



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## FACULTAD DE QUÍMICA

### OBTENCIÓN DE MODIFICADORES DE IMPACTO A PARTIR DE PARTÍCULAS ESTRUCTURADAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A :

**ENRIQUE GARCÍA LEAL**



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA



MÉXICO, D.F.

2004



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 esta 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.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional

NOMBRE: García Leal

Enrique

FECHA: 18/ Junio/ 2011

FIRMA: 

### JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. GUZMÁN DE LAS CASAS CARLOS

Vocal: Prof. HERRERA NAJERA RAFAEL

Secretario: Prof. URESTI MALDONADO MARCO ANTONIO

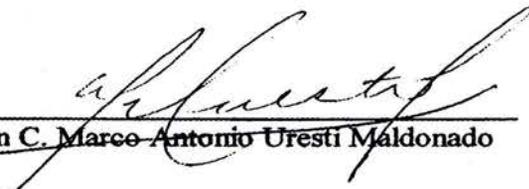
1er. suplente: Prof. TÉLLEZ ORTIZ MINERVA ESTELA

2do. suplente: Prof. VIVALDO LIMA EDUARDO

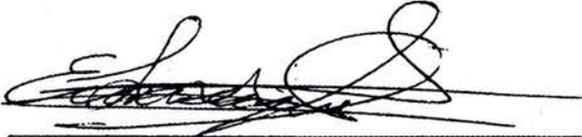
Lugar donde se desarrollo este trabajo:

Laboratorio de Polímeros 324  
Edificio "D"  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México

### ASESOR DE TESIS

  
M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

### SUSTENTANTE

  
Enrique García Leal

Dedico esta Tesis a:

**MIS PADRES:**

Sr. Enrique García Galván y Sra. Virginia Leal Trejo

Por su valioso apoyo, cariño, comprensión y por enseñarme a luchar por mis  
objetivos para llegar a ser un profesional.

**MI HERMANA:**

Virginia Edith

Por todos los momentos que hemos compartido juntos.

**MI ABUELITA Y MI TÍA:**

Reyna Ch. del Rosal (● ) y Friné del Rosal,

Por su apoyo y enseñanza.

**A TODA MI FAMILIA.**

**MIS AMIGOS:**

Jorge, Alberto, Julio, René, Gilberto, Emilia, Sherezada y Martha.

**TODA LA FAMILIA POLIMÉRICA DEL "324-D".**

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química. Por la formación académica recibida y por sentirme orgulloso de formar parte de esta comunidad Universitaria.

Al M. C. Marco A. Uresti Maldonado, por su amistad, apoyo y consejos durante el desarrollo de esta Tesis.

A los profesores: M. C: Carlos Guzmán de las Casas y Dr. Rafael Herrera Najera, por sus consejos, comentarios y por su tiempo dedicado a la revisión de esta Tesis.

Al M. C. Miguel Ángel Canseco Martínez por su apoyo en la obtención de los Termogramas.

A la Q. Marisela Gutiérrez Franco por su colaboración en los Infrarrojos.

Al I. Q. Iván Puente Lee y al Sr Jorge Sepúlveda por su ayuda con la Microscopia Electrónica.

Al I. Q. Gabriel Reyes Osorio, por sus comentarios y apoyo.

# ÍNDICE

## CAP TULO 1

|                  |   |
|------------------|---|
| 1.1 Introducción | 1 |
| 1.2 Objetivos    | 3 |
| 1.3 Hipótesis    | 3 |

## CAP TULO 2

### Generalidades

|  |    |
|--|----|
| 2.1 Modificadores de impacto   | 4  |
| 2.2 Clasificación general de los modificadores de impacto                        | 5  |
| 2.3 Partículas núcleo – coraza   | 8  |
| 2.4 Obtención de las partículas núcleo – coraza                                  | 10 |
| 2.4.1 Polimerización vía radicales libres  | 11 |
| 2.4.2 Polimerización en emulsión y mecanismo de polimerización                   | 13 |
| 2.4.2.a Teoría de Smith – Ewarts   | 14 |
| 2.5 Factores que influyen en la morfología<br>de las partículas núcleo – coraza. | 17 |
| 2.5.1 Formación de la estructura núcleo – coraza                                 | 20 |
| 2.5.2 Mecanismo de la deformación del PMMA endurecido                            | 22 |
| 2.6 Técnicas de caracterización  | 27 |
| 2.6.1 Tamaño promedio de partícula   | 27 |
| 2.6.2 Espectroscopia de infrarrojo   | 28 |
| 2.6.3 Calorimetría Diferencial de Barrido  | 30 |
| 2.6.4 Índice de fluidez del material fundido                                     | 31 |
| 2.6.5 Microscopia electrónica  | 32 |
| 2.6.5a Microscopia electrónica de barrido  | 33 |
| 2.6.5b Microscopia electrónica de transmisión                                    | 33 |

### **CAP TULO 3**

#### **Desarrollo Experimental**

|  |    |
|--|----|
| 3.1 Reactivos                              | 35 |
| 3.2 Equipo y material                      | 37 |
| 3.3 Síntesis de partículas núcleo – coraza | 38 |
| 3.4 Caracterización del polímero           | 42 |
| 3.5 Índice de fluidez                      | 43 |

### **CAP TULO 4**

#### **Análisis y discusión de resultados**

|  |    |
|--|----|
| 4.1 Resultados de la caracterización de partículas núcleo – coraza | 44 |
| 4.1.1 Tamaño promedio de partícula y conversión del núcleo         | 44 |
| 4.1.2 Espectroscopia de infrarrojo                                 | 44 |
| 4.1.3 Calorimetría diferencial de barrido                          | 46 |
| 4.1.4 Índice de fluidez  | 47 |
| 4.1.5 Microscopia electrónica de transmisión                       | 47 |
| 4.2 Análisis de los resultados obtenidos de la caracterización     | 47 |
| 4.2.1 Tamaño promedio de partícula y conversión del núcleo         | 48 |
| 4.2.2 Espectroscopia de infrarrojo                                 | 48 |
| 4.2.3 Calorimetría diferencial de barrido                          | 48 |
| 4.2.4 Índice de fluidez  | 48 |
| 4.2.5 Microscopia electrónica de transmisión                       | 49 |
| 4.3 Discusión  | 49 |

### **CAP TULO 5**

|                     |    |
|---------------------|----|
| 5.1 Conclusiones    | 51 |
| 5.2 Recomendaciones | 52 |

|                     |    |
|---------------------|----|
| <b>BIBLIOGRAF A</b> | 53 |
| <b>APÉNDICE A</b>   | 56 |
| <b>APÉNDICE B</b>   | 61 |
| <b>APÉNDICE C</b>   | 66 |
| <b>APÉNDICE D</b>   | 69 |
| <b>APÉNDICE E</b>   | 72 |

## CAPÍTULO 1

### 1.1 Introducción. <sup>[6] [18]</sup>

En la segunda mitad del siglo XX, debido a la demanda comercial de PVC y sobre todo gracias a su versatilidad, fue necesario introducir la tecnología de los modificadores de impacto, cuyo inicio fue desarrollado por Dow Chemical.

Algunos polímeros como el poliestireno (PS) y el poli(metilmetacrilato) (PMMA) presentan muchas características por las cuales se hace conveniente su uso.

La claridad, la resistencia al ambiente, la facilidad de formación y fabricación, así como su resistencia a muchos agentes químicos, son puntos fuertes del PMMA, el poliestireno, por otra parte, es barato, transparente, de fácil formación y ligeramente rígido; al igual que el PVC rígido ambos materiales son quebradizos a diferentes temperaturas.

Para mejorar su resistencia al impacto, esto es, hacerlos menos frágiles, se han desarrollado diversos procesos, incluyendo la copolimerización por ejemplo: (estireno-co-acrilonitrilo) (SAN) o poli(etil o butilacrilato -co- metilmetacrilato) y en el caso del poliestireno la introducción de materiales ahulados durante las reacciones de copolimerización.

Los modificadores de impacto surgen de la necesidad de mejorar las propiedades físicas de otros polímeros como es el caso del poli(cloruro de vinilo) (PVC), el presente trabajo se enfocará al estudio de las partículas estructuradas tipo núcleo-coraza "core-shell", que se pueden emplear para este fin.

Este tipo de copolímeros se forman a partir de la polimerización en emulsión por lotes, para la obtención de la semilla o núcleo de la partícula, seguida de una polimerización en semicontinuo, con este método se pretende controlar la estructura, el tamaño del núcleo de la partícula y su coraza.

Recientemente se ha establecido un método de preparación de partículas núcleo-coraza por entrecruzamiento de los polímeros en bloque para obtener morfologías esféricas usando agentes de entrecruzamiento, esto para favorecer la injercción de un polímero sobre el otro como en el caso del poli(metilmetacrilato) (PMMA) y de poli(acrilato de butilo) (PBAC). La síntesis por redes ínterpenetradas (IPN's)

ha sido descrita por Sperling como una combinación estrecha de dos polímeros ambos reticulados, en la que por lo menos uno de los polímeros se sintetiza o retícula en presencia inmediata del otro.

Esto es parecido a lo que ocurre cuando se empapa un bizcocho en helado y se congela, después el conjunto da como resultado un postre esponjoso y rígido al mismo tiempo.

Las IPN's, injertos, bloques y mezclas ofrecen diferentes propiedades que se explotan ampliamente.

Este trabajo, se enfocará esencialmente a la síntesis, caracterización y estudio de la morfología de una partícula multicapa del tipo núcleo-coraza. Para lo cual se han establecido los siguientes objetivos.

### **1.2 Objetivos.**

- Sintetizar partículas núcleo-coraza multicapas a partir de una polimerización en emulsión de Poli(metilmacrilato)-Poli(acrilato de butilo) (PMMA / PBAC) en presencia de un agente de entrecruzamiento.
- Realizar la caracterización de los copolímeros obtenidos para determinar su morfología.
- Determinar el grado de procesabilidad de los materiales obtenidos, en términos del índice de fluidez.

### **1.3 Hipótesis**

Es posible obtener partículas estructuradas multicapas a partir de una polimerización en semicontinuo.

## **CAPÍTULO 2**

### **Generalidades**

#### **2.1 Modificadores de impacto.** <sup>[17]</sup>

Alrededor de 1950, Dow Chemical, inicio el desarrollo de los modificadores de impacto, introduciendo, polímeros ahulados, como el polibutadieno durante la polimerización para obtener el poliestireno de alto impacto (HIPS).

El PVC es uno de los polímeros más importantes y versátiles entre los plásticos de gran volumen. Su resistencia a la flama y química ha permitido encontrarle una gran variedad de aplicaciones, debido a su bajo costo y su capacidad de modificación, sin modificar su procesabilidad, y su estabilidad térmica, su resistencia al impacto es pobre.

Los estabilizadores térmicos, lubricantes, plastificantes, modificadores de impacto y otros aditivos transforman al PVC en un polímero más versátil.

La mejoría en la tenacidad al mezclarse en fundido con modificadores de impacto es muy importante.

Los modificadores de impacto más importantes son: polietileno clorado, elastómeros injertados de estireno-acrilonitrilo (ABS) y (MBS), hules nitrilo, copolímeros de etilen-vinilacetato (EVA), elastómeros injertados de estireno-metilmacrilato, etc...

El PVC es un material tenaz, pero algunas aplicaciones requieren una mayor resistencia que la que tiene el PVC no plastificado. Las botellas deben tener tenacidad a bajas temperaturas y resistir los golpes. Los modificadores de impacto confieren mayor tenacidad, ya que los materiales ahulados que forman una fase separada cuando se mezclan con el PVC tienen esta función.

El MBS y ABS son utilizados cuando el producto necesita una alta transparencia y son empleadas en botellas y láminas, no son adecuados para aplicaciones a la intemperie.

En aplicaciones al exterior se utilizan hules acrílicos, polietileno clorado, y copolímeros de EVA. Los modificadores ahulados, disminuyen el módulo y la resistencia a la cedencia.

Las partículas "core-shell", se han preparado por la polimerización de un polímero como núcleo, con una determinada  $T_g$ , seguido por la subsecuente polimerización sobre la misma partícula de otro monómero.

## **2.2 Clasificación general de los modificadores de impacto.** <sup>[17]</sup>

Los modificadores de impacto para PVC rígido se han clasificado en general en:

1. Derivados acrílicos que son: Partículas injertadas de hule como el metacrilato–butadieno–estireno (MBS); acrilatos–metacrilatos (todos los acrílicos) y el acrilonitrilo–butadieno–estireno (ABS), donde se introduce una fase ahulada incompatible.
2. Polímeros plastificantes semicompatibles como el polietileno clorado (CPE) y poli(etilen–vinilacetato) (EVA).
3. Substancias inorgánicas semejantes al carbonato de calcio recubierto con ácido esteárico.

El hule nitrilo es también usado como modificador de impacto para el PVC y puede incluirse en las clases 1 ó 2 dependiendo de la composición y del nivel de entrecruzamiento. Los copolímeros de cloruro de vinilo y hule insoluble son usados en Europa como modificadores de impacto y generalmente pertenecen a la clase 1.

- **Polímeros de Metacrilato – Butadieno – Estireno (MBS)** <sup>[17]</sup>

Los modificadores de impacto MBS son polímeros injertados que se preparan por la polimerización del metilmetacrilato o mezclas de metilmetacrilato con otros monómeros en presencia del poli(butadieno) o de hule (estireno–butadieno) (SBR). Esta mezcla de polímeros se incorpora a la resina de PVC por un mezclado en fundido para darle al PVC resistencia al impacto, esta usualmente se mide por la prueba de impacto ranurado Izod (ASTM - D 1238-99).

Por otra parte los modificadores MBS, mejoran el flujo de la resina de PVC, por lo que facilitan el procesado.

Los modificadores de impacto MBS, son empleados en numerosos productos, estos sistemas contienen antioxidantes y además tienen una baja concentración de

monómero residual lo que permite utilizarlos en aplicaciones grado alimenticio, ya que el proceso de injercción da muy altas conversiones de monómero y los procesos de purificación y secado han sido diseñados para dar las más bajas concentraciones de monómero residual.

- Polímeros de Acrilonitrilo–Butadieno–Estireno (ABS) <sup>[17]</sup>

Las resinas ABS también se utilizan como modificadores de impacto en compuestos de PVC. Uno de los grados del ABS se ha diseñado para dar productos con una buena retención de la rigidez y una buena resistencia química. Otro grado que se utiliza es para obtener PVC opaco al cual le da una excelente resistencia y procesabilidad.

Las resinas de ABS facilitan el flujo de resinas de PVC, le dan resistencia térmica y reducen la elasticidad del fundido, lo que disminuye el hinchamiento en el dado.

Los copolímeros injertados de ABS se preparan por injercción química de los monómeros de estireno y acrilonitrilo sobre polibutadieno o en sustratos en emulsión de hule estireno–butadieno. La emulsión del dieno es la parte precursora para la polimerización por injercción. La composición, tamaño y la distribución de las partículas del hule se controlan rigurosamente para obtener la consistencia y el desempeño de un modificador de impacto.

Otros factores que se controlan al final son el secado de la resina y el monómero residual.

- Polietileno Clorado (CPE). <sup>[17]</sup>

El polietileno clorado, se prepara mediante la cloración del polietileno de alta densidad.

Las propiedades del polímero de CPE y del PVC modificado con CPE dependen del peso molecular, del grado de cristalinidad, del contenido de cloro y de la distribución de átomos de cloro en la cadena del polietileno.

Los polietilenos clorados que contienen de un 25 a 40 % de cloro, con una distribución al azar dan una mejor modificación al impacto para el PVC, además presentan una buena compatibilidad con la matriz de PVC por adhesión.

Los polímeros que contienen menos del 25 % de cloro, son incompatibles con el PVC y no contienen ninguna propiedad en especial.

Los polímeros que presentan más del 48 % o alrededor de este tienen una alta compatibilidad con el PVC y pueden ser utilizados como plastificantes.

- Modificadores de impacto acrílicos <sup>[17]</sup>

Todos los acrílicos y modificadores de impacto acrílicos son usados primordialmente para artículos de PVC expuestos a la intemperie y que requieren de una buena retención de la dureza, color y apariencia.

Los acrílicos por ser insaturados y también por ser poco sensibles a la oxidación, se usan principalmente como modificadores de impacto para PVC de alto peso molecular.

Los modificadores acrílicos son diseñados para proveer resistencia al impacto a bajas temperaturas con una buena procesabilidad, con lo que se reduce la necesidad de introducir cargas para hacerlo procesable. Estos usualmente son basados en un copolímero de alquil acrilato-butadieno injertados con metilmetacrilato.

Los modificadores de impacto acrílicos, son usados en niveles por debajo de 6 phr de resina de PVC, esto para darle ductilidad a la temperatura de uso. Por encima de 4 phr son considerados auxiliares en la formulación de PVC para obtener un producto de calidad al final del proceso. Al extruir por debajo de su temperatura de fusión 200 °C algunas partículas conservan su estructura. Se obtiene un muy bajo hinchamiento en el dado operando bajo estas condiciones. Para la prueba de resistencia al impacto ranurado izod se prefiere la obtención de microestructuras cuando la fractura se lleva a cabo en las partículas primarias del PVC.

