

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



# **Látex Acuosos Acrílico/Melamina para su Aplicación en Recubrimientos Reticulables de Bajo Impacto Medioambiental**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química en el campo de la Ingeniería de las Polimerizaciones

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Ing. Córdoba Carlos Alberto

Director de Tesis: Dr. Roque J. Minari

Codirector de Tesis: Dr. Luis M. Gugliotta

Miembros del Jurado: Dr. Javier I. Amalvy

Dra. Silvia N. Goyanes

Dra. Verónica V. Nicolau

- 2018 -



## **Dedicatoria**

A mi madre, mi esposa e hija.



## Agradecimientos

Muchas son las personas que de una forma u otra han colaborado en la realización de este trabajo. Muy especialmente quiero agradecer:

A mis directores, Dres. Roque Minari y Luis Gugliotta, por su dedicación, paciencia, confianza y correcta dirección.

A la empresa INDUR S.A.C.I.F.I., por su aporte de resina acrílica y resina melamina-formaldehído, utilizadas en el desarrollo de esta Tesis.

Al Dr. Mario Passeggi y a la Lic. Paula Felaj del IFIS por su colaboración en las observaciones por AFM. A la Dra. Julia Yañez del CCT-Bahía Blanca, por su ayuda en las observaciones por TEM. A los Dres. Sebastián Collins y Santiago Vaillard por su colaboración en la obtención y análisis de resultados de muestras observadas por IR y RMN, respectivamente. A la Dra. Ludmila Ronco por su predisposición y colaboración en la discusión de los resultados de esta Tesis.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por su ayuda económica y al Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) por brindarme sus instalaciones y su grupo de Personal de Apoyo, Administrativo y Directivo, cuyos aportes fueron necesarios para poder realizar mi Doctorado.

A mis compañeros del Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización del INTEC, Gregorio, Jorge, Verónica, Ludmila, Lis, Matías, Gerardo, Rocío, Ana, Luis C., Valeria, Carolina, Leandro, Julio, Mariana A., Marcelo, Mariana Y., Molly, Natalia, Marisa, María Eugenia, Mara, Elangeni, Carlos B. y Yurany, por su amistad y apoyo.

A toda mi familia, y especialmente a mi mujer Jesica y a mi hija Debra, por su apoyo y paciencia incondicional; y a Danilo, Nicolás C., Ariel y Nicolás S. por su amistad y apoyo en esta etapa de mi vida.

---

## Resumen

La producción de látex poliméricos nanoestructurados, tiene un importante interés para la obtención de materiales libres de solventes orgánicos, que combinan positivamente las propiedades de los materiales involucrados en forma sinérgica, esperándose mejores propiedades en el producto resultante como consecuencia del contacto íntimo entre sus componentes. La polimerización en miniemulsión se encuentra entre las principales estrategias empleadas actualmente para la síntesis de látex híbridos, debido a que permite la incorporación de componentes hidrofóbicos en las partículas de polímero en dispersión acuosa.

En esta Tesis se investiga la polimerización en miniemulsión para obtener un polímero compuesto nanoestructurado acrílico-melamina, con aplicación potencial como recubrimiento reticulable. Esta alternativa de síntesis tiene las ventajas de las polimerizaciones acuosas en emulsión/miniemulsión, que permiten mejorar los típicos problemas de agitación y transferencia de calor de los sistemas de polimerización en masa y solución concentrada. Además, el uso de agua como medio de dispersión y vehículo de aplicación, se convierte en una alternativa más amigable con el medio ambiente con respecto a los polímeros reticulables basados en disolventes orgánicos, lo cual hace que el proceso tenga menor impacto sobre el medio ambiente reduciendo el contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOCs).

En el Capítulo 1, se introducen los principales conceptos sobre recubrimientos, sus definiciones y características, conjuntamente con el proceso de formación de película (secado y curado) y las principales propiedades mecánicas y de resistencia química necesarias para que la película polimérica cumpla con los requisitos de aplicación como recubrimiento. Posteriormente se resumen los métodos de obtención, propiedades y usos de las resinas acrílicas y melamínicas. Seguidamente se presenta una recopilación de antecedentes y conceptos

relacionados con la polimerización en miniemulsión, incluyendo consideraciones generales en cuanto a las diferentes técnicas y equipos empleados para la preparación de las miniemulsiones, los mecanismos físico-químicos que influyen en sus características, su estabilidad, y en los mecanismos de nucleación de partículas durante la polimerización. Además, se comentan las principales aplicaciones de éste método de polimerización; presentándose finalmente la motivación y estudios preliminares que fundamentan los objetivos planteados para el desarrollo de la presente Tesis.

En el Capítulo 2, se describen los materiales y los métodos de síntesis y caracterización, que se utilizan a lo largo del trabajo experimental de esta Tesis.

