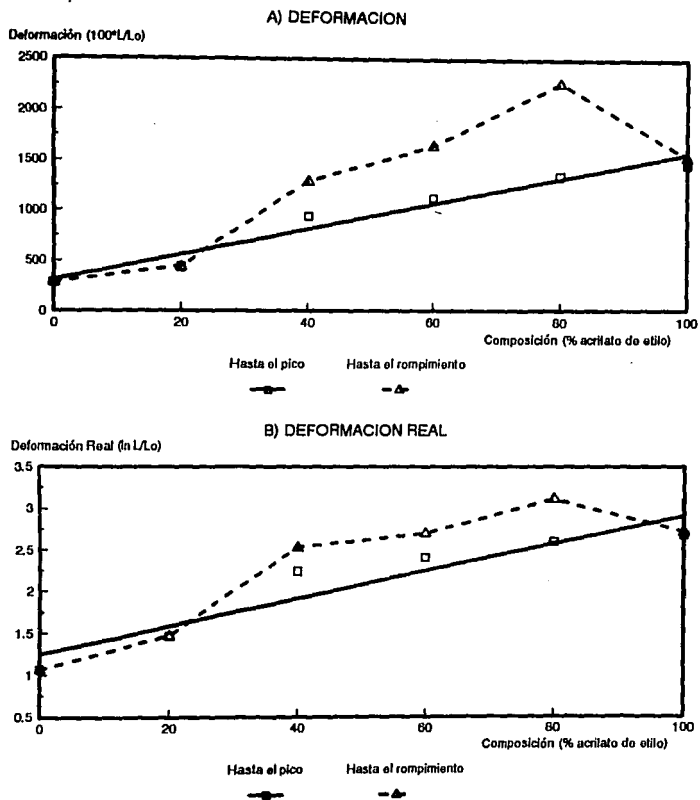
TABLA 25. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE TENSION

Composición:	Mtra 1 0%	Mtra 2 20%	Mtra 3 40%	Mtra 4 60%	Mtra 5 80%	Mtra 6 100%	
Deformación hasta el pico (L/Lo) (% mm/mm)	261.0	504.6	984.7	1345.0	1355.0	1469.9	
	309.9	436.1	992.9	1037.0	1353.0	1362.0	
	295.4	436.3	763.0	1172.0	1354.0	1435.6	
	298.1	347.6	1014.0	968.6	1349.0	1471.1	
	295.2	469.6	979.5	1105.0	1337.0	1680.0	
ΣTj	1459.6	2194.2	4734.1	5627.6	6748.0	7317.6	28081.1
$\Sigma Yij/n$	291.92	438.84	946.82	1125.52	1349.60	1463.52	936.04
Deformación hasta el rompimiento (L/Lo) (% mm/mm)	261.0	504.6	1486.0	2507.0	2304.0	1469.9	
	309.9	436.1	1325.0	1041.0	1803.0	1362.0	
	295.4	436.3	763.0	2594.0	2692.0	1435.6	
	298.1	347.6	1390.0	968.6	2219.0	1471.1	
	295.2	469.6	1495.0	1105.0	2338.0	1914.4	
ΣTj	1459.6	2194.2	6459.0	8215.6	11356.0	7652.0	37336.4
$\Sigma Yij/n$	291.92	438.84	1291.80	1643.12	2271.20	1530.40	1244.55
Deformación real hasta el pico (ln L/Lo)	0.95935	1.61860	2.28717	2.59898	2.60639	2.68710	
	1.13108	1.47270	2.29546	2.33892	2.60491	2.61154	
	1.08316	1.47316	2.03209	2.46130	2.60565	2.66417	
	1.09226	1.24588	2.31649	2.27068	2.60195	2.68860	
	1.08248	1.54671	2.28187	2.40243	2.59301	2.76001	
ΣTj	5.34833	7.35705	11.21308	12.07231	13.01191	13.41142	62.41410
$\Sigma Yij/n$	1.06967	1.47141	2.24262	2.41446	2.60238	2.68228	2.08047
Deformación real hasta el rompimiento (ln L/Lo)	0.95935	1.61860	2.69867	3.22167	3.13723	2.68710	
	1.13108	1.47270	2.58400	2.34277	2.89204	2.61154	
	1.08316	1.47316	2.03209	3.25579	3.29287	2.66417	
	1.09226	1.24588	2.63189	2.27068	3.09964	2.68860	
	1.08248	1.54671	2.70471	2.40243	3.15188	2.95199	
ΣTj	5.34833	7.35705	12.65136	13.49334	15.57366	13.60340	68.02714
$\Sigma Yij/n$	1.06967	1.47141	2.53027	2.69867	3.11473	2.72068	2.26757