Además se han usado extrusores de husillo simple y doble para la extrusión de mezclas de PVC con aplicaciones a la intemperie. La formulación y la optimización de las condiciones de extrusión se hacen para que el producto final tenga las características y la calidad de impacto requerida.

### 2.3 Partículas núcleo-coraza (core-shell).<sup>[1]</sup>

Los modificadores de impacto núcleo-coraza, se introdujeron como modificadores de impacto para PVC en 1958. Durante este tiempo su uso se ha expandido continuamente en nuevas aplicaciones sobre todo en una gran variedad de polímeros de ingeniería.

Una gran diferencia entre las partículas núcleo-coraza y otros tipos de modificadores de impacto, es que en este caso se mantiene el tamaño de la partícula obtenida durante el proceso de síntesis al ser dispersado en la matriz.

A continuación se hablará más a detalle de las estructuras, obtención y morfología de los modificadores de impacto núcleo-coraza.

La arquitectura típica de una partícula núcleo-coraza se describe esquemáticamente en la figura 1 en donde el núcleo es blando y se encuentra constituido por un polímero elastómero y el cual está protegido o recubierto por una coraza de un polímero rígido el cual está injertado en el núcleo.

La composición química del núcleo o fase inerte usualmente es de materiales comerciales y son hules entrecruzados como el poli(butilacrilato) PBAC o el poli(butadieno) PB, los cuales generalmente son copolimerizados con estireno.

La capa externa es un polímero que se ha injertado químicamente sobre el núcleo, este polímero tiene por lo general una alta temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

Un ejemplo de polímeros comerciales usados como coraza son: el PMMA, ya sea como homopolímero o copolímero, y el estireno – acrilonitrilo (SAN).

El polímero de la coraza cumple dos funciones principales; primero el poder extraer la semilla o núcleo de la emulsión, proporcionarle un recubrimiento por adhesión de la fase rígida sobre la fase elastómera que es el núcleo durante el proceso de secado. Segundo que las partículas estén dispersas dentro de la matriz donde la función de la coraza es el de atrapar y unir las propiedades físicas de ambas fases un ejemplo de este tipo de partículas es el de PBAC-PMMA donde la fase elastómera es el acrilato de butilo y la fase rígida es el metilmetacrilato, estos son conocidos como modificadores de impacto acrílicos (AIMS). Copolímeros de

butadieno–estireno recubiertos con metilmetacrilato así se obtiene el terpolímero de ( metilmetacrilato -butadieno–estireno ) MBS.

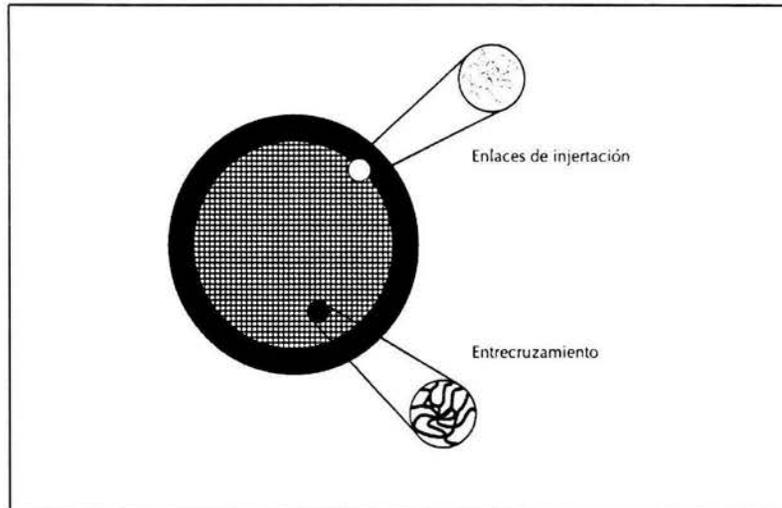


Figura 1. Diagrama típico de una partícula núcleo-coraza. Nota la distinción entre el entrecruzamiento usado en el elastómero y la inyección esta dado por los enlaces químicos del núcleo.

Los AIMS generalmente requieren de agentes de endurecimiento debido a que estos tienen aplicaciones importantes a temperatura ambiente, mientras que los modificadores de MBS se prefieren para aplicaciones a bajas temperaturas.

Como resultado de la polimerización en emulsión se tiene bien definido el tamaño de partícula y en consecuencia la distribución es estrecha ya que cada partícula coloidal se polimeriza individualmente y es entrecruzada durante el proceso de síntesis.

Una vez que se tienen las partículas dispersas en el fundido estas mantienen sus dimensiones como en el reactor.

## 2.4 Obtención de las partículas núcleo-coraza. <sup>(2)(1)(6)</sup>

Las partículas núcleo-coraza son producidas por el método de polimerización en emulsión vía radicales libres.

La versatilidad de los polímeros preparados a partir de este método se ve reflejada en la gran variedad y relevancia de sus aplicaciones en recubrimientos, películas, adhesivos, pinturas etc...

En la tabla 1 se enlistan algunos de los monómeros usados típicamente en el proceso para la producción comercial de partículas núcleo-coraza así como algunas de sus propiedades características.

Los agentes tensoactivos comúnmente empleados, como estabilizadores de partículas de látex son surfactantes iónicos (aniónicos o catiónicos), y así se utilizan sales metálicas de arilalquil carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y sulfocarboxilatos (laureato de sodio, oleato de potasio, n-hexadecil sulfato de sodio, dodecil sulfato de sodio y dihexilsulfosucianato de sodio).

Tabla 1. Propiedades Típicas de Monómeros y de Homopolímeros usados en la producción de partículas Núcleo-Coraza

| Monómero                | Propiedades de los Monómeros |  |                                |
|-------------------------|------------------------------|--|--------------------------------|
|                         | Peso Molecular g/mol         | Solubilidad en Agua g monómero/100g H <sub>2</sub> O | Calor de Polimerización kJ/mol |
| Acrilato de etilo (EA)  | 100.1                        | 1.51   | 77.8                           |
| Acrilato de butilo (BA) | 128.2                        | 0.2  | 77.4                           |
| Metilmetacrilato (MMA)  | 100.1                        | 1.59   | 57.7                           |
| Butil Metacrilato (BMA) | 142.2                        | 0.1  | 59.3                           |
| Estireno (St)           | 104.2                        | 0.032  | 60.8                           |
| Acrilonitrilo (AN)      | 53.1                         | 7.9  | 72.4                           |
| Butadieno (Bd)          | 54.1                         | 0.081  | 73                             |

Continúa.

| Monómero                    | Propiedades de los Polímeros  |                                    |  |  |
|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--|--|
|                             | Densidad<br>g/cm <sup>3</sup> | Índice de<br>Refracción<br>(23 °C) | Temperatura de<br>Transición Vítreas<br>°C | Parámetro de<br>Solubilidad<br>(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> |
| Acrilato de etilo (EA)      | 1.12                          | 1.464                              | -8   | 9.2  |
| Acrilato de butilo (BA)     | 1.06                          | 1.474                              | -45  | 8.9  |
| Metil Metacrilato<br>(MMA)  | 1.19                          | 1.489                              | 105  | 9.2  |
| Butil Metacrilato (BMA)     | 1.06                          | 1.483                              | 32   | 8.7  |
| Estireno (St)               | 1.07                          | 1.589                              | 107  | 9.2  |
| Acronitrilo (AN)            | 1.18                          | 1.519                              | 105  | 12.7   |
| Butadieno (Bd) <sup>o</sup> | 0.892                         | 1.518                              | -85 a -58                                  | 8.3  |

Referencia [1],<sup>o</sup> Para una mezcla de polímeros de cis- y trans-poli(1,4-butadieno)

Los surfactantes de mayor uso a nivel industrial para la polimerización de la semilla son los aniónicos, estas emulsiones contienen partículas de látex prepolimerizadas que sirven como sitios para llevar a cabo la segunda etapa.

A continuación se explicaran las etapas de las que consta la polimerización en emulsión vía radicales libres.

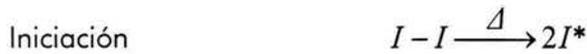
#### 2.4.1 Polimerización vía radicales libres. <sup>[1][2]</sup>

La polimerización vía radicales libres es bien conocida, y consiste de las siguientes etapas; iniciación, propagación y terminación. Donde "I" es el iniciador, "M" el monómero, "P" el polímero que se está formando, "At" es el agente de transferencia de cadena y todos los elementos seguidos de un (\*) son los términos de radicales libres.

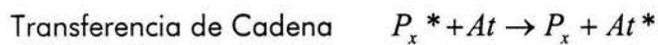
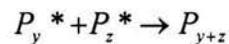
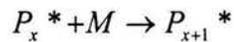
Como se puede apreciar la iniciación se considera la totalidad de los procesos que permiten que un centro activo se encuentre en el lugar de la polimerización, estos procesos incluyen varias etapas, entre las cuales se tienen:

- a) Formación de radicales libres por descomposición del iniciador en presencia de una fuente de energía.
- b) Reacción con moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa.
- c) Transferencia de radicales o centros propagantes oligoméricos, de la fase acuosa hacia los sitios de polimerización.
- d) Iniciación de centros propagantes dentro de las micelas.

La representación grafica de las etapas son las siguientes:



.....



En el sistema de polimerización se encuentran además otros componentes como lo son los agentes de transferencia de cadena, los cuales se emplean para mantener un control sobre el peso molecular del polímero, y electrolitos que sirven de reguladores del pH en la emulsión.

### **2.4.2 Polimerización en emulsión y mecanismo de polimerización.** <sup>[2][8][3]</sup>

En Alemania en los años 30's, fue sintetizado por primera vez el látex de poli(vinilacetato). En los Estados Unidos el copolímero de estireno-butadieno fue desarrollado bajo la supervisión de la oficina del programa de reserva de hule durante la Segunda Guerra Mundial.

Desde la Segunda Guerra Mundial, los polímeros producidos por emulsión empiezan a tener un amplio intervalo de aplicaciones, especialmente los basados en agua como recubrimientos y adhesivos. El producto es aislado en forma de látex, aunque son comúnmente requeridos como elastómeros sólidos.

La polimerización en emulsión es una reacción heterogénea, donde un monómero insaturado o una mezcla de monómeros es dispersada en una fase continua, en esta fase se cuenta con un emulsificante y el monómero se polimeriza por un iniciador de radicales libres.

El producto final es una dispersión coloidal del polímero o mezcla de polímeros, a la cual se les llama látex.

La polimerización en emulsión es una de las técnicas más importantes para la obtención de polímeros comerciales.

La química de una reacción de radicales libres es comúnmente empleada en los sistemas de polimerización en masa, solución y suspensión, pero este muestra una subdivisión física de tamaños en la mezcla coloidal la cual puede tener una pronunciada influencia en el transcurso de la polimerización y de las características y desempeño del producto final.

Los avances en la química analítica han permitido realizar estudios detallados de los sistemas de látex como el poder obtener la distribución de tamaños de partículas, propiedades químicas, composición de la emulsión, características del polímero y la morfología de la partícula.

Los ingredientes utilizados para llevar acabo la polimerización en emulsión incluyen la fase continua que es normalmente agua, monómero o mezcla de monómeros, emulsificante y estabilizadores, iniciador, agentes de transferencia de cadena, amortiguadores de pH, y algunas veces se siembran semillas de látex, agentes

de hinchamiento y solvente. El producto de la reacción de la polimerización es una dispersión coloidal de partículas de polímero o gotas de polímero-solvente. El tamaño de las partículas de polímero o gotas pueden ser muy pequeños que van desde 10 nm o tan grandes que pueden ser de varias micras. Para obtener tamaños de partículas de 50 a 100  $\mu\text{m}$ . estas pueden ser producidas por técnicas especiales.

En este tipo de polimerización se emplean iniciadores que sean solubles en agua. El tamaño de las partículas del polímero al final es mucho más pequeño que las gotas formadas por el monómero en el emulsificante al comienzo de la reacción. El diámetro típico de las partículas de látex es de 100 a 400 nm., mientras que el diámetro de las gotas del monómero en el emulsificante va de 1000 a 10,000 nm.. Esto se demuestra claramente en muchos casos, la polimerización en emulsión no es simplemente una polimerización de gotas de monómero, como en el caso de la polimerización en suspensión.

#### **2.4.2a Teoría de Smith-Ewarts.** <sup>[2][12]</sup>

La teoría de Smith-Ewarts se basa en un sistema ideal de emulsión, donde la generación de radicales libres se lleva a cabo en la fase acuosa, con una rapidez aproximada de  $10^{13}$  radicales libres por centímetro cúbico por segundo. Esto es  $10^{14}$  partículas de polímero por centímetro cúbico.

Un simple cálculo muestra la terminación de los radicales libres en la fase acuosa y este es despreciable, la difusión es común, y esta se adecua a la rapidez de difusión de los radicales libres dentro de la partícula de polímero en promedio, esta alrededor de 10 segundos por partícula.

Esto se puede calcular si se conocen las constantes de rapidez de terminación de los dos radicales libres que se encuentran en la misma partícula de polímero, esta terminación es mutua y se lleva a cabo en milésimas de segundo.

Por esto cada partícula de polímero debe contener por más tiempo a uno o a ninguno de los radicales libres.

Durante la mitad del tiempo las partículas contienen un radical libre y la otra mitad no. La rapidez de polimerización por centímetro cúbico de la emulsión esta

basada en el caso 2 de la teoría de Smith y Ewart que es la cinética de crecimiento de la partícula ( $\langle \bar{n} \rangle = 0.5$ ):

$$v_p = k_p * \langle [M] * \bar{n} \rangle * \frac{N}{N_A} \dots (1)$$

donde N es el número de partículas de polímero por centímetro cúbico,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $\bar{n}$  es el número promedio de radicales libres por partícula. Debido a que la concentración del monómero es aproximadamente constante, la rapidez depende principalmente del número de partículas presentes y no de la rapidez de generación de radicales. El grado de polimerización llega a depender del número de partículas.

$$\bar{x}_n = \frac{k_p * N * [M]}{\rho} \dots (2)$$

donde  $\rho$  es la rapidez de generación de radicales. Se puede ver que  $v_p$  y  $\bar{x}$  son una función de la rapidez de formación de radicales libres. En una polimerización en masa la rapidez puede verse incrementada solamente por un incremento en la rapidez de iniciación; esto, sin embargo causa un decremento en el grado de polimerización. Si la rapidez de iniciación se mantiene constante, el grado de polimerización se incrementa en lugar de que disminuya debido al aumento en la rapidez.

El número de partículas de polímero es determinado por el número de micelas de jabón inicialmente presentes, ambos, rapidez y peso molecular se incrementan con el aumento de la concentración de jabón. La teoría de Smith-Ewarts requiere de:

$$v_p \propto N, [I]^{0.4}, [E]^{0.6}$$

$$N \propto [I]^{0.4}, [E]^{0.6} \quad \dots (3)$$

$$\bar{x}_n \propto N, [E]^{0.6}, [I]^{-0.6}$$

donde [E] es la concentración del emulsificante o jabón.

#### Desviaciones de la teoría de Smith-Ewarts.

El esquema anterior de la cinética es altamente idealizado. Este fue un trabajo usando monómeros de estireno, butadieno e isopreno, estos tienen una baja solubilidad en el agua la cual está alrededor del 0.1%.

La teoría de Smith-Ewarts deja de aplicarse cuantitativamente por los siguientes puntos:

1. Partículas más grandes ( $> 0.1-0.15 \mu\text{m}$  de diámetro) se pueden acomodar simultáneamente en más de una cadena en crecimiento.
2. Los monómeros con una alta solubilidad en el agua (1-10%) como el cloruro de vinilo, metil metacrilato, vinil acetato y metil acrilato. Aquí la iniciación es en la fase acuosa, seguida de la precipitación del polímero. Las partículas absorben más emulsificante, haciendo decrecer [E] y con ello N, estos pueden servir como sitios para la polimerización, incrementando N.
3. La transferencia de cadena al emulsificante. A menudo se toma este sitio como lo bastante grande, esto sugiere que el crecimiento de la cadena se pueda localizar cerca de la superficie de la partícula, donde existe el jabón.

## 2.5 Factores que influyen en la morfología de las partículas

### núcleo-coraza. <sup>[2][19][9][6]</sup>

En 1970 Grancio y Williams propusieron una teoría del crecimiento de la partícula no-uniforme para una partícula núcleo-coraza donde la semilla se obtiene por un proceso de polimerización en emulsión como por ejemplo la del estireno para obtener una semilla de poliestireno. Como primer punto de la teoría se asume que la polimerización en emulsión del estireno produce partículas homogéneamente hinchadas de monómero, esto es que no se tienen gradientes de concentración desde el centro de la partícula hasta la superficie, debido a que el estireno es miscible en todas proporciones con el poli(estireno).

Williams postuló una estructura núcleo-coraza, similar en la morfología a aquellas desarrolladas en un sistema donde son inherentemente incompatibles, haciendo que en la polimerización en emulsión se forme un sistema compatible monómero-polímero.

Esta teoría esta soportada en trabajos experimentales y propone tres puntos principales y son los siguientes:

#### 1. Resultados de la cinética.

Para el caso de la rapidez de polimerización del estireno iniciada por persulfato de potasio en una semilla de látex de poliestireno monodisperso ( $d=200\text{nm.}$ ) es constante desde 0% hasta por encima del 60% de conversión, donde la concentración de monómero en la partícula decrece significativamente.