En el Capítulo 3, se presentan los resultados de la investigación de la polimerización en miniemulsión de varias formulaciones acrílicas monoméricas en presencia de una resina melamina-formaldehído (MF) iso-butilada comercial, con el objetivo de sintetizar látex reticulables acrílico/melamina con contenido de sólidos moderados (20 %). Este estudio involucra a iniciadores disociativos solubles en fase acuosa y solubles en fase orgánica, como también la variación de la concentración de emulsificante, y sus efectos sobre la cinética de polimerización, el proceso de nucleación de partículas y la microestructura molecular de los látex. Además, se estudia exhaustivamente la influencia de los monómeros funcionales en los látex sintetizados, sobre la reticulación durante la formación de la película tanto a temperatura ambiente como después del post-tratamiento a alta temperatura, y sobre las propiedades finales de las películas.

En el Capítulo 4, se investiga la síntesis de látex compuestos acrílico/melamina por polimerización en miniemulsión con altos contenidos de sólidos (50 %), compatibles con los procesos de interés industrial. Se evalúa el proceso de miniemulsificación para determinar las condiciones de homogenización que permitan la preparación de miniemulsiones estables con



alto contenido de sólidos. Se realiza un estudio del efecto de la formulación sobre el contenido de coágulo y el pH final de los látex. Se analiza también la cinética de polimerización, el mecanismo de nucleación, la microestructura molecular del polímero, la morfología de las partículas, y las principales propiedades de las películas y su capacidad de curado a alta temperatura.

En el Capítulo 5, se investiga el control del peso molecular de los látex sintetizados mediante la incorporación de un agente de transferencia. Posteriormente se estudia la influencia de la concentración de los componentes implicados en la reacción de reticulación (resina MF y monómero acrílico funcional), sobre las propiedades finales de las películas compuestas acrílico-melamina. Además, se comparan las propiedades como recubrimiento de las películas obtenidas a partir de los látex sintetizados en esta Tesis, con una película obtenida de la mezcla bicomponente de resinas industriales acrílica y melamina a base solvente.

En el Capítulo 6, se estudia la reacción de reticulación entre los grupos funcionales del polímero acrílico y la resina MF durante el proceso de curado térmico de los látex sintetizados. Se estudia el proceso de curado mediante el empleo de técnicas de análisis térmico (DSC, TGA y DMA). Mediante la comparación de los termogramas de DSC y TGA se identifican temperaturas e intervalos correlacionados con las reacciones de curado. Además, mediante estudios de DMA se determinan los parámetros (temperaturas y grado de reticulación) del proceso de curado en función de la concentración de la resina MF y del monómero acrílico funcional utilizados en la formulación de las películas.

Finalmente, en el Capítulo 7 se extrajeron las principales conclusiones del trabajo de investigación y se formularon algunas sugerencias para trabajos futuros.



# Índice General

	<b>Página</b>
<b>Resumen</b> .....	vii
<b>Índice General</b> .....	xi
<b>Índice de Tablas</b> .....	xix
<b>Índice de Figuras</b> .....	xxiii
<b>Prólogo</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 1 Consideraciones Generales</b> .....	5
1.1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.2. CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE RECUBRIMIENTOS .....	6
1.2.1. Definiciones y características .....	6
1.2.2. Formación de película.....	9
1.2.2.1. Proceso de secado/curado.....	12
1.2.3. Propiedades mecánicas .....	13
1.2.3.1. Ensayo tensión-deformación .....	14
1.2.3.2. Ensayos de Dureza .....	16
1.2.3.3. Adhesión al sustrato. ....	17
1.2.3.4. Resistencia al bloqueo .....	18
1.2.4. Resistencia química .....	19
1.3. RECUBRIMIENTOS DE POLÍMEROS ACRÍLICOS.....	20
1.3.1. Resinas acrílicas.....	21
1.3.1.1. Resinas acrílicas no reactivas o termoplásticas.....	24
1.3.1.2. Resinas acrílicas reactivas o termoestables .....	24

1.3.1.3. Entrecruzamiento de resinas acrílicas.....	25
1.3.1.4. Propiedades y usos de las resinas acrílicas .....	26
1.3.2. Resinas melamínicas .....	27
1.3.2.1. Curado de resinas melamínicas. ....	30
1.3.2.2. Estudio del curado de resinas melamínicas .....	31
1.3.2.3. Uso de las resinas melamínicas horneables en recubrimientos. ....	36
1.4. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.....	38
1.4.1. Síntesis de látex acrílicos/melamina mediante polimerización en emulsión.....	43
1.5. POLIMERIZACIÓN EN MINIEMULSIÓN.....	44
1.5.1. Métodos de preparación de una miniemulsión.....	45
1.5.1.1. Agitación con rotor-estator .....	47
1.5.1.2. Homogeneización de alta presión .....	47
1.5.1.3. Ultrasonido .....	48
1.5.2. Procesos que controlan la DSD en la miniemulsión. ....	51
1.5.2.1. Coestabilizantes .....	51
1.5.2.2. Emulsificantes.....	53
1.5.3. Estabilidad de la miniemulsión .....	55
1.5.4. Nucleación en polimerización en miniemulsión .....	56
1.5.5. Aplicaciones de la polimerización en miniemulsión.....	59
1.5.5.1. Producción de látex con alto contenido de sólidos y baja viscosidad.....	59
1.5.5.2. Encapsulación de compuestos .....	59
1.5.5.3. Encapsulación de líquidos .....	61