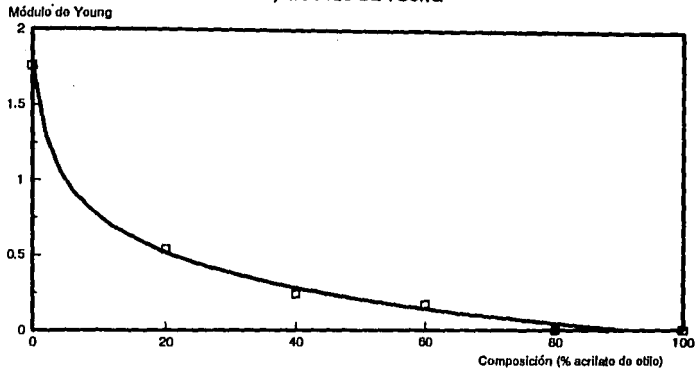
TABLA 25. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE TENSION (CONT.)

Composición:	Mtra. 1 0%	Mtra. 2 20%	Mtra. 3 40%	Mtra. 4 60%	Mtra. 5 80%	Mtra. 6 100%	
Módulo de Young (MPa)	1.843	0.4375	0.2078	0.1228	0.0028	0.0022	
	1.519	0.4251	0.3149	0.1702	0.0029	0.0024	
	1.649	0.5411	0.2017	0.1947	0.0020	0.0023	
	1.778	0.6784	0.2177	0.2174	0.0026	0.0023	
	2.010	0.4194	0.2794	0.1665	0.0023	0.0020	
ΣTj	8.799	2.7015	1.2215	0.8716	0.0126	0.0112	13.6174
$\Sigma Yij / n$	1.7598	0.5403	0.2443	0.1743	0.0025	0.0022	0.4539
Tenacidad Total (Absorción de energía tensil) (N/mm)	10.890	9.198	20.420	26.160	0.3293	0.0746	
	15.110	10.230	20.100	10.87	0.2818	0.0841	
	14.290	9.188	7.259	26.670	0.1337	0.0896	
	9.584	9.887	12.490	10.360	0.1988	0.1189	
	10.960	7.945	23.31	10.260	0.1683	0.1466	
ΣTj	60.834	46.448	83.579	84.320	1.1119	0.5138	276.8067
$\Sigma Yij / n$	12.167	9.290	16.716	16.864	0.2224	0.1028	9.2269
Tenacidad hasta el pico (N/mm)	10.890	9.198	10.698	10.120	0.1291	0.0746	
	15.110	10.230	10.105	10.870	0.1307	0.0841	
	14.290	9.188	7.259	9.127	0.0946	0.0896	
	9.584	9.887	9.880	10.360	0.1058	0.1189	
	10.960	7.945	10.897	10.260	0.1091	0.0814	
ΣTj	60.834	46.448	48.839	50.737	0.5693	0.4486	207.8759
$\Sigma Yij / n$	12.167	9.290	9.768	10.147	0.1139	0.0897	6.9293
Tenacidad con las muestras con estiramiento en frio (N/mm)	----	----	20.420	26.160	0.3293	----	
	----	----	20.100	----	0.2818	----	
	----	----	----	26.670	0.1337	----	
	----	----	12.490	----	0.1988	----	
	----	----	23.31	----	0.1683	0.1466	
ΣTj			76.320	52.830	1.1119	0.1466	130.4085
$\Sigma Yij / n$			19.080	26.415	0.2224	0.1466	11.4660