El orden de la rapidez de polimerización remanente es constante con la concentración total de monómero la cual esta dividida, donde la concentración del monómero en los sitios de polimerización se mantienen constante. En términos del caso 2 de la teoría de Smith-Ewarts.

La hipótesis se soporta en que la polimerización ocurre en una coraza rica de monómero o con una concentración de monómero constante.

## 2. Estudio de la morfología de la partícula.

En estos estudios, el monómero se ha adicionado durante la segunda etapa de polimerización en emulsión y se ha llevado a cabo con una cantidad menor de butadieno.

La morfología de la partícula puede ser observada a través del microscopio electrónico de transmisión (TEM), después de cortar la partícula con un ultra micrótopo y teñirla con tetraóxido de osmio ( $\text{OsO}_4$ ), este es empleado para teñir la fase que contiene butadieno. La adición del butadieno en la segunda etapa da como resultado en la formación de la partícula, como un anillo oscuro que rodea la periferia de una delgada sección de la partícula de poliestireno.

La adición del butadieno en la primera etapa (semilla de látex) da como resultado en la formación de la partícula con un núcleo oscuro, y alrededor una brillante coraza (poliestireno).

## 3. Criterio termodinámico.

En una partícula de látex hinchada de monómero-polímero, solo algunas moléculas de polímero se localizan lo bastante lejos de la superficie de la partícula que pueden ser ocupados, esto favorece la configuración de ovillos al azar, debido a la construcción impuesta por la interfase partícula-agua. Las moléculas de polímero localizadas cerca de la periferia de la partícula o bien lo que es la interfase partícula-agua la cual puede ser el resultado de un extraordinario bajo grado de conformación libre y una correspondiente baja entropía. El gradiente de concentración del polímero desde la superficie de la partícula hasta el centro se encuentra bien balanceado por la presencia de un gradiente de concentraciones del monómero, por consiguiente la creación de una "coraza" rica en monómero, con una mayor entropía favorece al entorno.

El modelo propuesto por Williams para las partículas de látex de poli(estireno) hinchadas de estireno considera que las moléculas del polímero estaban en una configuración de ovillo al azar con una distribución de densidad global por segmento la cual es más alta cerca del centro de la partícula, y esta decae bruscamente y se acerca a cero conforme este se aproxima a la superficie de la partícula.

Sin embargo la teoría de Williams del crecimiento de las partículas de un sistema "núcleo-coraza", deja todavía muchas interrogantes.

Napper apuntó que fuera de la rapidez de difusión de las especies presentes en la partícula de polímero esto no soporta la hipótesis de una gran diferencia en la concentración del polímero del núcleo y la coraza. Además Gardon demostró que la difusión media libre es el camino de las moléculas de monómero, lo cual es mucho más grande que el radio de la partícula de polímero, esto no favorece la teoría del equilibrio de una partícula núcleo-coraza.

Sin embargo, Napper generalmente coincide con la evidencia morfológica presentada por Williams y propuso una hipótesis alternativa la cual después fue soportada experimentalmente por Vanderhoff.<sup>[2]</sup>

Experimentalmente se observan muchas explicaciones razonables acerca de la no-uniformidad en la morfología de las partículas observadas por Keusch y Williams, el resultado del proceso de "encapsulación" de una molécula de polímero "viejo" esta dada por el encapsulamiento con una "nueva" cadena de polímero durante la polimerización.

Hearns y Chen instituyeron una distribución bimodal de masa molar en un sistema de látex de poliestireno libre de emulsificante, este consistía en la existencia de dos sitios diferentes para llevar a cabo la reacción en la partícula.<sup>[2]</sup>

El control de la difusión en las reacciones de terminación y propagación se ha descrito como el efecto gel y la existencia de límites de conversión, esto es la cinética de injertación durante la polimerización en emulsión.

Desde hace tiempo se han venido haciendo innumerables estudios que se han dedicado a explicar la morfología de la segunda etapa de la partícula de látex, los efectos de varias polimerizaciones y los parámetros sobre la morfología. Estos se encuentran fundamentados para casi cada variable de polimerización donde uno puede imaginarse que puede afectar en la morfología de la partícula y en muchos casos la composición en la morfología de la partícula es determinada por la combinación de más de un parámetro.

La mayoría de los factores que controlan la composición de la morfología de la partícula, caen en estas dos grandes categorías: la termodinámica y la cinética.

### **2.5.1 Formación de la estructura núcleo-coraza.** <sup>[1][9][18][4]</sup>

Para mantener íntegra la partícula elastómerica durante el procesamiento y la producción, la funcionalidad del elastómero se ve modificada por la adición de un agente entrecruzante en la primera etapa de la polimerización.

Esta parte es particularmente válida para el caso de acrilato de butilo. El butilenglicol di-metacrilato, penta-acrilato, tetra-acrilato y divinilbenceno son algunos agentes de entrecruzamiento más empleados. Cuando el núcleo es de polibutadieno usualmente no requiere de entrecruzamiento debido a que su doble enlace en el monómero induce a la formación de una red.

Los monómeros que contienen dos dobles enlaces, tienen velocidades de polimerización diferentes, estos son adicionados después de la primera etapa donde se induce la injertación de la coraza. Un ejemplo de estos monómeros son alilos, metalilos y crotil de éster de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maléico.

Heatley realizó varios estudios muy especiales de la cinética de reacción del alil metacrilato y otras moléculas que pueden ser injertadas.<sup>[1]</sup>

Este es un paso aparentemente íntegro de la adición del segundo monómero o mezcla de monómeros para formar la coraza alrededor del núcleo para dar primero una morfología diferente, como se muestra en la figura 2.

El proceso tiene bases termodinámicas, el monómero hidrofílico tiende a permanecer en la parte externa de la partícula para aumentar su contacto con la fase acuosa. Considerando que los monómeros hidrófobos tienden a penetrar al núcleo. Una estructura del tipo núcleo-coraza es favorecida por la inmiscibilidad entre los polímeros empleados en el sistema y por la baja solubilidad del polímero de la coraza en el polímero del núcleo. La polimerización de monómeros hidrofóbicos como el estireno antes de formarse el núcleo por ejemplo de acrilato de butilo, este tenderá a penetrar al núcleo y empezar a formar inclusiones similares a la de la figura 2 por que ambos polímeros son inmiscibles.

La tensión interfacial entre el monómero que ingresa y la prepolimerización del núcleo es grande este puede ser el caso de un monómero hidrofílico el cual se

encuentra polimerizando sobre del núcleo donde el monómero puede formar dominios y envolver uniformemente la superficie del núcleo como se muestra en la figura 2.

Okubo (1990) mostró las diferentes morfologías que pueden obtenerse al tomar en cuenta las interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas en el sistema. Donde él propuso que los dos monómeros se polimerizan secuencialmente, y otros investigadores propusieron modelos termodinámicos para predecir y controlar la morfología que se desee para cada situación.

La cinética de polimerización de la segunda capa de monómero y la disponibilidad de sitios activos en la prepolimerización del núcleo, en donde haya una morfología para poder anclarse, no se ve favorecida termodinámicamente.

Demostró el tipo de cinética y del control de la morfología, y sus investigaciones proporcionan las razones que deben seguirse para la formación morfológica de la partícula núcleo-coraza, y estas son.

- a) Que la combinación del monómero – polímero presente, tenga una diferente hidrofiliidad solubilidad y miscibilidad.
- b) El tipo de surfactante.
- c) La relación de volúmenes de la primera y segunda etapa.
- d) El tipo de proceso (lotes o semicontinuo).
- e) Que la temperatura de proceso y las  $T_g$ 's sean individuales para cada polímero
- f) La presencia del agente de entrecruzamiento.

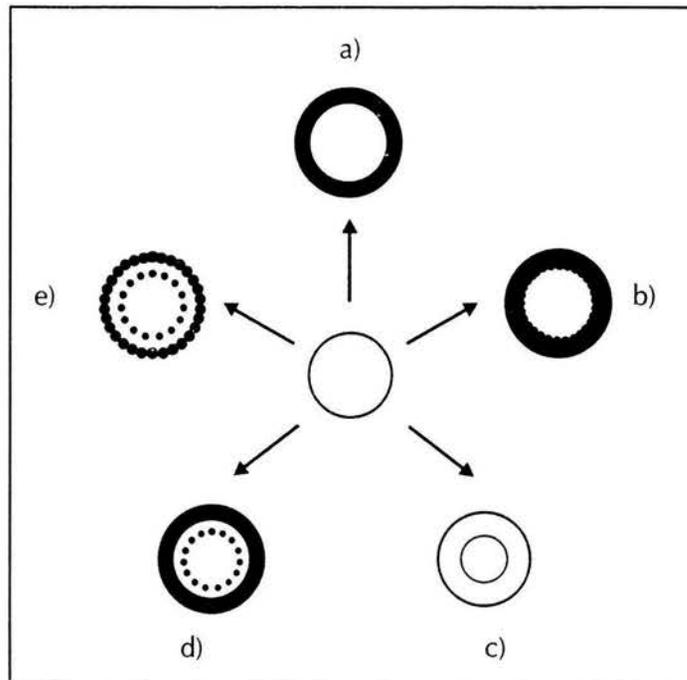


Figura 2a. Desviaciones de la morfología ideal de una partícula núcleo-coraza a la injertación de la coraza.

a) morfología ideal núcleo-coraza, b) interfase interior ondulada, c) interfase con gradiente de composición, d) micro-dominios u oclusiones, e) estructura de coraza de isla u oclusiones.

### 2.5.2 Mecanismos de la deformación del PMMA endurecido.<sup>[9][1]</sup>

El PMMA, es un plástico rígido, es un material que ha sido de interés científico por muchos años. Utilizando este material se pueden obtener mejoras a la resistencia a la fractura de algunos polímeros, los modificadores de impacto tipo núcleo-coraza de PMMA permiten tener una alta dureza en la matriz. Por muchas razones es utilizado como una combinación con los monómeros de acrilato de butilo y de estireno que se usan en la fase elastómerica, a veces un copolímero del PMMA usado en la fase vítrea tiene un índice de refracción muy semejante al de la matriz.

Este material tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de aproximadamente 105 °C, es uno de los materiales termoplásticos amorfos más quebradizos. La movilidad molecular en el estado vítreo es baja, y las cadenas del polímero son incapaces de sufrir movimientos moleculares de gran escala en respuesta a las tensiones externas aplicadas rápidamente al impacto.

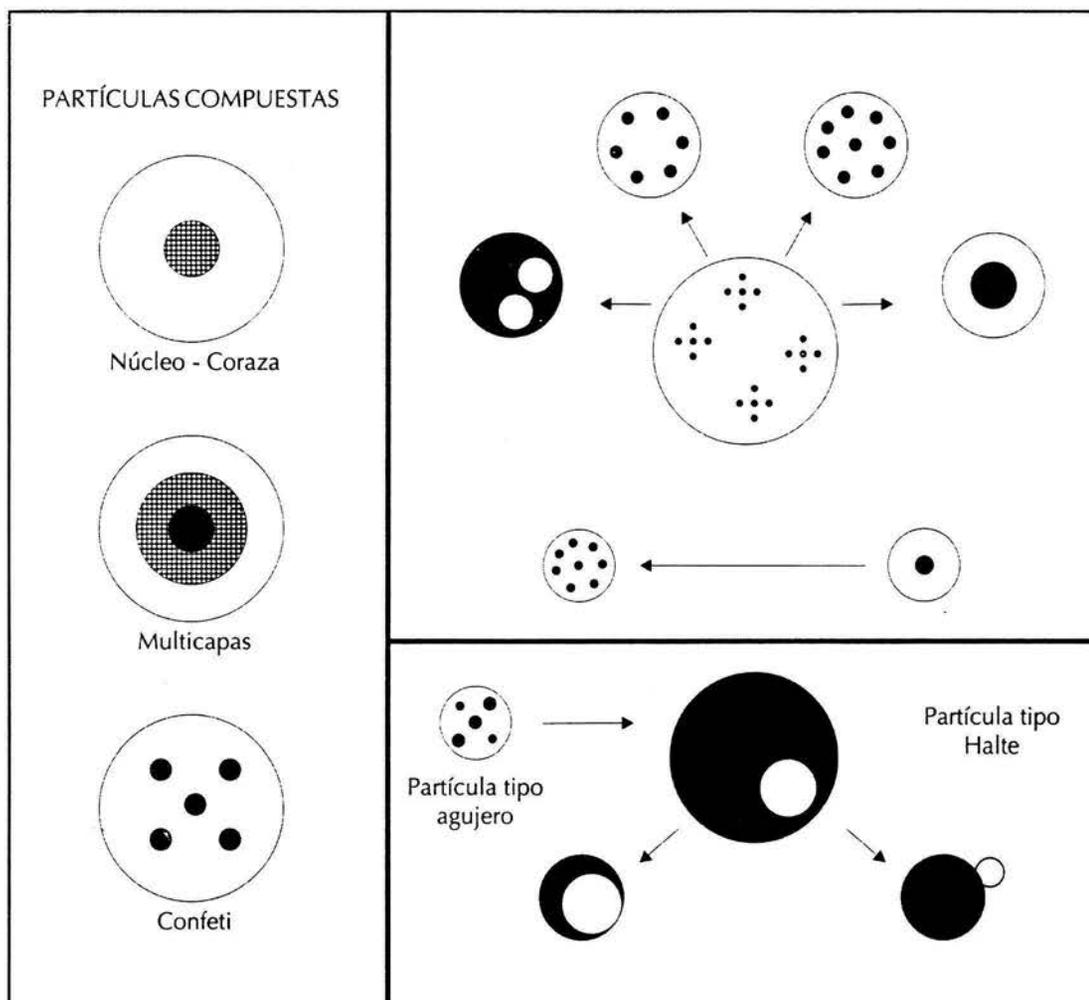


Figura 2b. Diversas morfologías de partículas núcleo-coraza.

Así aunque tiene relativamente buenas propiedades de resistencia a la temperatura ambiente, el PMMA es quebradizo y es sensible a ahuecarse. La procedencia de las fracturas es por la formación aislada de fisuras, estas se asocian con la concentración a la tensión, un fenómeno que se ha descrito extensivamente en la literatura.

Debido a su transparencia, el PMMA se usa a menudo en aplicaciones que requieren de propiedades ópticas buenas. Sin embargo, su fragilidad es un factor limitante en muchos casos (como en el área del transporte). De hecho incluso para

pesos moleculares altos, la energía se disipa durante la fractura para un PMMA comercial sin modificar, esto es significativamente bajo para el (PC), que es uno de los principales competidores en propiedades ópticas. No obstante, como muchos polímeros, una mejora significativa a la resistencia del PMMA puede ser obtenida combinándolo con una discreta fase secundaria que tenga una  $T_g$  por debajo de la temperatura ambiente. Puesto que este modificador es elástico a la temperatura ambiente, en la que se introduce suavemente, hay dominios incompresibles en la matriz.

El tamaño de estos dominios debe escogerse para aumentar al máximo su influencia en los mecanismos de la deformación intrínseca de la matriz, para perfeccionar la rapidez de energía de disipación durante el desarrollo de la fractura.

Este método mejora la dureza de una gama amplia de termoplásticos actualmente y va desde termoplásticos amorfos y semicristalinos, termoplásticos de alto entrecruzamiento (notablemente basados en resinas epoxi termofijas).

Las partículas tienen un tamaño de 0.2 – 0.3  $\mu\text{m}$ . los niveles de combinación de los modificadores pueden presentar una gran variedad del 10 – 40 % en peso de la matriz. Los materiales comerciales optimizan su dureza cuando se obtienen partículas multifases, la morfología de cada una de estas consiste en un núcleo elastómero y una coraza rígida (vítrea) o un núcleo vítreo con una capa intermedia elastómera y una capa externa rígida. En general el hule rígido de PMMA es un polímero sólido, al final se vende comercialmente como una mezcla, como los HIPS y las resinas de ABS.

Lovell, Young y colaboradores realizaron estudios detallados de diferentes secuencias de multicapas con diferentes grados de ductilidad donde el PMMA mantiene una resistencia y una claridad<sup>[1]</sup>. El decremento del módulo depende de las cantidades de hule presentes en el modificador y no en la secuencia de las capas duras y suaves.

Un balance óptimo entre dureza y resistencia al impacto para partículas con núcleo duro se obtiene debido a la presencia de una capa intermedia de un elastómero.

### Partículas esféricas.<sup>[9]</sup>

Las partículas de modificador monodisperso son preparadas por una polimerización en emulsión, se usan ampliamente para dar resistencia a una variedad de matrices. Los modernos hules–endurecidos de acrílico son fabricados empleando esta técnica, de partículas esféricas que se agregan directamente al monómero acrílico antes de la polimerización o al fundido de bajo peso molecular del PMMA usando un extrusor de tornillo. La dispersión de las partículas en la matriz depende de las condiciones de mezclado y de la naturaleza química de la superficie de la partícula.