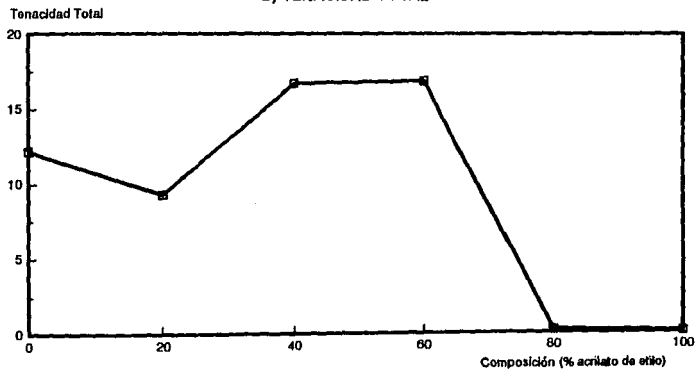
FIG. 20 GRAFICAS DE CORRELACION PARA LOS VALORES PROMEDIO DE LA TABLA 25



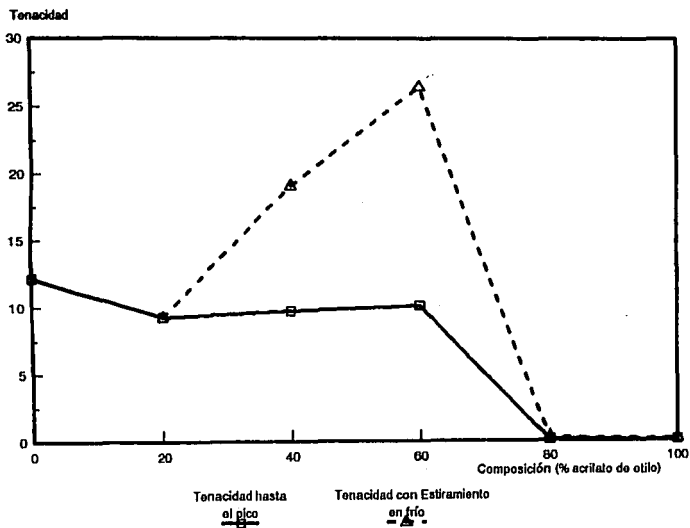
C) MODULO DE YOUNG



D) TENACIDAD TOTAL



E) TENACIDAD HASTA EL PICO Y CON ESTIRAMIENTO EN FRIO



En la figura 19 y en la tabla 25 se observa lo que se mencionó en el párrafo anterior con respecto al estiramiento en frío que sufrieron algunas de las probetas de las muestras 3, 4, 5 y 6; por lo que en las deformaciones hasta el pico o cresta de la curva se muestra más uniforme que las deformaciones hasta el rompimiento. Este efecto también es apreciable en los resultados de tenacidad total, en el último recuadro se tienen por separado las tenacidades de las muestras que tuvieron estiramiento en frío para resaltar lo anterior. Además en la tabla 25 se anexan al final de cada análisis el promedio (\bar{X} ; $\sum Y_{ij}/n$) y la sumatoria ($\sum T$) para cada muestra.

En la figura 20 se encuentran graficados los resultados promedio de la tabla 25. Todas las gráficas tienen como variable en el eje x la composición del acrilato de etilo, quedando la del acrilato de metilo determinada (% Acrilato de metilo = 100 - % acrilato de etilo).

Las gráficas de la figura 20 muestran la gran reproducibilidad que se logró en la realización de las pruebas de tensión así como la relación directa que se guarda con la composición de las muestras.

La última parte de la tabla 25 (tenacidad de las muestras con estiramiento en frío) no pudo ser analizada bajo este método porque no todas las probetas presentaron este efecto, aunque su tendencia puede observarse en la gráfica de la figura 20 (e).

En la fig. 20 (c) se observa cómo el Módulo de Young presenta una relación logarítmica con respecto a la concentración. En la fig. 20 (d) y (e) se observa una disminución drástica en la tenacidad de la muestra 4 a la muestra 5 y 6. Este fenómeno podría relacionarse con la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras, debido a que es un claro efecto de ésta.