La importancia de la eficiencia de la transferencia entre las fases del modificador y la matriz en la mayoría de los casos es esencialmente para una resistencia efectiva. La fase elástica (del copolímero típicamente entrecruzado basado en el butadieno o en el n-butil acrilato) por consiguiente se necesita adherir a la matriz.

Esto puede lograrse usando una estructura de partículas núcleo–coraza, ilustrada en la figura 3, que no sólo promueve una buena adherencia a la matriz, también reduce las aglomeraciones de las partículas. La capa externa se hace de macromoléculas que son termodinámicamente compatibles con la matriz en la fusión (se usan a menudo copolímeros basados en MMA), injertando los dominios elásticos de las partículas. La fuerza de la unión polímero–polímero resulta de la interacción de la interpenetración y enmarañamiento de la capa externa con la matriz asegurando una adherencia adecuada.

Las diferentes morfologías y tamaños de las partículas se han estudiado, y se han adaptado para las aplicaciones prácticas. La más simple es la morfología de las dos capas descritas anteriormente (de aquí en adelante se refiere como 2C). Sin embargo, las calidades comerciales del PMMA como hule modificado es a menudo basadas en partículas multicapas, estructuradas como tricapa (3C) partículas también mostradas en la figura 3. Las partículas 3C consisten de un centro de PMMA “vítreo” rodeado por un n-butil acrilato elásticos que es la capa intermedia y un PMMA unido a la capa intermedia y esta a su vez es la capa externa.

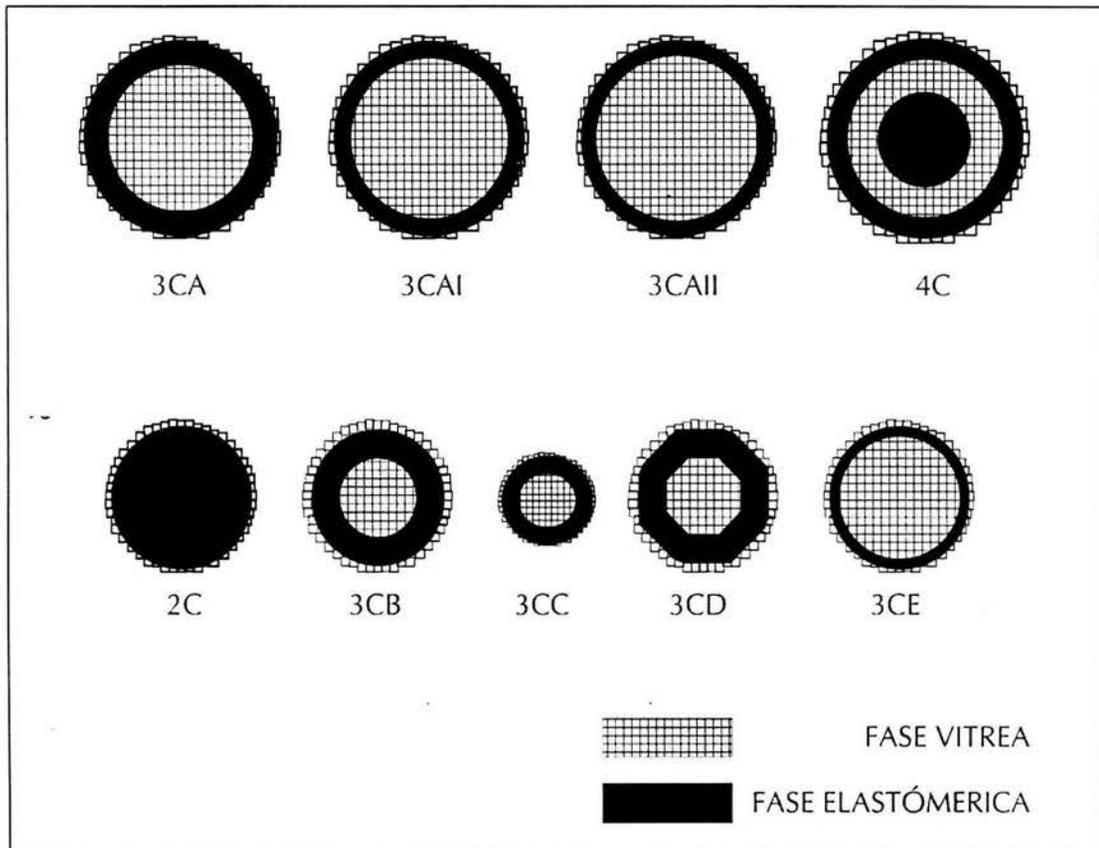


Figura 3. Estructuras de multicapas, que combinan las fases vítreas y de hule en diferentes secuencias y distribuciones. Las partículas 3C, con una fase vítrea al centro y una por afuera, proporciona el mejor equilibrio entre la dureza y la rigidez.

El interés en tales estructuras multicapas es el inicio del estudio sistemático realizado por Lovell, en la influencia de la morfología de la partícula sobre las propiedades mecánicas del PMMA modificado. Él mostró la importancia de estas cantidades como el módulo Young  $[E]$  y como el rendimiento de la tensión  $\sigma_y$  disminuye cuando el volumen de hule aumenta. Para un fragmento de volumen de partícula dado y diámetro externo, el volumen de hule total es más bajo para las partículas 3C que para las partículas 2C, limitando la degradación en las propiedades mecánicas estáticas.

## **2.6 Técnicas de caracterización.**

Las técnicas de caracterización que proporcionan más información con respecto al material son:

1. Tamaño de partícula promedio
2. Espectroscopia de infrarrojo.
3. Calorimetría diferencial de barrido.
4. Índice de fluidez del material fundido.
5. Microscopia electrónica de barrido.
6. Microscopia electrónica de transmisión.

### **2.6.1 Tamaño de partícula promedio (DTP).<sup>[26]</sup>**

El tamaño de partícula y su distribución promedio (DTP), proporciona información acerca de la formación y crecimiento de las partículas durante el proceso de polimerización, que en una emulsión afecta de manera determinante las características del producto final.

El tamaño de las partículas y su DTP, proporcionan información valiosa en la industria de las pinturas, adhesivos, textil, alimentarias, polímeros de ingeniería etc., donde es importante el control del tamaño de la partícula; en los recubrimientos, el tamaño de partícula esta relacionado con la formación de la película y de la propiedades ópticas, el control de calidad del producto también esta relacionado con el tamaño de partícula.

Muestras con tamaños de partículas grandes y DTP's grandes dan lugar a películas no uniformes y quebradizas con poco brillo; tamaño de partículas y DTP's pequeños favorecen la uniformidad de las películas y el brillo, pero trae como consecuencia que la viscosidad aumenta y cambios importantes en el comportamiento reológico del producto. El tamaño de partícula y su distribución, están determinados por la formulación del sistema, en particular por la cantidad de tensoactivo y por el tipo de proceso.

La determinación de la distribución de tamaño de partícula se lleva acabo por dispersión de luz. Esta técnica se basa en que las partículas de una dispersión coloidal

dispersan la luz en todas direcciones. En este sentido, una emulsión es una dispersión coloidal de partículas líquidas en otro líquido.

Los cálculos se efectúan mediante programas de cómputo que están integrados a los instrumentos de medición. Los resultados que se obtienen a partir de un análisis por dispersión de luz, son la distribución de tamaños de partículas presentes en la dispersión coloidal y el tamaño de partícula correspondiente. Generalmente se obtienen distribuciones monomodales que varían en amplitud, dependiendo de las particularidades del sistema.

Los factores que influyen en los datos que se obtienen de tamaño de partícula y su distribución, como son la floculación, aglomeración de partículas, contaminación de las muestras, inestabilidad de la muestra, etc., además es un método no absoluto y los resultados varían dependiendo de las técnicas y de los modelos utilizados en el análisis de resultados.

### **2.6.2 Espectroscopia de infrarrojo (IR).**<sup>[22][10]</sup>

La espectroscopia de infrarrojo es un viejo y familiar amigo de la química orgánica y de la química de los polímeros. Esta técnica involucra los niveles de energía vibracionales de la molécula pero a menudo proporciona solo una parte del espectro vibracional completo.

Otros modos de la llamada energía vibracional aparecen en el espectro de RAMAN aunque, en moléculas que tienen un grado de simetría en cierto modo, también pueden ser ópticamente inactivas.

Las normas que gobiernan esta conducta son bien conocidas y la aparición de modos en el IR y RAMAN pueden ser predichas por las propiedades de simetría de los modos normales de las moléculas a partir de los métodos de teoría de grupo.

La espectroscopia vibracional es un método sensible para la detección de la estructura de los polímeros. La espectroscopia de IR se emplea en la investigación de las partículas núcleo-coraza, para evaluar el espesor de la capa interfacial. El espectro de IR de una muestra indica la salida del plano de vibración de los grupos sustituyentes de una mayor influencia por la interacción polímero-polímero (por la naturaleza de los grupos vecinos) en el plano o la vibración de la cadena.

A principios de los 70's el uso de la espectroscopia vibracional fué útil para obtener una nueva visión de la estructura del polímero con la aparición de picos. La espectroscopia de IR es en verdad una herramienta para la caracterización de compuestos orgánicos.

Otras técnicas, en particular el NMR proporcionan información también muy bien detallada.

En muchas ocasiones el espectro de IR es la mejor y única manera de poder distinguir una molécula de otra, a partir de patrones de absorción.

La espectroscopia de IR se puede usar cuando se necesita especificidad y selectividad química. Todos los procedimientos de identificación se basan en que los compuestos sean puros pero como pocas veces las muestras lo son, entonces es necesario verificar su pureza antes de efectuar el análisis espectral. Para muestras de polímeros, aditivos tales como, cargas, antioxidantes, lubricantes y agentes desmoldantez pueden generar interferencias espectrales. Sin embargo, excepto por las cargas y plastificantes, los aditivos de proceso y estabilizadores generalmente son aproximadamente el 1% del total del polímero y contribuyen muy poco en el espectro.

En los espectros de IR se emplea el número de onda "v", que es el número de onda por centímetro, la relación entre v y longitud de onda "λ" es:

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

que también puede ser escrito como

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = 3 * 10^{10} \text{ Hz} \dots (5)$$

la escala del número de onda es directamente proporcional a la energía y frecuencia vibracional de la unidad absorbida. Los números de onda son característicos de algunos grupos funcionales que se presentan en la tabla 2.

**2.6.3 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).** <sup>[12][13]</sup>

Una de las técnicas más empleadas para la determinación de la temperatura de transición vítrea " $T_g$ " y la temperatura de fusión " $T_m$ " es la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El equipo emplea dos calentadores individuales que mantienen temperaturas idénticas para dos pequeños sensores de platino uno contiene una pequeña muestra del polímero (10-30 mg) el cual es depositado y sellado en una charola de aluminio y la otra charola tiene un material de referencia o se encuentra vacía.

La temperatura es medida por el uso de resistencias de platino idénticas, es necesario una diferencia de potencia para mantener la referencia y la muestra en igual temperatura durante el ciclo programado de calentamiento (rango de 0.315-320 °C/min) este se registrara como una función de la temperatura.

En lugar de una diferencia de potencial el valor del calor específico, " $C_p$ ", la mayoría de las veces se obtiene del registro de la rapidez de flujo de calor.

Una discontinuidad en  $C_p$  es característica de una transición de segundo orden esto se observa en los polímeros, la  $T_g$  es una temperatura que frecuentemente se identifica en un punto medio de la etapa de cambio del  $C_p$ . Para muchos polímeros amorfos la  $T_g$  y el  $C_p$  son relacionados por la siguiente aproximación.  
$$\Delta C_p * T_g \approx 115 J / g (2705 cal / g).$$

Durante el calentamiento de un polímero semicristalino puede ocurrir una cristalización adicional entre las temperaturas  $T_g$  y  $T_m$ . El calor de fusión de algunos polímeros que son 100% cristalinos pueden ser estimados por la comparación del calor de fusión de una serie homóloga de cristales de bajo peso molecular o por la medición de la depresión del punto de fusión del polímero semicristalino por diluentes.

Tabla 2. Posiciones de las bandas de infrarrojo características de algunos grupos funcionales en cadenas poliméricas.

| Grupo                            | Intervalo de frecuencia (cm <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------|---|
| Vibraciones por estiramiento C-H |   |
| =C-H                             | 3280-3340                                   |
| =C-H                             | 3000-3100                                   |
| -C-CH <sub>3</sub>               | 2872, 2962 (+/- 10)                         |
| -O-CH <sub>3</sub>               | 2815-2832                                   |
| N-CH <sub>3</sub> (aromático)    | 2810-2820                                   |
| N-CH <sub>3</sub> (alifático)    | 2780-805                                    |
| -CH <sub>2</sub> -               | 2853, 2926 (+/- 10)                         |
| -CH-                             | 2880-2900                                   |
| Vibraciones por estiramiento C=O |   |
| No conjugado                     | 1700-1900                                   |
| Conjugado                        | 1590-1750                                   |
| Amidas                           | 1650  |
| Vibraciones flexionantes C-H     |   |
| CH <sub>2</sub>                  | 1405-1465                                   |
| CH <sub>3</sub>                  | 1355-1395, 1430-1470                        |

#### 2.6.4 Índice de fluidez del material fundido (FMI)

##### ASTM D 1238-99.<sup>[14] [25]</sup>

El método de índice de fluidez es un indicador de flujo para materiales fundidos, el cual se usa para comparar diferentes grados de un material polimérico. El equipo para desarrollar esta prueba consiste en un cilindro, donde se funde el material, el cual se somete a una presión por medio de un pistón que soporta un peso y tiene un dado de una longitud y diámetro específico.

El método consiste en hacer fluir el material fundido a través del dado y medir el producto al cortar y pesar secciones del material extruido cada 10 minutos.

El índice de fluidez del material fundido " MFI " se define como el peso expelido, en gramos por cada 10 minutos.

El índice de fluidez puede variar dependiendo del tipo de polímero, la principal diferencia que se refleja en el índice se considera como un simple indicador de pesos moleculares aunque no refleja ninguna guía respecto a su valor absoluto.

El FMI se determina mediante la norma ASTM D-1238.99.

### **2.6.5 Microscopia electrónica.** <sup>[2][21][5]</sup>

La microscopia es frecuentemente utilizada para la caracterización de partículas de látex, esta técnica ofrece un amplio intervalo de aplicación que puede ser usado en el análisis de partículas así se tiene: a) lo que es el microscopio óptico (OM), b) microscopio electrónico de barrido (SEM), c) microscopio electrónico de transmisión (TEM), d) microscopio de fuerza atómica (AFM).

La selección de la técnica de la microscopia depende de la resolución y el tamaño de la partícula (nanómetros a micras). El factor más importante en la microscopia es el contraste. Si el contraste es bajo, va a ser muy difícil distinguir entre las fases que componen la partícula. La OM normalmente no se emplea para el estudio de la morfología de partículas estructuradas núcleo-coraza, debido a que este ofrece un bajo grado de amplificación, una baja resolución y una profundidad de campo muy corta. La SEM, es una de las técnicas utilizadas para el estudio de las partículas núcleo-coraza ya que ofrece una excelente profundidad de campo y un alto grado de resolución, pero carece de la habilidad de diferenciar entre las fases de los polímeros.

La TEM ofrece una excelente profundidad de campo, un alto grado de resolución y se prefiere por su habilidad de poder distinguir entre diferentes fases de la muestra teñida. La AFM es una nueva técnica analítica para cuantificar la morfología de la partícula (escabrosidades y para partículas grandes), y ofrece la ventaja de que este es un sistema que no requiere de un alto vacío y ofrece una buena resolución.

En este trabajo se utilizarán las técnicas de SEM y TEM para la caracterización de los materiales obtenidos.

### **2.6.5a Microscopia electrónica de barrido (SEM).**

Normalmente el látex se seca y se recubre con un metal conductor, que puede ser cromo o aleaciones de oro / paladio.

El espesor del recubrimiento debe ser el adecuado para prevenir la acumulación de cargas electroestáticas. Con los nuevos microscopios de barrido de alta resolución de emisión de campo (FESEM) tienen una excelente resolución la cual se obtiene con una aceleración de bajo voltaje (0.5-1.0 kV), necesitando un poco menos de la mitad del recubrimiento y en algunos casos el recubrimiento no es necesario. La partícula puede romperse para ver la coraza así como al interior de las partículas núcleo-coraza.

El solvente puede ser también empleado para fijar una fase del polímero preferencialmente. Una etapa en frío también es usada para observar las partículas a temperaturas bajas, esto se hace con nitrógeno líquido.

Una gota del látex es enfriada súbitamente en etano líquido o nitrógeno líquido y llevado al microscopio de barrido en donde se examinará la partícula a una temperatura por debajo de su  $T_g$ .

### **2.6.5b Microscopia electrónica de transmisión (TEM).**

La microscopia electrónica de transmisión es análoga a la microscopia de luz, donde la "luz" es ahora un emisor de electrones con una corta longitud de onda de la luz ordinaria, dando como resultado una alta resolución. Muchos látex de polímeros son analizados en un acelerador de voltaje de 80 ó 100 kV. Materiales con grandes masas atómicas son teñidas con tetraóxido de osmio ( $\text{OsO}_4$ ) o ácido fosfotungstico estos agentes de contraste son empleados para poder distinguir una fase de la otra en las partículas de látex en el microscopio electrónico. El teñido hace más eficiente la dispersión a una gran proporción de electrones y este produce una imagen oscura. El  $\text{OsO}_4$  llega hacer muy reactivo debido a que ataca a los dobles enlaces de los grupos insaturados que pueden encontrarse en las partículas de látex (polibutadieno) o puede endurecer la partícula.