Los datos experimentales se sometieron a análisis estadístico utilizando la técnica de Polinomios Ortogonales descrita en el capítulo 4, con una alta consistencia en los resultados. A continuación se presentan la tabla de Análisis de Varianza (ANOVA) y la ecuación correspondientes a cada variable de respuesta (X = conc. de acrilato de etilo, Y = Variable de respuesta).

A) DEFORMACIÓN HASTA EL PICO O CRESTA

Fuente:	Grados Lib.:	SS:	MSE:	Fo:
Factor:	5	5,736,921.0	1,147,384.0	165.8364
lineal	1	5,492,500.0	5,492,500.0	793.8551
cuadrático	1	100,688.1	100,688.1	14.55289
cúbico	1	42,169.99	42,169.99	6.095013
cuártico	1	51,073.4	51,073.4	7.381861
Error:	24	166,050.4	6,918.77	
Total:	29	5,902,972.0		

Ecuación de Correlación por Polinomios Ortogonales: $Y = 236.1351 + 18.3334 X - 0.05806 X^2$		
Muestra:	Promedios Experimentales:	Correlación con Pol. Ort.:
1	291.92	236.14
2	438.84	579.68
3	946.82	876.58
4	1125.52	1127.12
5	1349.6	1331.22
6	1463.52	1488.88

B) DEFORMACION HASTA EL ROMPIMIENTO

Fuente:	Grados Lib.:	SS:	MSE:	Fo:
Factor:	5	14,267,417.0	2,853,483.0	18.31829
lineal	1	10,355,776.0	10,355,776.0	66.4802
cuadrático	1	1,696,162.0	1,696,162.0	10.88872
cúbico	1	1,796,332.0	1,796,332.0	11.52536
cuártico	1	34,251.6	34,251.6	0.219882
Error:	24	3,738,535.0	155,772.3	
Total:	29	18,005,953.0		

Ecuación de Correlación por Polinomios Ortogonales: $Y = 305.9403 - 9.957 X + 1.16737 X^2 - 9.305 \times 10^{-3} X^3$		
Muestra:	Promedios Experimentales:	Correlación con Pol. Ort.:
1	291.92	305.94
2	438.84	495.31
3	1291.80	1163.93
4	1643.12	1865.17
5	2271.20	2152.39
6	1530.40	1578.94

C) DEFORMACION REAL HASTA EL PICO O CRESTA

Fuente:	Grados Lib.:	SS:	MSE:	Fo:
Factor:	5	10.82544	2.165088	230.5125
lineal	1	9.657618	9.657618	1028.226
cuadrático	1	0.925127	0.925127	98.49638
cúbico	1	0.008133	0.008133	0.865915
cuártico	1	0.127421	0.127421	13.56634
Error:	24	0.225419	0.009392	
Total:	29	11.05086		

Ecuación de Correlación por Polinomios Ortogonales:

$$Y = 1.1208 + 9.0602 \times 10^{-3} X + 1.1753 \times 10^{-3} X^2 - 2.1997 \times 10^{-5} X^3 + 1.0999 \times 10^{-7} X^4$$

Muestra:	Promedios Experimentales:	Correlación con Pol. Ort.:
1	1.06967	1.12080
2	1.47141	1.61375
3	2.24261	2.237454
4	2.41446	2.56961
5	2.60238	2.61026
6	2.68228	2.78182

D) DEFORMACION REAL HASTA EL ROMPIMIENTO

Fuente:	Grados Lib.:	SS:	MSE:	Fo:
Factor:	5	16.23345	3.246691	50.24211
lineal	1	12.7967	12.7367	197.0967
cuadrático	1	2.653857	2.653857	39.52059
cúbico	1	0.427231	0.427231	6.611353
cuártico	1	0.042839	0.042839	0.662932
Error:	24	1.550902	0.06462	
Total:	29	17.78436		

Ecuación de Correlación por Polinomios Ortogonales: $Y = 0.9434 + 0.04832 X - 2.9242 \times 10^{-4} X^2$		
Muestra:	Promedios Experimentales:	Correlación con Pol. Ort.:
1	1.06987	0.94340
2	1.47141	1.79283
3	2.53027	2.40833
4	2.69867	2.78989
5	3.11473	2.93751
6	2.72068	2.85120

EJ MODULO DE YOUNG

Fuente:	Grados Lib.:	SS:	MSE:	Fo:
Factor:	5	11.21338	2.242677	174.7779
lineal	1	7.831739	7.831739	610.3486
cuadrático	1	2.587281	2.587281	201.6338
cúbico	1	0.625	0.625	48.70801
cuártico	1	0.168302	0.168302	13.11623
Error:	24	0.307957	0.012831	
Total:	29	11.52134		

Ecuación de Correlación por Polinomios Ortogonales: $Y = 1.8142 - 0.10337 X + 2.6708 \times 10^{-3} X^2 - 3.0771 \times 10^{-5} X^3 + 1.2641 \times 10^{-7} X^4$		
Muestra:	Promedios Experimentales:	Correlación con Pol. Ort.:
1	1.75980	1.81420
2	0.54030	0.58918
3	0.24430	0.30695
4	0.17432	0.21862
6	0.00252	0.06072
6	0.00224	0.05520

F) TENACIDAD TOTAL

Fuente:	Grados Lib.:	SS:	MSE:	Fo:
Factor:	5	1,436.935	287.3871	13.62058
lineal	1	545.2968	545.2968	25.84409
cuadrático	1	404.9707	404.9707	19.19339
cúbico	1	0.181694	0.181694	0.008611
cuártico	1	462.5214	462.5214	21.92098
Error:	24	506.3875	21.09947	
Total:	29	1,943.323		

Ecuación de Correlación por Polinomios Ortogonales:

$$Y = 13.1553 - 1.27127 X + 0.077732 X^2 - 1.3253 \times 10^{-3} X^3 + 6.62672 \times 10^{-6} X^4$$

Muestra:	Promedios Experimentales:	Correlación con Pol. Ort.:
1	12.1668	13.1553
2	9.2896	9.2806
3	16.7158	18.8209
4	16.8640	16.3318
5	0.2224	1.8154
6	0.1028	0.7203

G) TENACIDAD HASTA EL PICO O CRESTA

Fuente:	Grados Lib.:	SS:	MSE:	Fo:
Factor:	5	723.2287	144.6457	95.94907
lineal	1	547.2878	547.2878	363.037
cuadrático	1	45.9417	45.9417	30.47489
cúbico	1	0.150334	0.150334	0.099722
cuártico	1	101.8016	101.8016	67.52892
Error:	24	36.18063	1.507528	
Total:	29	759.4093		

Ecuación de Correlación por Polinomios Ortogonales:		
$Y = 14.2621 - 0.71184 X + 0.036955 X^2 - 6.2178 \times 10^{-4} X^3 + 3.1089 \times 10^{-6} X^4$		
Muestra:	Promedios Experimentales:	Correlación con Pol. Ort.:
1	12.1668	14.2621
2	9.2896	10.3345
3	9.7680	13.0894
4	10.1470	10.5886
5	0.1139	2.8321
6	0.0897	1.7581