Otros agentes para teñir son el tetraóxido de rutenio ( $\text{RuO}_4$ ), este tiñe polímeros que contengan éteres, alcoholes, aromáticos y ésteres o grupos amida, el ácido

fosfotungstíco o uranil acetato son frecuentemente usados para mejorar el contraste y ayuda a reducir el daño por radiación a las partículas que han sido expuestas al acelerador de voltaje. El agente de contraste actúa preferentemente tiñendo solo a uno de los polímeros presentes que componen la partícula, esto ayuda para la interpretación de la morfología de la partícula.

Una combinación de diferentes agentes de contraste son usados para poder distinguir entre los diferentes polímeros presentes en la muestra. El uso de un ultramicrotomo de partículas muchas veces ayuda para obtener información de la morfología interna de la partícula. El enfriar la muestra es algo frecuentemente usado.

La dispersión puede ser congelada en el microscopio para obtener la imagen.

Para examinar las partículas a bajas temperaturas se puede reducir la demanda de radiación esto ocurre con todos los polímeros.

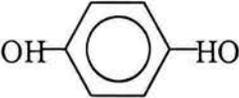
## CAPÍTULO 3

### Desarrollo Experimental.

#### 3.1 Reactivos.

Tabla 3. Lista de reactivos empleados en la síntesis de partículas núcleo-coraza

| Sustancia                      | Estructura Química  | Descripción  |
|--------------------------------|---|--|
| Monómero de metil metacrilato  | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                  | Celanese México<br>S.A. de C.V.<br><br>Grado industrial. |
| Monómero de Acrilato de Butilo | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$                   | Celanese México<br>S.A. de C.V.<br><br>Grado industrial. |
| Etilen glicol dimetacrilato    | $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2$ | Sigma<br><br>Grado analítico<br><br>Pureza del 98%       |

| Sustancia               | Estructura Química  | Descripción  |
|-------------------------|---|--|
| Persulfato de potasio   | $\text{KO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OK}$ | Baker<br>Reactivo analítico<br>Pureza 99.6%        |
| Hidroquinona            |                                        | Inhibidor de reacción                              |
| Lauril sulfato de sodio | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O Na}$                             | Sigma<br>Reactivo analítico                        |
| Dodecil mercaptano      | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$  | Agente de transferencia de cadena                  |
| Meta bisulfito de sodio | $\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_5$  | Productos Químicos Monterrey<br>Reactivo analítico |

| Sustancia           | Estructura Química | Descripción                       |
|---------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Sosa                | NaOH               | Solución para lavar los monómeros |
| Agua<br>Desionizada | H—O—H              | Agente dispersante                |

### 3.2 Equipo y material.

Material utilizado en la síntesis y purificación.

- Vasos de precipitado de 50 ml, 250 ml, 500 ml, 3000 ml.
- Matraces Erlenmeyer de 250 ml, 1000 ml.
- Reactor de vidrio de 3000 ml.
- Reactor de vidrio enchaquetado de 1000 ml.
- Agitadores de acero inoxidable para reactor de vidrio.
- Motores para agitación.
- Recirculadores de agua con termostato.
- Condensadores de vidrio.
- Bomba de dosificación de la marca Sage Instruments modelo 355.
- Embudo de separación de 500 ml.
- Pipetas.
- Embudos de filtración de 250 ml.
- Espátula.

Equipos usados en la caracterización de los materiales.

- NICOMP 380 ZLS Zeta Potential / Particle size
- FTIR, Perkin-Elmer serie 1600 Spectrometer.

- Microscopio electrónico de transmisión, JEOL modelo JEM 2010.
- DSC, Dupont Instrument 2100 Computer/Thermal Analyzer.
- MFI, Kayeness Galaxy I, modelo 7049.

### **3.3 Síntesis de partículas núcleo-coraza.**

La síntesis de partículas estructuradas se llevó a cabo en tres etapas, la primera etapa consistió en la elaboración de semilla en un reactor por lotes de tres litros de capacidad, provisto de agitación constante y conectado a un sistema de control de temperatura. La segunda y tercera etapa se realizó en un reactor semicontinuo de vidrio de un litro de capacidad, de doble pared provisto por una agitación constante, conectado a un sistema de control de temperatura, al cual se le conectó una bomba dosificadora de la marca Sage Instruments modelo 335, conectado al reactor por medio de una jeringa y una manguera.

En la figura 4, se muestra un esquema de dicho sistema.

Los monómeros utilizados en la síntesis son: acrilato de butilo (BAC), metil metacrilato (MMA), los cuales son de grado industrial y el agente de entrecruzamiento fue el etilenglicol dimetacrilato (EGDMA).

Para eliminar el inhibidor de los monómeros, se usó una solución de sosa (NaOH) al 3% en peso, los lavados se practicaron con ayuda de un embudo de separación, al cual se le agregaron volúmenes iguales de monómero y sosa y la parte correspondiente de EGDMA para la primera y segunda etapa, esta se lavó vigorosamente para facilitar el mezclado de los líquidos. Cada volumen de estas mezclas monómero-EGDMA se sometió a dos lavados con NaOH y posteriormente a dos enjuagues con agua destilada y desionizada.

El iniciador que se usó fue el persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) y para el control de pH se usó meta bisulfito de sodio. El emulsificante empleado es el lauril sulfato de sodio (LSS), y el agente de transferencia de cadena dodecil mercaptano.

La primera etapa de la síntesis de las partículas núcleo-coraza, que es la obtención de una semilla de PMMA, donde al iniciar la corrida se colocaron en el reactor las cantidades totales de: agua, monómero, controlador de pH, agente de transferencia de cadena, emulsificante y el agente de entrecruzamiento.

Tabla 4. Formulación para la preparación de látex de semilla de PMMA.

| Reactivos               | Cantidad |
|-------------------------|----------|
| Monómero de MMA         | 600 g.   |
| Iniciador $K_2S_2O_8$   | 2.4 g.   |
| Agua                    | 1400 g.  |
| Emulsificante LSS       | 1.4 g.   |
| EGDMA                   | 0.300 g. |
| Meta bisulfito de sodio | 1.5 g.   |
| Dodecilmercaptano       | 0.12 g.  |
| R.P.M.                  | 250      |

Se inició la agitación y el calentamiento del sistema a 70 °C, cuando menos una hora antes de agregar el iniciador, se burbujeo nitrógeno para desplazar el oxígeno presente en el reactor y así obtener una atmósfera inerte. La cantidad de cada reactivo y de más condiciones se muestran en la tabla 4.

Las partes que componen al sistema de polimerización son las siguientes y se encuentran indicadas en la figura 4.

- a) Reactor de vidrio de 1 litro.
- b) Agitador
- c) Motor
- d) Condensador de vapores de polimerización
- e) Alimentación de nitrógeno
- f) Termopar
- g) Bomba dosificadora
- h) Tanques de nitrógeno

La segunda etapa, que es la síntesis de la capa intermedia de la partícula estructurada, se llevo a cabo mediante un proceso semicontinuo. Al inicio de cada corrida se colocan en el reactor: el agua, la semilla, el emulsificante y se inicia la agitación y se calienta el sistema antes de agregar el iniciador. Se burbujea nuevamente nitrógeno para tener una atmósfera inerte. Al llegar a la temperatura deseada, se agrega el iniciador seguida de la dosificación del monómero el cual viene acompañado del agente de entrecruzamiento, en esta etapa el monómero es el acrilato de butilo. En la tabla 5 se muestran a continuación las cantidades empleadas en este trabajo.

La tercera etapa y última de la síntesis de las partículas estructuradas núcleo-coraza tricapa es el recubrimiento de la fase vítrea esta es la última capa que se injerta a la capa intermedia que es el elastómero, el monómero empleado para esta ultima fase es el MMA, en esta fase se adiciona al reactor el copolímero formado por el PMMA-PBAc, el emulsificante, el agua y el monómero de MMA, a continuación en la tabla 6 se dan las cantidades empleadas para la realización de la última capa de la partícula estructurada.

Tabla 5. Formulación para la síntesis de copolímeros núcleo-coraza etapa 2.

| Reactivo   | CS-2; 3:1 | CS'-2; 0.3:0.5 |
|--|-----------|----------------|
|  | Cantidad  | Cantidad       |
| Látex de semilla PMMA                                  | 37.5 g.   | 26.8 g.        |
| Monómero BA <sub>c</sub>                               | 112.5 g.  | 123.214 g.     |
| Agua   | 350 g.    | 350 g.         |
| Iniciador K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 0.45 g.   | 0.492 g.       |
| Emulsificante LSS                                      | 0.35 g.   | 0.35 g.        |
| EGDMA  | 0.056 g.  | 0.061 g.       |
| R.P.M.   | 250       | 250            |

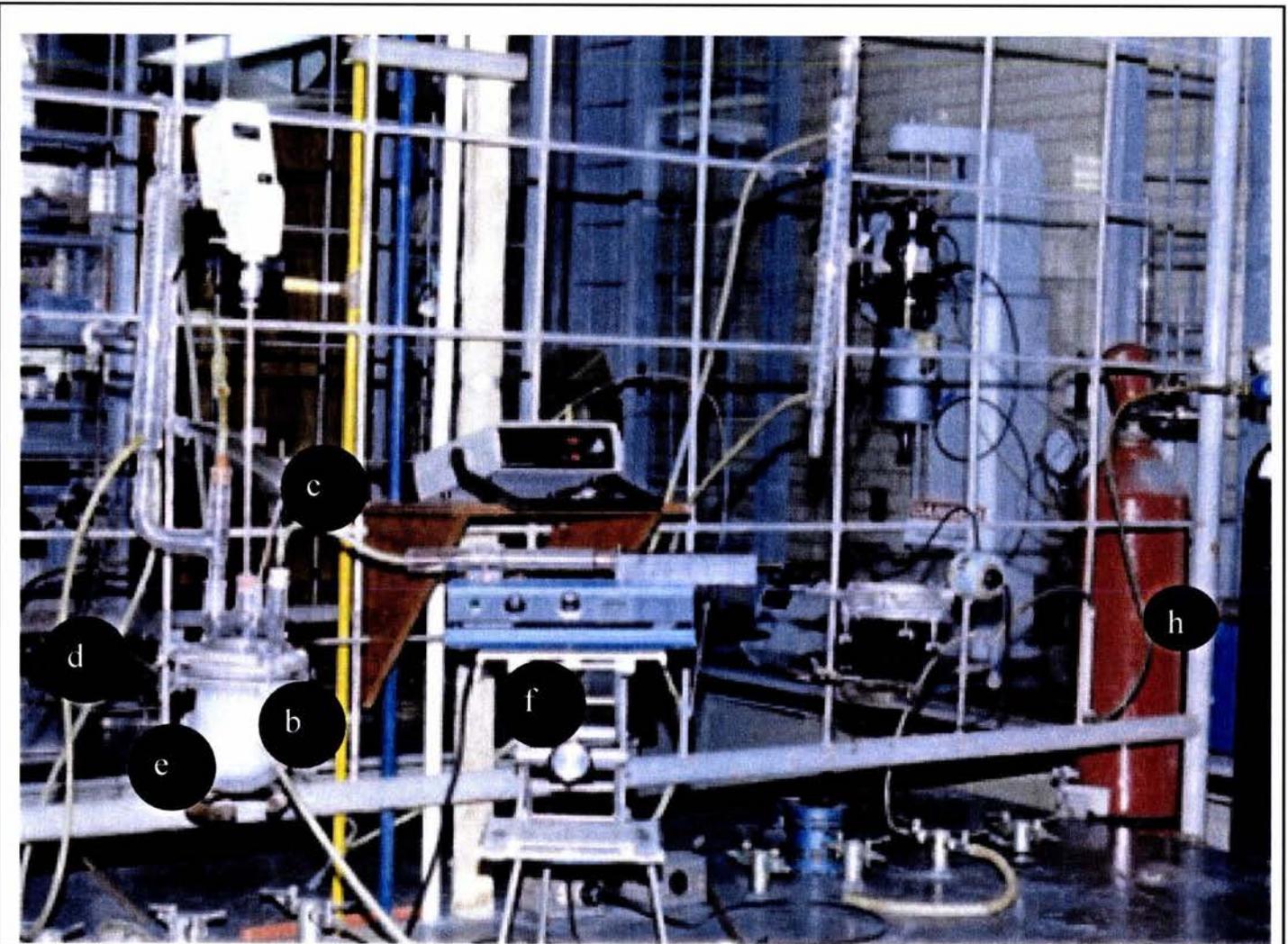


Figura 4. Esquema del equipo usado en la síntesis de las partículas núcleo-coraza.

Tabla 6.1 Formulación para la síntesis de la capa vítrea de MMA.

| Reactivo              | CS-3; 3:1  | CS-3; 6:1  |
|-----------------------|------------|------------|
|                       | Cantidades | Cantidades |
| CS-2                  | 37.5       | 21.4       |
| Monómero MMA          | 112.5      | 128.571    |
| Iniciador $K_2S_2O_8$ | 0.45       | 0.514      |
| Emulsificante LSS     | 0.35       | 0.35       |
| Agua                  | 350        | 350        |
| R.P.M.                | 250        | 250        |

Tabla 6.2 Formulación para la síntesis de la capa vítrea de MMA.

| Reactivo              | CS-3; 3:1  | CS-3; 6:1  |
|-----------------------|------------|------------|
|                       | Cantidades | Cantidades |
| CS'-2                 | 37.5       | 21.4       |
| Monómero MMA          | 112.5      | 128.571    |
| Iniciador $K_2S_2O_8$ | 0.45       | 0.514      |
| Emulsificante LSS     | 0.35       | 0.35       |
| Agua                  | 350        | 350        |
| R.P.M.                | 250        | 250        |

### 3.4 Caracterización del polímero.

La conversión se obtuvo por medio del método gravimétrico.

La determinación de los grupos funcionales en la estructura de los polímeros se determinó por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) por reflectancia horizontal totalmente atenuada (HATR) sobre los materiales en forma de pastilla, empleando un espectrómetro de la marca Perkin-Helmer de la serie 1600.

La determinación de la morfología y la obtención de la capa intermedia de las partículas sintetizadas se realizó por una microscopía electrónica de transmisión (MET), utilizando como agente de contraste ácido fosfotúngstico. Se empleó un microscopio electrónico de transmisión de la marca JEOL modelo JEM 2010.

Para determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros obtenidos, se utilizó el método de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo de la marca Dupont Instrument 2100 Computer/Thermal Analyzer, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min., en un intervalo de temperatura de -50 °C a 130 °C.

### **3.5 Índice de fluidez (MFI).**

La determinación del índice de fluidez se llevó a cabo en un equipo de MFI marca Kayeness Galaxy I modelo 7049 provisto principalmente de una cámara de calentamiento, un pistón, un juego de pesas patrón de 10 kilogramos y un microprocesador digital. Los materiales se estudiaron de acuerdo con la norma ASTM D-1238-99 a 230 °C con una carga de 3.8 Kg.

## **CAPÍTULO 4**

### **Análisis y Discusión de Resultados.**

#### **4.1 Resultados de la caracterización de partículas núcleo-coraza.**

La finalidad de la caracterización de estos materiales es el de poder determinar sus propiedades y con ello poder especificar un rango de aplicaciones, a continuación se analizarán y discutirán los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización.

##### **4.1.1 Tamaño de partícula y conversión del núcleo.**

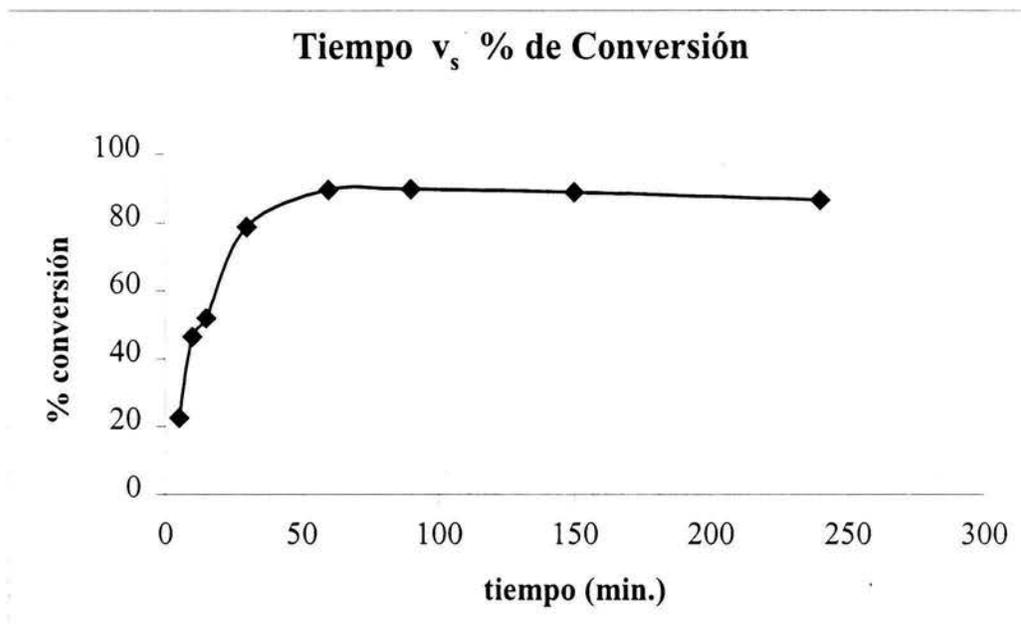
El tamaño de partícula del núcleo de las partículas estructuradas se determinó por la técnica de dispersión de luz en un equipo NICOM 380 ZLS. Los resultados obtenidos del tamaño de partícula se comparan con el progreso de la conversión obtenida en el transcurso de la polimerización, en las gráficas 1 y 2 se muestran estos resultados.