7. CONCLUSIONES.

1. Se sintetizaron en emulsión copolímeros acrílicos de Acrilato de Metilo y Etilo, el proceso utilizado fue en semicontinuo sin modificación para ninguna muestra.
2. Se aprecia una dependencia de los resultados de pH y densidad con la composición, la muestra 1 presenta mayor pH y densidad.
3. En los análisis de contenido de sólidos, viscosidad y % transmitancia no se observa tendencia a aumentar o disminuir con el cambio de composición. La muestra con mayor contenido de sólidos fue la 2, las muestras 2 y 6 tuvieron mayor viscosidad y la muestra 3 mayor % transmitancia. Por lo anterior se puede considerar que estos análisis son dependientes únicamente del proceso de polimerización (cantidad de tensoactivo, cantidad de catalizador, tiempo de polimerización, etc.).
4. Se utilizó la Espectrofotometría de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) como método de análisis cuantitativo para comprobar las diferentes composiciones de las 6 muestras encontrando una alta correlación lineal entre ellas. Este método de análisis puede ser utilizado para calcular la composición de muestras desconocidas del mismo sistema con una alta precisión.
5. Se identificaron los principales grupos funcionales en los espectros de Infrarrojo y Raman. Los espectros muestran alta similitud con los encontrados en la literatura.
6. Los resultados de diámetro y número promedio de partículas muestran una distribución estadística homogénea en todas las muestras, siendo la muestra 2 la de mayor diámetro y la muestra 3 la de menor.
7. La muestra con mayor peso molecular fue la 1 y la de menor fue la 4, los pesos moleculares de las 6 muestras fluctúan entre 397,575 y 482,000 g/gmol.
8. En las gráficas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se observa una disminución lineal de la muestra 1 a la 6 en los valores de Tg (temperatura de transición vítrea), la muestra 3 fue la única que presentó 2 Tg. Estos resultados demuestran que el proceso de copolimerización es estadístico homogéneo, ya que si no lo fuera se observarían dos Tg bien definidas para cada monómero.

9. Por medio de las fotografías de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se logró corroborar la forma esférica de las micelas, así como la distribución de los tamaños de partícula; por esta técnica se observa que la muestra 5 tiene mayor diámetro de partícula y la muestra 4 menor.
10. En el análisis de las propiedades mecánicas de Tensión se realizaron con una alta reproducibilidad las pruebas de Esfuerzo - Deformación, tomando 5 probetas para cada muestra. Se obtuvieron las correlaciones entre la composición y las variables de respuestas, así como las ecuaciones calculadas por medio de la técnica de Polinomios Ortogonales.
11. Las gráficas de Esfuerzo - Deformación muestran un aumento lineal en la deformación hasta antes del estiramiento en frío, siendo la muestra 1 la de menor deformación y la 6 la de mayor. En cuanto a la deformación total, la muestra 5 es la que obtiene el valor más alto y la 1 el menor. En la gráfica de Tenacidad se observa que la muestra 4 tiene el valor más alto por lo que se puede mencionar que la composición de la muestra 4 (40 % acrilato de metilo y 60 % acrilato de etilo) es la que posee mejores propiedades mecánicas (la muestra 4 obtuvo el segundo valor más alto de deformación total).
12. Con la información proporcionada en el desarrollo experimental se logró una caracterización muy completa del copolímero analizado, estando en posibilidad de equipararlo de manera confiable con estudios similares de otros sistemas de copolímeros acrílicos sintetizados de la misma forma y establecer el efecto que le proporciona cada grupo funcional (acrilato de metilo, etilo, butilo, 2 etil hexilo, etc.) y eficientar aún más el diseño de este de resinas acrílicas.
13. Se propone como se mencionó en el párrafo anterior, aumentar el estudio experimental de las resinas acrílicas con un diseño similar al presentado en esta Tesis.
14. Se propone además continuar el estudio del sistema Acrilato de Metilo - Acrilato de Etilo, funcionalizando el copolímero con ácido acrílico o metacrílico y estudiar el efecto en sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas.