##### **4.1.2 Espectroscopia de infrarrojo.**

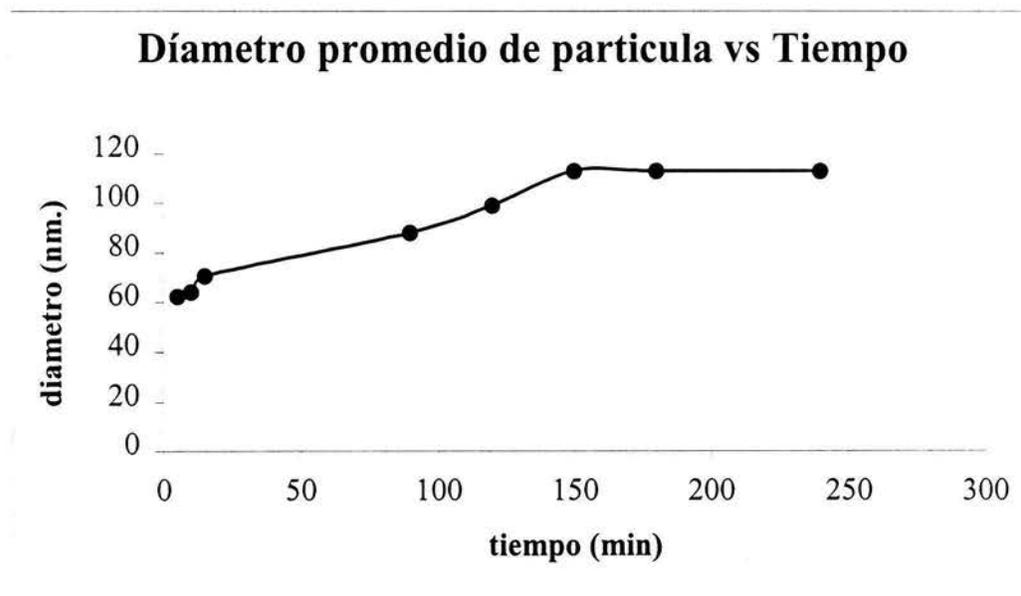
Los resultados obtenidos a partir de los espectros de infrarrojo muestran el número de onda correspondiente a los grupos funcionales del metil metacrilato y del acrilato de butilo presentes en el copolímero, estas se encuentran reportadas en Aldrich.

La banda de 1730 corresponde al grupo funcional C=O grupo característica de los acrílicos, la banda de 1242 corresponde a C-C-O, 1191 corresponde a C-C-C y la banda de 1149 corresponde a O-C-C, todos estos presentes en las muestras acrílicas, lo cual muestra la no-existencia de otros grupos funcionales como grupos aromáticos o ésteres.

En la tabla 7 se muestran los números de onda correspondientes a los copolímeros obtenidos y en el apéndice A se muestran los espectros correspondientes a cada uno de los copolímeros.



Gráfica 1. % de conversión de la semilla de PMMA vs. Tiempo.



Gráfica 2. Diámetro promedio de partícula de PMMA vs. Tiempo

Tabla 7. Números de onda de los copolímeros obtenidos y los reportados para los homopolímeros.

| Número de onda reportados para homopolímeros puros |                          | Número de onda experimentales de los copolímeros obtenidos. |              |             |              |
|--|--------------------------|---|--------------|-------------|--------------|
| Polí(butil acrilato)                               | Polí (metil metacrilato) | CS-3<br>3:1   | CS'-3<br>3:1 | CS-3<br>6:1 | CS'-3<br>6:1 |
| 2959.8   | 2950.2                   | 2998.66   | 2996.28      | 3440.16     | 3665.35      |
| 1734.7   | 1730.0                   | 2953.33   | 2952.23      | 2996.08     | 3439.64      |
| 1457.2   | 1448.8                   | 1730.28   | 1730.79      | 2952.17     | 2997.13      |
| 1379.6   | 1386.8                   | 1485.04   | 1449.56      | 1730.71     | 2951.88      |
| 1301.5   | 1240.3                   | 1450.65   | 1388.77      | 1484.32     | 1730.43      |
| 1245.2   | 1148.2                   | 1389.49   | 1269.92      | 1449.53     | 1484.24      |
| 1163.8   | 1063.1                   | 1271.25   | 1242.27      | 1388.59     | 1449.26      |
| 1065.1   | 988.1                    | 1243.16   | 1193.08      | 1269.79     | 1389.52      |
| 942.4  | 749.4                    | 1193.85   | 1148.79      | 1241.90     | 1269.82      |
|  |                          | 1147.87   | 989.07       | 1193.15     | 1242.10      |
|  |                          | 988.88  | 841.19       | 1148.76     | 1193.15      |
|  |                          | 841.19  | 750.96       | 989.24      | 1148.87      |
|  |                          | 750.79  |              | 841.09      | 989.07       |
|  |                          | 480.14  |              | 751.17      | 841.17       |
|  |                          |   |              |             | 751.02       |

#### 4.1.3 Calorimetría diferencial de Barrido.

En la tabla 8 se muestran las temperaturas de transición vítrea obtenidas para cada copolímero por el método de calorimetría diferencial de barrido, en el apéndice B se muestran los termogramas correspondientes a cada material.

Tabla 8. Resultados de DSC temperatura de transición vítrea de los copolímeros obtenidos.

| Modificador de impacto | T <sub>g</sub> 's (°C) fase elastómerica | T <sub>g</sub> 's (°C) fase rígida |
|------------------------|--|------------------------------------|
| CS-3; 3:1              | -30.99                                   | 109.64                             |
| CS'3; 3:1              | -29.87                                   | 105.18                             |
| CS-3; 6:1              | -25.99                                   | 109.61                             |
| CS'-3; 6:1             | -32.66                                   | 108.52                             |

#### 4.1.4 Índice de fluidez.

El índice de fluidez (melt index) es una medida de la procesabilidad de cualquier polímero. Los resultados obtenidos para los copolímeros sintetizados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Índice de fluidez (g/10min) para los copolímeros obtenidos.

| CS-3 | CS'-3 | CS'-3 | CS'-3 |
|------|-------|-------|-------|
| 3:1  | 3:1   | 6:1   | 6:1   |
| *    | *     | 0.022 | 0.023 |

\* no presentaron índice de fluidez

#### 4.1.5 Microscopia electrónica de transmisión.

Para determinar la formación de las estructuras de las partículas núcleo-coraza es necesario llevar a cabo la microscopia electrónica de transmisión.

Las fotografías obtenidas de la microscopia se muestran en el apéndice C.

#### 4.2. Análisis de los resultados obtenidos de la caracterización.

En esta sección analizaremos los resultados obtenidos a partir de la caracterización de los copolímeros sintetizados.

#### **4.2.1 Tamaño de partícula y conversión del núcleo.**

Como se puede apreciar en las gráficas 1 y 2, el tamaño de las partículas del núcleo se incrementa conforme la reacción avanza hasta llegar a la conversión total del monómero en polímero, el tamaño de partícula que se obtiene durante la polimerización en emulsión es el adecuado para poder alcanzar un tamaño ideal para un modificador de impacto de esta clase el cual se encuentra reportado entre 0.008 a 0.20  $\mu\text{m}$ .

#### **4.2.2 Espectroscopia de infrarrojo.**

Los espectros de infrarrojo reportados en este trabajo demuestran la presencia de los grupos funcionales acrílicos característicos de los copolímeros obtenidos a partir de la síntesis en emulsión.

Esto se determinó de acuerdo al número de onda que se encuentran reportados para los homopolímeros que conforman ha estas partículas estructuradas.

#### **4.2.3 Calorimetría diferencial de barrido.**

Los resultados mostrados en la tabla 8, es un indicador que demuestra la presencia de ambos polímeros en el producto final, más no es una prueba contundente que pueda asegurar la formación de las capas de la partícula estructurada.

Las  $T_g$ 's obtenidas nos dan indicios de que se obtuvieron copolímeros en bloque, debido a que se muestra un desplazamiento en las  $T_g$ 's de los materiales obtenidos.

#### **4.2.4 Índice de fluidez.**

Los resultados mostrados en la tabla 9, muestran que aquellos copolímeros con una menor concentración de poli(metil metacrilato) en la capa externa no fluyeron de acuerdo a lo que se esperaba, esto es debido a que la fase elastómerica que es el poli(acrilato de butilo) se encuentra en mayor proporción que el poli(metil metacrilato) y esto ocasiona que en algunas partes de la partícula no se tenga el recubrimiento adecuado y esto ocasiona que el material tenga problemas para presentar un índice de fluidez.

Mientras que en aquellos copolímeros que presentan una mayor concentración de poli(metil metacrilato) se obtuvieron índices de fluidez no muy altos en comparación a los copolímeros anteriores, esto se debe a que se tiene un mejor recubrimiento de la partícula y debido a las propiedades físicas del poli(metil metacrilato), por esto que en estos materiales se obtuvieron índices de fluidez.

#### **4.2.5 Microscopia electrónica de transmisión.**

Como se pueden apreciar en las fotos del apéndice C, desde la obtención de la capa elastómerica hasta la obtención de la partícula estructurada se puede apreciar la estructura de este tipo de copolímeros con lo cual confirmamos la obtención de este tipo de modificadores de impacto núcleo-coraza.

Donde se muestra una homogeneidad en la forma esférica de las partículas y gracias al agente de contraste se pudo apreciar la aparición del núcleo, la fase intermedia que es elastómerica y la capa externa del poli(metil metacrilato).

#### **4.3 Discusión.**

Se encontró que en los sistemas estudiados el tamaño de la partícula del núcleo varía de acuerdo a la conversión que se obtiene durante la síntesis de este, también se demuestra la presencia de ambos polímeros y que no existe ningún otro grupo funcional que haya interferido en la síntesis esto se aprecia en las temperaturas de transición vítrea de cada uno de los polímeros, pero si la formación de copolímeros en bloque y los números de onda característicos de los grupos acrílicos, sin embargo esto no demuestra la obtención de las partículas estructuradas, gracias a las fotografías obtenidas a partir de la microscopia electrónica de transmisión se puede apreciar la formación de las partículas estructuradas, donde se observa al núcleo de PMMA rodeado de una capa intermedia de PBAC la cual es de color blanco y esta a su vez se encuentra rodeada de una capa externa de PMMA.

Pero los resultados obtenidos a partir de las pruebas de índice de fluidez muestran que los materiales obtenidos con una menor concentración de metil metacrilato en la capa externa no son totalmente procesables esto debido a que existe una mayor relación de acrilato de butilo que es la fase elastómerica y esta no permite un flujo más libre para poder hacer más procesable al material, mientras que en las

otras dos se obtuvieron índices de fluidez esto debido a que la relación que se guarda entre el acrilato de butilo y el metil metacrilato, este último se encuentra en mayor concentración en comparación a los materiales anteriores, esto de acuerdo a lo visto en el capítulo dos, donde se mencionan las propiedades físicas del metil metacrilato y la ayuda que este proporciona en el procesamiento de los materiales, favoreció a que estos dos últimos materiales presentaran índices de fluidez.

## **CAPÍTULO 5.**

### **5.1 Conclusiones.**

En el presente trabajo se logró la síntesis de cuatro copolímeros, los cuales presentan una morfología de partículas estructuradas conformadas por un núcleo rígido, una fase intermedia que es elastómerica y una capa externa que es rígida, las siguientes conclusiones se obtuvieron de los resultados obtenidos a partir de la caracterización de los materiales.

- Se obtuvo la síntesis de las partículas estructuradas del tipo núcleo-coraza multicapa, por el método de emulsión en presencia de un agente de entrecruzamiento el cual le proporciona una mejor injerencia de la parte rígida a la elastómerica, dando como resultado una mejor arquitectura del material.
- El tamaño del núcleo fue el adecuado para ser cubierto con la fase elastómerica, sin embargo la diferencia de concentración en las capas externas de los copolímeros no llega a hacer el óptimo debido a que en las pruebas de índice de fluidez los materiales que presentan una menor concentración en la capa externa no presentaron un índice de fluidez mientras que en los copolímeros de mayor concentración en la capa externa se obtuvieron resultados que podían ser procesables. Pero estos últimos materiales presentaron degradación térmica lo cual puede influir en la funcionalidad de la partícula como un modificador de impacto.
- La caracterización de los copolímeros fue buena ya que estos muestran claramente la presencia de cada uno de los polímeros presentes en la partícula estructurada, pero la prueba más contundente que asegura la morfología de este tipo de materiales es la microscopía electrónica de transmisión la cual provee la información necesaria acerca de la estructura del copolímero.

## **5.2 Recomendaciones**

A continuación se dan a conocer algunas recomendaciones útiles para futuras investigaciones de este tipo de copolímeros.

- Manejar una relación de concentración de metil metacrilato en la capa externa mayor al reportado en este trabajo para mejorar el procesamiento de los materiales.
- Tener un tamaño de núcleo mayor, pero disminuir el espesor de la capa elastómerica e incrementar la capa externa para que tenga una mejor procesabilidad.
- Realizar la síntesis de la capa elastómerica con algún otro monómero con características semejantes al utilizado en este trabajo, para así poder comparar la procesabilidad de este tipo de copolímeros con los reportados en este trabajo.
- Probar los materiales obtenidos como modificadores de impacto.

**Bibliografía.**

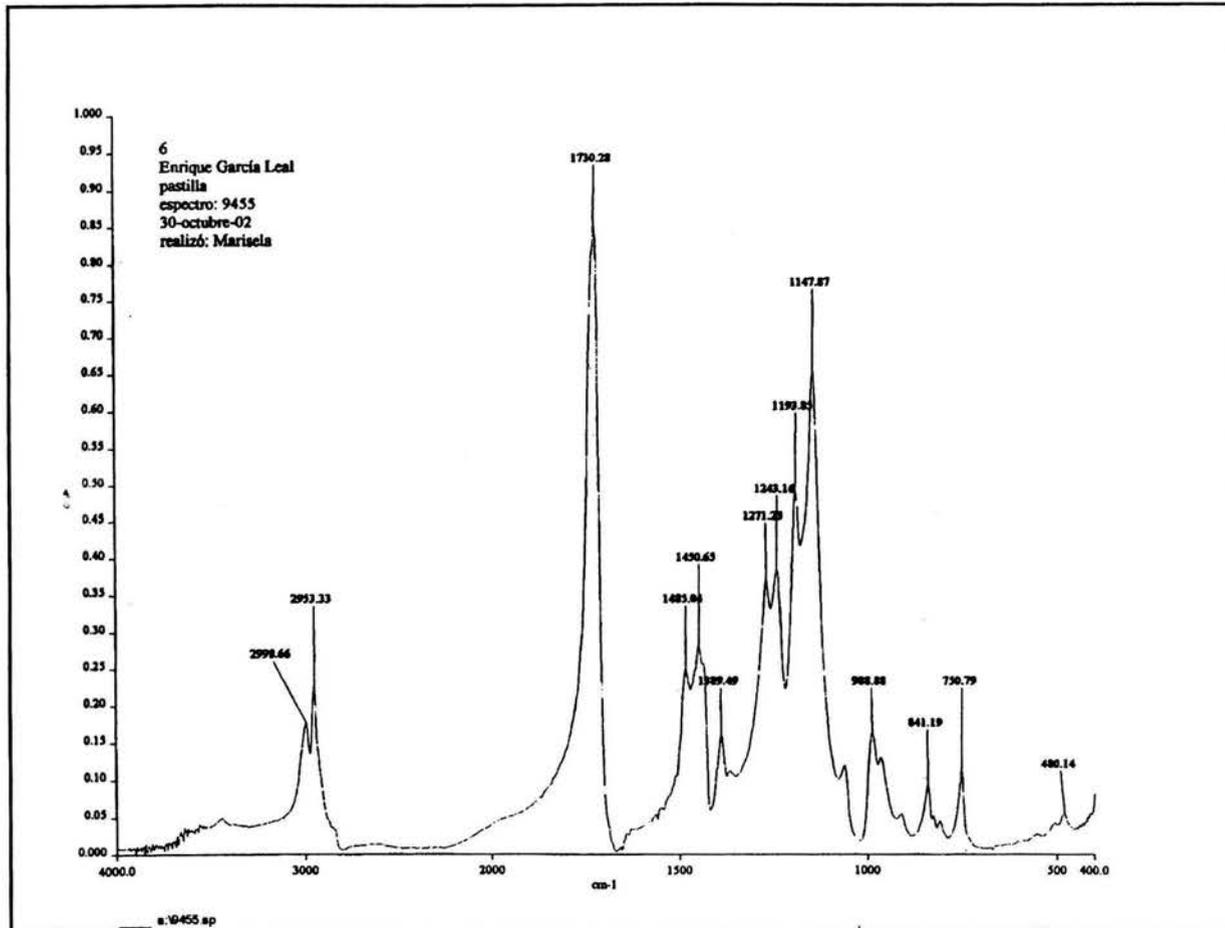
1. D.R. Paul and C.B. Bucknall, "Polymer Blends" Vol. 2 Performance pags.137-170, Edited John Wiley & Sons. 1999.
2. Peter A. Lovell and Mohamed S. El-Aasser, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", Edited John Wiley & Sons. 1997.
3. Ullmann's "Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol.A-9 pag.319 fifth edition, Edited by Barbara Elvers, Cambridge, New York, NY. 1993.
4. Gabriel Reyes Osorio "Modificadores Acrílicos de Impacto para PVC", Facultad de Química. 1996.
5. Kirk-Othmer Donald "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 23 pag. 886, Edited by John Wiley & Sons. 1995.
6. Koji Ishizu "Synthesis and Structural Ordering of Core-Shell Polymer Microspheres", Polym. Sci. Vol. 23, Págs. 1383-1408. 1998.
7. Joseph C. Salamone " Polymeric Materials Encyclopedia", Vol. 3 pag. 2038-2043, Edited by CRC Press. 1996.
8. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", second edition, Vol. 6 Págs. 1-8.1986.
9. Gabriel O. Shouoike and George P. Simon. "Polymer Blends and Alloys" Edited by Marcel Dekker Inc. 1999.
10. Concise "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", pag. 466, Edited by Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons. 1990.

11. Odian George "Principles of Polymerization" Edited by John Wiley & Sons, New York. 1991.
12. Fred W. Billmeyer, Jr. "Textbook of Polymer Science" Edited by John Wiley & Sons. 1984.
13. Joel R. Fried, "Polymer Science and Technology" Edited by Prentice Hall International. 1995.
14. Morton-Jones, "Procesamiento de Plástico: Inyección, Moldeo, Hule y PVC", Editorial Limusa, 1993.
15. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Plastics, Resins, Fibers". Edited by Interscience Publishers, New York, 1985.
16. Rodriguez Ferdinand, "Principios de Sistemas de Polímeros" Editorial, El manual moderno. 1984.
17. "Encyclopedia of PVC", Second Edition, Vol. 2, pag. 409 Edited by Leonard I.-Nass y Charles A. Heibenger, Inc. N.Y. 1986.
18. Raimond B. Seymour y Charles E. Corraher Jr. "Introducción a la Química de los polímeros", Editorial Reverte. 1998.
19. John A. Manson y Leslie H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Edited by Plenum Press, New York. 1976.
20. Lisong Dong, Ying Tong, "Study of the Blends Containing Core-Shell Latex Polymer", Eur. Polym. J. Vol. 33 No. 4, pp. 501-503, 1997.

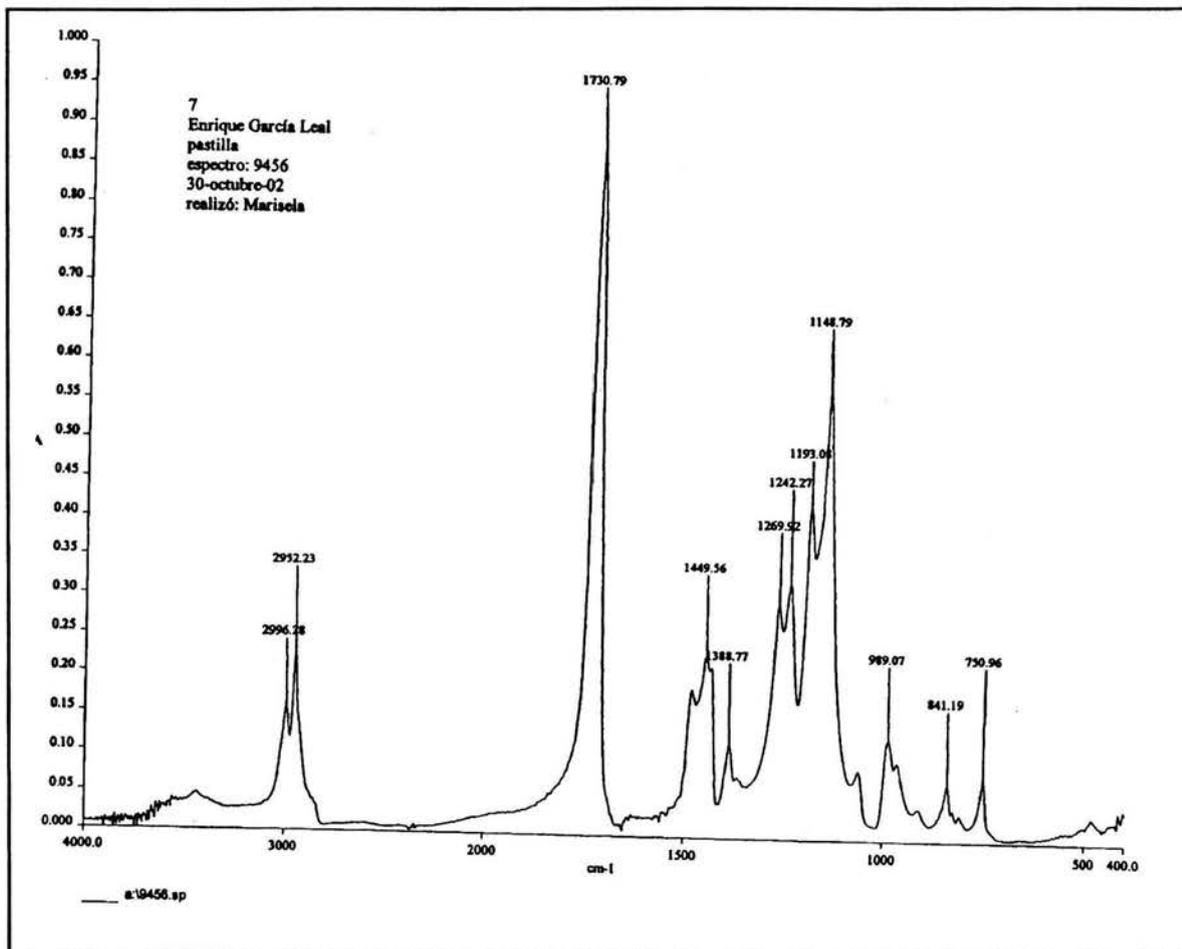
21. Koji Ishizu y Masao Yamashita, "Microspheres Synthesis by Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate with Poly(Acrylic Acid) Macromonomers", Polymer Vol. 38 No. 21, pp 5471-5474. 1997.
22. Brian Smith, "Infrared Spectral Interpretation a Systematic Approach"  
Edited by CRC Press. 1999.
23. Dieter O. Hummel " Atlas of Polymer and Plastics Analysis; Part A", Vol. 1 pag. 472. Edited by Hanser Publishers and VCH Publishers, Munich, 1991.
24. Charles J. Pouchert, "The Aldrich Library of FT-IR Spectra" First Edition. Vol.2  
Págs. 1187-1190. Edited by Aldrich Chemical Company. 1985..
25. Annual Book of ASTM Standards. 1999. Test D 1238-99.
26. Jorge Godínez Sánchez "Obtención y Caracterización de copolímeros N-fenilmaleimida" Facultad de Química 2002.

# **APÉNDICE A**

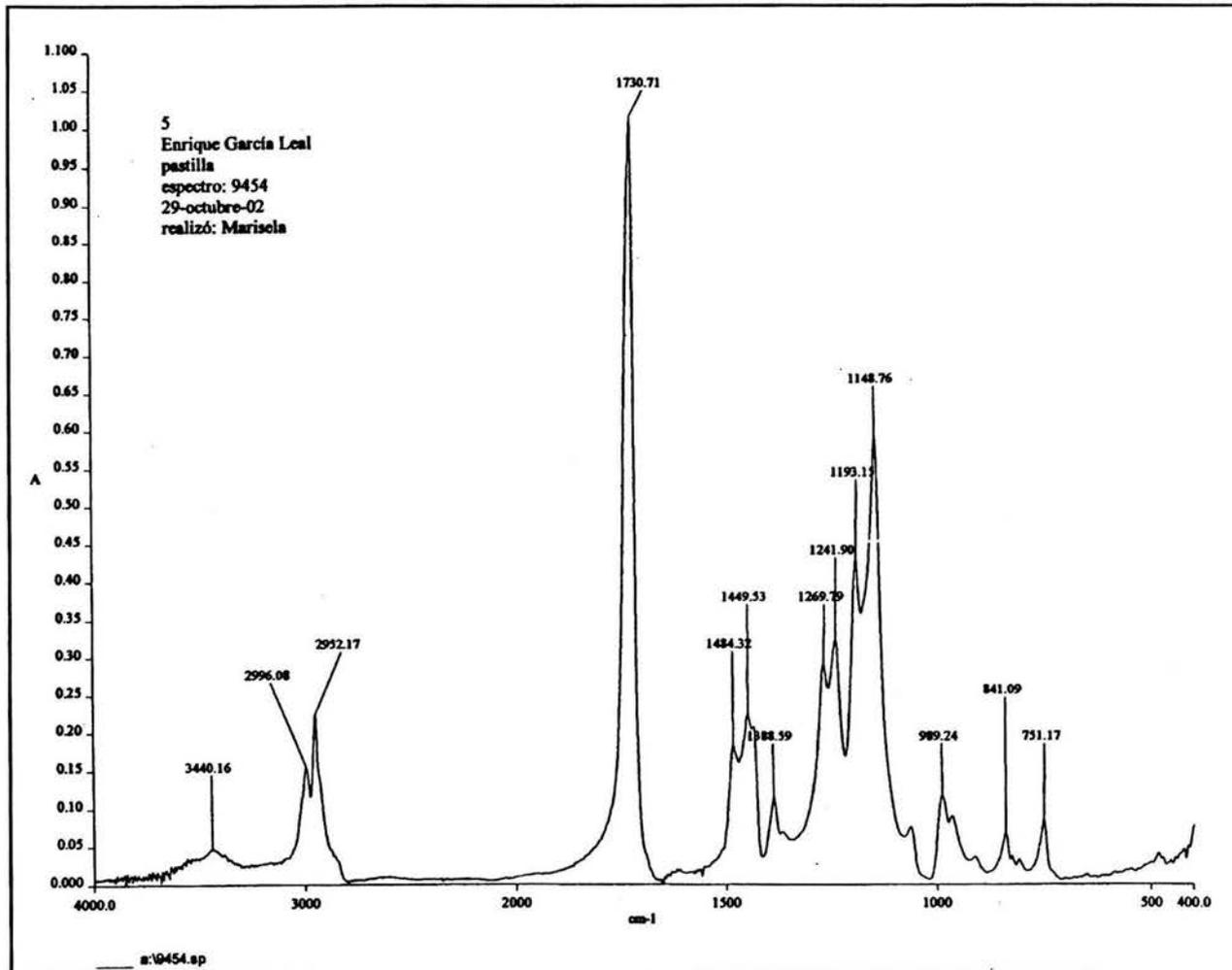
## **ESPECTROS DE FTIR**



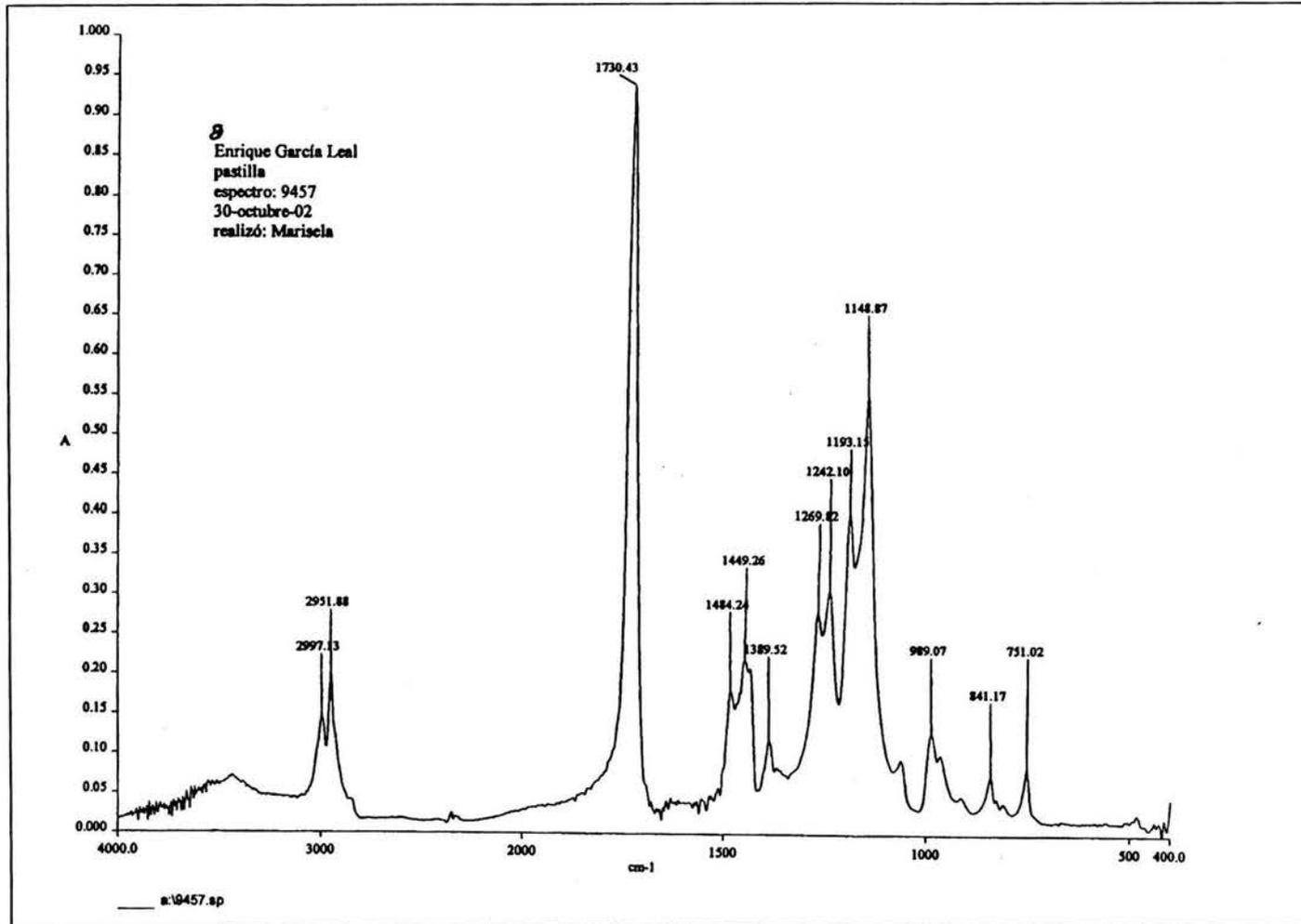
**Espectros de FTIR de CS-3; 3:1**



**Espectro de FTIR de CS'-3; 3:1**



**Espectro de FTIR de CS-3; 6:1**



**Espectro de FTIR de CS'-3; 6:1**

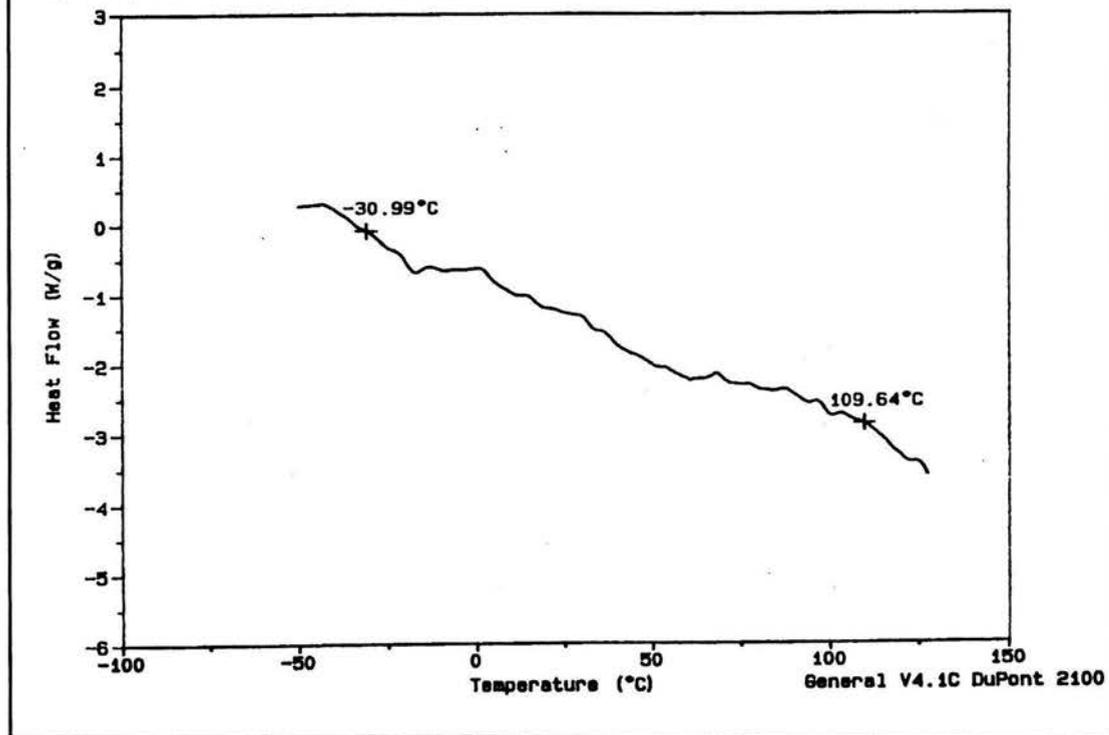
# **APÉNDICE B**

## **TERMOGRAMAS**

Sample: MUESTRA MAU MUESTRA 4  
Size: 3.0000 mg  
Method: DSC NORMAL  
Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