8. BIBLIOGRAFIA.

1. Alexander-Katz, R. Técnicas de dispersión de luz para medidas de tamaños y distribución de tamaños de partículas de látex. UAM Iztapalapa (1986).
2. Allen, G. Bevington, J. Comprehensive Polymer Science, Vol.1 Polymer Characterization. Pergamon Press. Inglaterra (1989).
3. Allier, H. Caracterización superficial y pruebas de adhesión de copolímeros funcionalizados Estireno (S) - Acrilato de Butilo (ABu) - Acido Metacrílico (AMA). Tesis Ing. Químico. Fac. de Química, UNAM (1991).
4. American Society for Testing and Materials. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 06.01, 06.02 y 06.03. E.U.A. (1985).
5. BASF AG. Dispersionen-Handbuch, Método C.2.4.7.6 Alemania (1974).
6. Billmeyer, F. Ciencia de los polímeros, Ed. Reverté. Barcelona (1984).
7. Blackley, D.C. Emulsion Polymerization, Applied Science Publishers LTD. London (1975).
8. Campbell, D. White, J.R. Polymer Characterization. Physical Techniques, Chapman & Hall. London (1989).
9. Castaño, V.M. et al. Electron Microscopy of S/BuA latex: synthesis, structure, properties relations. Proc. Int. Conf. on Emulsion Polymer. 112 (1989).
10. Castaño, V.M. et al. Studies of the mechanical properties of styrene - Butil acrylate - metacrylic acid polymer films. Materials Letters 15, 248 (1992).
11. Castaño, V.M.; Lagos, F.A. On the use of digital image processing techniques in the study of the microstructure of emulsion polymers. Materials Letters 8, 137 (1989).
12. Celanese Mexicana. Monómeros. Folleto técnico (1986).
13. Chiu, J. Polymer Characterization by thermal methods of analysis, Marcel Dekker, New York (1985).

14. Deutsches Institut für Normung e. V. DIN-Taschenbuch, Vol. 117, 131 y 201. Alemania (1984).
15. Diamond, W.J. Practical Experiment Designs for Engineers and Scientists. Lifetime Learning Publications. Belmont, California (1981).
16. Diaz, J. Síntesis y caracterización de terpolímeros a base de Estireno - Metacrilato de Metilo - Acrilato de Butilo, obtenidos en emulsión. Tesis M. en C. Fac. de Química, UNAM (1990).
17. Diver, W. Ciencia y tecnología de los plásticos. Ed. CECSA. México (1982).
18. Dupont de Nemours & Co. Operator's manual 9900 computer/Thermal Analyzer System, Concord plaza Quillen Building Wilmingt.
19. Fitch, R.M., British. Polym. J. 5 467 (1973).
20. Fitch, R. et Tsai, H. Polymer Colloids, Pergamon, New York (1971).
21. Flores, J.E. Estudio comparativo del cálculo de la temperatura de transición vítrea "Tg" del 2 hidroxietil metacrilato - co - metilmetacrilato en base a 5 modelos termocinéticos para polímeros estadísticos. Tesis Ing. Químico. Escuela de Química, ULSA (1992).
22. Flores, R. Síntesis y caracterización de copolímeros funcionalizados. Relación : Síntesis - Propiedades. Tesis M. en C. Fac. de Química, UNAM (1990).
23. García, A.G. Caracterización de copolímeros de Estireno (S) - Acrilato de Butilo (ABu) por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Tesis Químico. Fac. de Química, UNAM (1991).
24. Goodwin, J.W. Hearn, J. Ho, C.C. Otwill, R.H., Colloid Polym. Sci. vol. 252, 464 (1974).
25. Gutiérrez, A. Simulación de la cinética de copolimerización via radicales libres del 2 hidroxietil metacrilato - co - Metilmetacrilato. Tesis Ing. Químico. Escuela de Química, ULSA (1990).
26. Hahn, K. Ley, G. Schuller, H. & Oberthur, R. On Particle Coalescence in Latex Films. Colloid and Polymer Science 266, 1092-1096 (1986).
27. Hansen, F. et Uggelstad, J. Polym. Sci. 1R (1953).
28. Henry, F. et al. Dielectric Properties of Cleaned and Monodispersed Polystyrene Latex in Microwaves. Colloid and Polymer Science 267, 48-58 (1989).