File: C: SECTECI.709  
Operator: M.A. CANSECO  
Run Date: 1-Mar-04 11:31

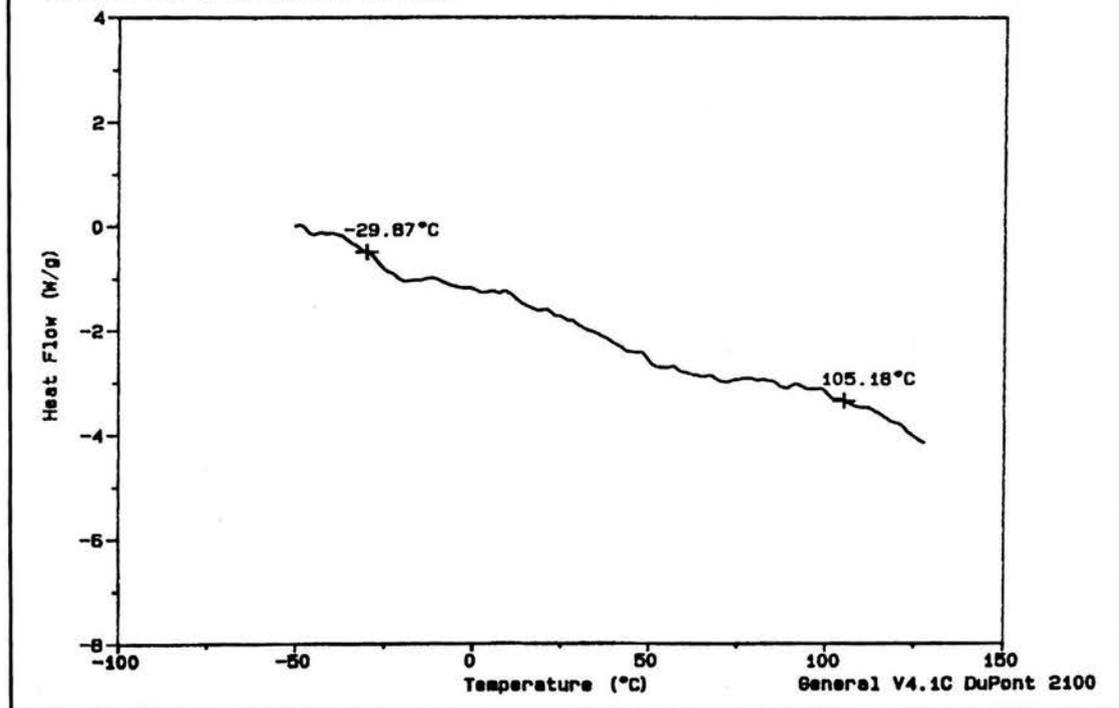


Termograma de CS-3; 3:1

Sample: MUESTRA MAU MUESTRA 1  
Size: 3.2000 mg  
Method: DSC NORMAL  
Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

File: C:\SECTECI.705  
Operator: M.A. CANSECO  
Run Date: 27-Feb-04 18:32

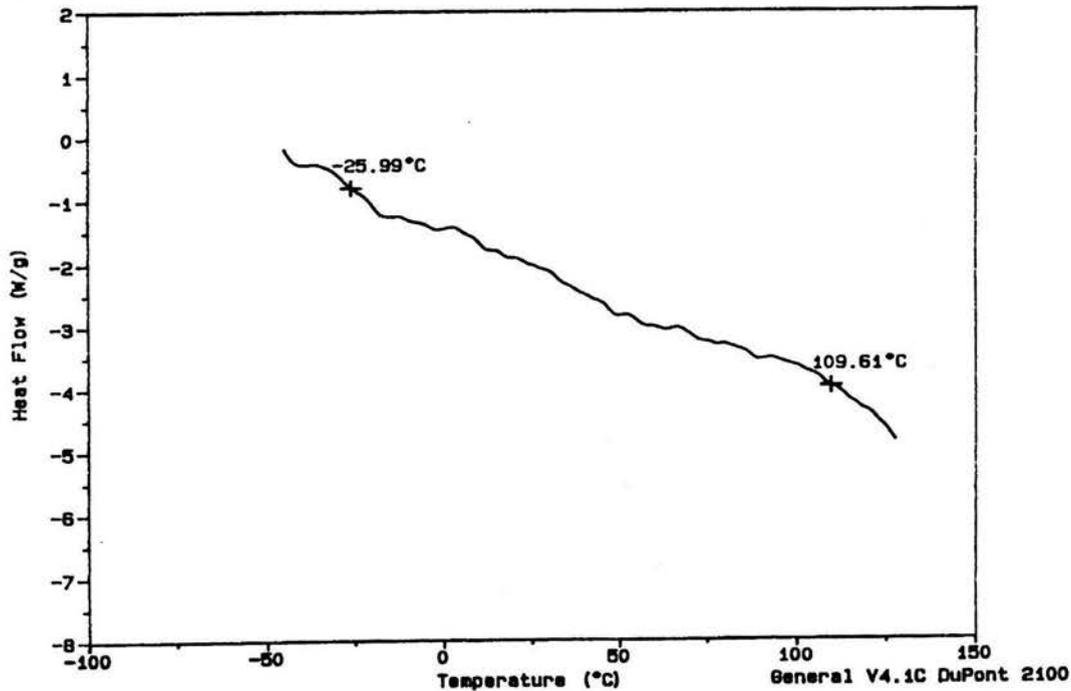


Termograma de CS'-3; 3:1

Sample: MUESTRA MAU MUESTRA 2  
Size: 3.1000 mg  
Method: DSC NORMAL  
Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

File: C:\SECTECI.707  
Operator: M.A. CANSECO  
Run Date: 1-Mar-04 09:58

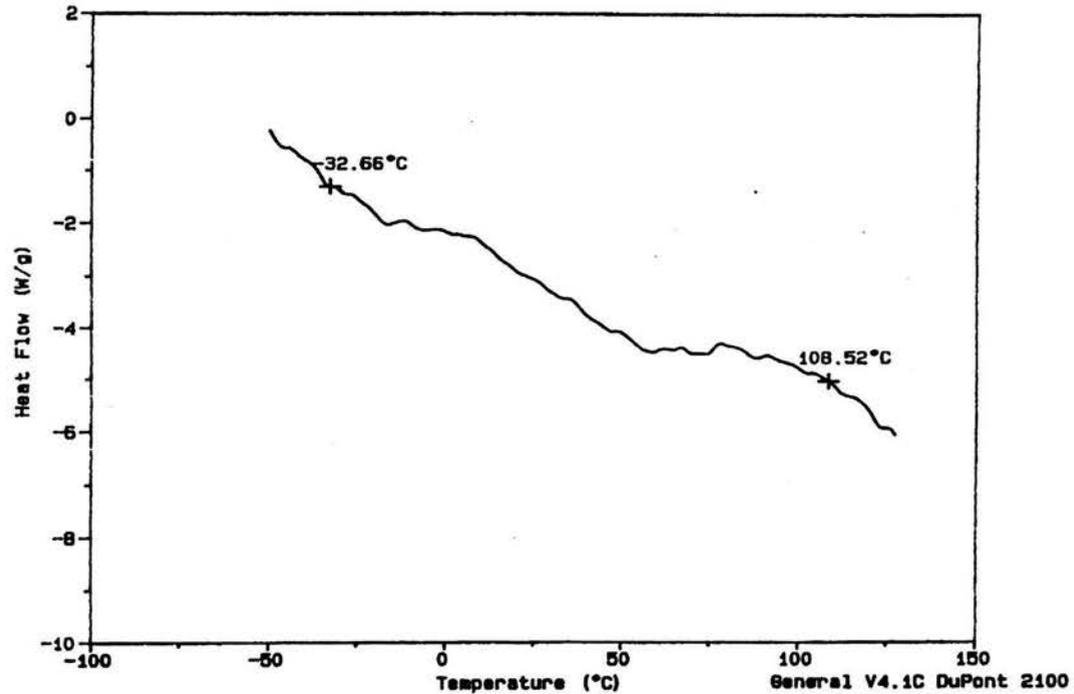


Termograma de CS-3; 6:1

Sample: MUESTRA MAU MUESTRA 3  
Size: 2.9000 mg  
Method: DSC NORMAL  
Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

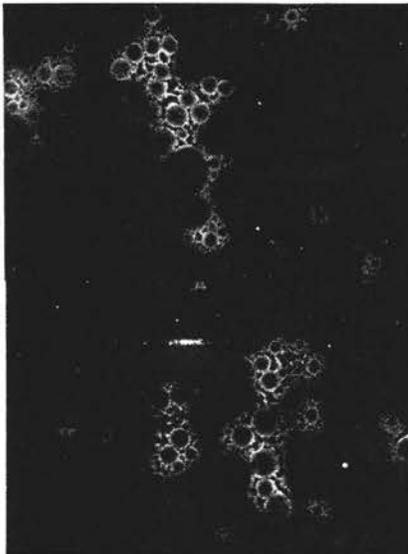
File: C: SECTECI.708  
Operator: M.A. CANSECO  
Run Date: 1-Mar-04 10:32



Termograma de CS'-3; 6:1

# **APÉNDICE C**

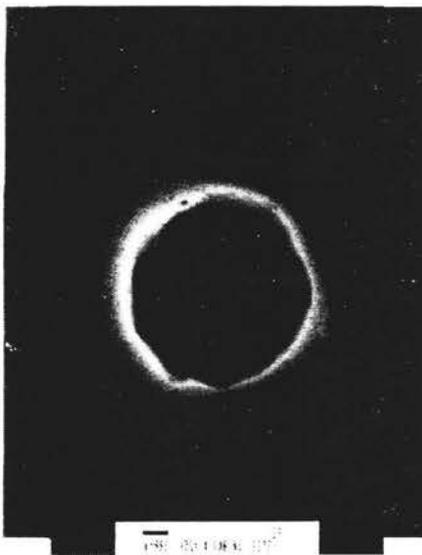
## **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**



**Fotografía del Copolímero  
CS-2 a 20 x**



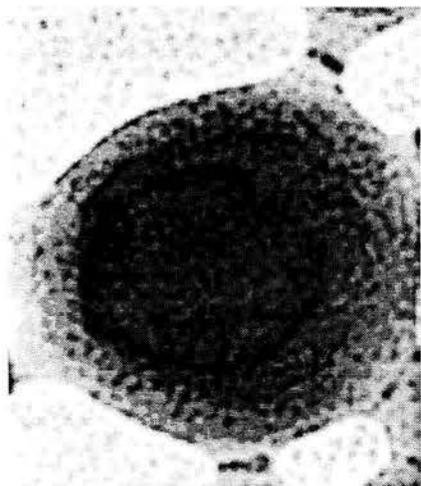
**Fotografía del CS - 2 a  
20 x**



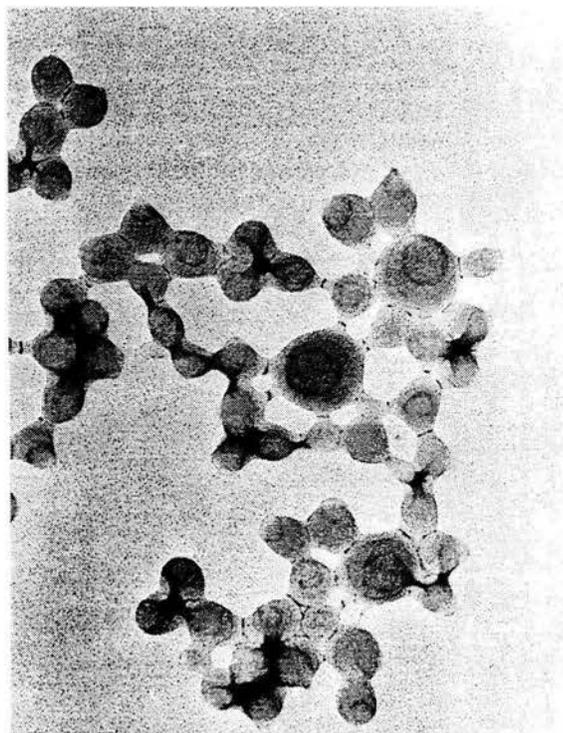
**Fotografía del CS' - 2 a 25 x**



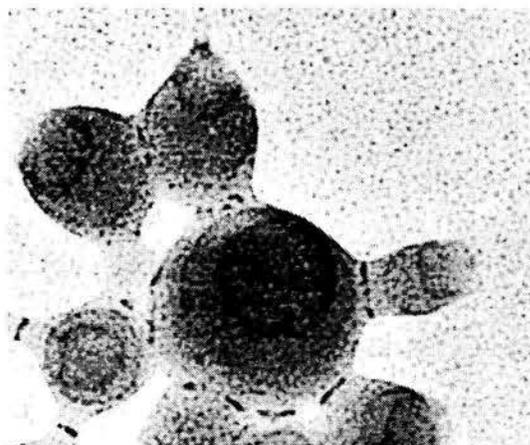
**Defecto del recubrimiento en la fase  
elastómerica**



**Fotografía CS - 3 6:1 a 20 x**



**Fotografía del copolímero  
CS - 3 6:1 a 20 x**



**Fotografía CS - 3 6:1 a 20 x  
con desplazamiento del núcleo**

# **APÉNDICE D**

## **SIMBOLOGÍA**

ABS: Terpolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno.

AIMS: Sistemas Acrílicos de Impacto.

ASTM: American Standard Test Method.

At: Agente de transferencia de Cadena.

BAC: Acrilato de Butilo.

CPE: Polietileno Clorado.

CS: Núcleo-Coraza.

Dp: Diámetro de Partícula.

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido.

EGDMA: Etilen Glicol Dimetacrilato.

EVA: Etilen vinilacetato.

FMI: Índice de Fluidez de Fundido.

FTIR: Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier.

HATR: Refectancia Horizontal Totalmente Atenuada.

IR: Espectroscopia de Infrarrojo.

I\*: Iniciador activo.

LSS: Lauril Sulfato de Sodio.

MMA: Monómero de Metil Metacrilato.

MBS: Terpolímero de Metil metacrilato-Butadieno-Estireno.

M\*: Monómero activo.

$\mu\text{m}$ : Micras.

NaOH: Hidróxido de Sodio.

NMR: Resonancia Magnética Nuclear.

nm: Nanómetros.

PBD: Polibutadieno

PMMA: Polí(metil metacrilato).

PBAc: Polí(butil acrilato).

Phr: partes por cada cien de resina

PVC: Polí(Cloruro de Vinilo).

RPM: Revoluciones Por Minuto.

SAN: Copolímero de Estireno-Acrilonitrilo.

SEM: Microscopia Electrónica de Barrido.

TEM: Microscopia Electrónica de Transmisión.

$T_g$ : Temperatura de Transición Vítrea.

$T_m$ : Temperatura de Fusión.

# **APÉNDICE E**

## **SUSTANCIAS**

| Reactivos                  | Formula Química   | Peso Molecular g/gmol | Densidad (g/cc) | Punto de Fusión (°C) | Punto de Ebullición (°C) | Índice de Refracción | Solubilidad en agua |
|----------------------------|---|-----------------------|-----------------|----------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|
| Metil Metacrilato          | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$       | 100.12                | 0.936           | 48                   | 101                      | 1.4119               | * 1.5               |
| Acrilato de Butilo         | $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$           | 128.17                | 0.894           | -61                  | 148                      | 1.4160               | **1.6<br>* 0.15     |
| Persulfato de potasio      | $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$                                | 270.33                |                 |                      |                          |                      | **0.20              |
| Dodecil mercaptano         | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$                        | 202.18                | 0.845           |                      |                          |                      |                     |
| Meta bisulfito de sodio    | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$                               | 190.00                |                 |                      |                          |                      |                     |
| Hidróxido de sodio         | $\text{NaOH}$   | 39.97                 |                 |                      |                          |                      |                     |
| Etilenglicol dimetacrilato | $[-\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2-]_2$ | 198.2                 | 1.051           |                      |                          |                      |                     |
| Lauril sulfato de sodio    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{O}_4\text{SNa}$             | 284.11                |                 |                      |                          |                      |                     |
| Hidroquinona               | $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{H}_2$                      | 110.11                |                 |                      |                          |                      |                     |

\* a 25°C  
\*\* a 80°C