29. Hertzberg, R.W. Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, John Wiley and Sons, 3a. ed. (1989).
30. Hummel, D. Scholl, F. Atlas of Polymer and Plastics Analysis, Verlag Chemie 2a ed. Alemania (1981).
31. Immergut, E. Brandrup, J. Polymer Handbook, Wiley Interscience, New York (1981).
32. Kast, H. Aspects of Film Formation with Emulsion Copolymer, Makromol. Chem. Suppl. 10/11, 447-461 (1985).
33. Kendall, K. Padgett, J.C. Latex Coalescence, Int. J. Adhesion and Adhesives 149-153 (1982).
34. Kirk, Emulsions, Encyclopedia of Technology Chemic.
35. Kobayashi, M., J. Appl. Polym. Sc. Part II 35 309-311 (1988).
36. Koenig, J.L. Spectroscopy of Polymers, American Chemical Society Professional Reference Book, Washington D.C. (1992).
37. Kotera, A. Furusawa, K. Takeda, Y., Kolloid Z. and Z. Polimere. vol. 239, 677-681 (1971).
38. Lipson, C. Sheth, N.J. Statistical Design and Analysis of Engineering Experiments, McGraw-Hill, New York (1983).
39. Magallanes, G. Emulsiones acrílicas, producción y viabilidad, Tesis Ing. Químico. Escuela de Química, ULSA (1988).
40. Malvern. High Performance System for Particle Characterization, Malvern Instruments Ltd. Inglaterra (1990).
41. Mark, H. Encyclopedia of polymer science and technology, Ed. J. Wiley and Sons Inc. New York (1985).
42. Mason, G. Formation of Films from Latices. A Theoretical Treatment, Br. Polym. J. 5, 101-108 (1973).
43. Mirón, N. Síntesis y caracterización de copolímeros de Acrilato de 2 etil hexilo - Acetato de Vinilo en emulsión, Tesis Ing. Químico. Fac. de Química, UNAM (1989).

44. Napper, D.H. Gilbert, R.G. Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Applications, 159-185, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1990).
45. Nielsen, L.E. Mechanical Properties of Polymers and Composites, Vol. I y II Marcel Dekker Inc. New York (1974).
46. Nomura, M. et al., A.C.S. Chem. Ser. 24 102 (1976).
47. Odian, G. Principles of Polymerization, Wiley Interscience 2a ed. New York (1981).
48. Pastor, J.O. Síntesis y caracterización de un terpolímero homogéneo en composición de Estireno - Metacrilato de Metilo - Acrilato de Butilo en emulsión, Tesis Químico. Fac. de Química, UNAM (1990).
49. Piirma, J. Emulsion Polymerization, Academic Press Inc. New York (1982).
50. Pouchert, C.J. The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Company Inc. 3a. edición E.U.A (1981).
51. Real, A. Síntesis y caracterización de poliestireno - poli(acrilato de metilo) en ultrasonido, Tesis M. en Ing. Química. Fac. de Química, UNAM (1990).
52. Roe, C.P., Ind. Eng. Chem. vol. 60, 20 (1968).
53. Ross, P.H. Taguchi Techniques for Quality Engineering, McGraw-Hill International Editions. Singapur (1989).
54. Sandler, S. Karo, W. Polymer Syntheses, Vol. 1. Academic Press Inc. Gran Bretaña (1977).
55. Shaw, D.J. Química de Superficies y Coloides, 2a. ed. Inglaterra (1982).
56. Sittig, M. Hazardous and Toxic Effects of Industrial Chemicals, Noyes Data Corporation. E.U.A. (1979).
57. Trejo, J.A. Propiedades de películas de polímeros funcionalizados del sistema Estireno - Acrilato de Butilo - Ácido Metacrílico, Tesis Químico. Fac. de Química, UNAM (1991).
58. Trejo, J.A. Castaño, V. et al. Filmification Properties of Acrylic Copolymers, II Simposio Latinoamericano de Polímeros. (1989).

59. Turi, E.A. Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, Orlando (1981).
60. Uggelstad, J. Hansen, F. et Lange, S., Makromol. Chem. **175** 507 (1979).
61. Uribe, M. Los Polímeros. Síntesis y Caracterización, Ed. Limusa. 1a. ed. México (1980).
62. Vanderhoff, J.W. Latex Film Formation, Polymer News, Vol.3 Issue 4 (1973).
63. Vanderhoff, J.W. Latex Film Formation and Drying of Latex Films, Curso en Lehigh Polymers Institute, Lehigh University (1989).
64. Willard, H. Métodos instrumentales de análisis, CECSA, México (1981).