1.5.5.4. Producción de látex híbridos .....	63
1.6. MOTIVACIÓN .....	66
1.6.1. Estudios Preliminares .....	67
1.7. OBJETIVOS .....	69
1.7.1. Objetivos específicos .....	69
<b>CAPÍTULO 2 Materiales, Procesos de Síntesis y Métodos de Caracterización .....</b>	<b>71</b>
2.1. MATERIALES .....	71
2.1.1. Caracterización de la Resina Melamina-formaldehído.....	72
2.2. SINTESIS DE LOS LÁTEX ACRÍLICO/MELAMINA .....	77
2.2.1. Miniemulsificación .....	77
2.2.2. Polimerización en miniemulsión .....	79
2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	81
2.3.1. Análisis de la miniemulsión.....	81
2.3.1.1. Tamaño medio de gotas por dispersión de luz dinámica .....	81
2.3.1.2. Estabilidad de la miniemulsión .....	82
2.3.1.3. Tensión superficial .....	83
2.3.2. Caracterización de los látex .....	86
2.3.2.1. Conversión de monómeros por gravimetría .....	86
2.3.2.2. Tamaño de partículas por dispersión de luz dinámica .....	86
2.3.2.3. Cálculo del número de partículas .....	86
2.3.2.4. Coágulo .....	87
2.3.3. Caracterización de la microestructura molecular y de la morfología de las nanopartículas .....	88
2.3.3.1. Fracción insoluble .....	88

2.3.3.2. Pesos moleculares .....	89
2.3.3.3. Morfología de las nanopartículas.....	90
2.3.4. Formación de película .....	90
2.3.4.1. Tiempo abierto (“Open time”).....	90
2.3.4.2. Temperatura mínima de formación de película .....	93
2.3.5. Caracterización de las películas .....	94
2.3.5.1. Contenido de gel .....	95
2.3.5.2. Caracterización de la morfología de las películas .....	96
2.3.5.3. Ensayos térmicos y termomecánicos .....	98
2.3.5.4. Ensayos de tracción y dureza.....	99
2.3.5.5. Adhesión al sustrato.....	100
2.3.5.6. Opacidad de las películas.....	102
2.3.5.7. Resistencia al bloqueo de las películas .....	102
2.3.5.8. Ángulo de contacto .....	103
2.3.5.9. Resistencia a solventes .....	104
2.3.5.10. Curado térmico .....	105

### **CAPÍTULO 3 Síntesis de Látex Acrílico-Melamina con Bajo Contenido de**

<b>Sólidos Vía Polimerización en Miniemulsión.....</b>	<b>107</b>
3.1. INTRODUCCIÓN .....	107
3.2. TRABAJO EXPERIMENTAL.....	110
3.2.1. Miniemulsificación.....	110
3.2.2. Polimerización.....	111
3.2.3. Caracterización.....	111
3.2.3.1. Caracterización de la miniemulsión y del látex .....	111

3.2.3.2. Caracterización de las películas .....	112
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	114
3.3.1. Miniemulsificación .....	114
3.3.2. Síntesis de látex reticulables .....	116
3.3.3. Propiedades de la película y su curado por post-tratamiento a alta temperatura.....	120
3.3.4. Resistencia al disolvente de las películas .....	127
3.3.5. Comportamiento mecánico de las películas .....	130
3.4. CONCLUSIONES.....	132
<b>CAPÍTULO 4 Obtención de Nanopartículas Compuestas Acrílico/Melamina por Polimerización en Miniemulsión con Alto Contenido de Sólidos .....</b>	<b>135</b>
4.1. INTRODUCCIÓN.....	135
4.2. TRABAJO EXPERIMENTAL .....	138
4.2.1. Miniemulsificación .....	138
4.2.2. Polimerización .....	139
4.2.3. Caracterización .....	139
4.2.3.1. Caracterización de la miniemulsión y del látex .....	139
4.2.3.2. Caracterizaciones de las películas .....	141
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	142
4.3.1. Miniemulsificación con alto contenido de sólidos .....	142
4.3.2. Síntesis de látex acrílico/melamina con alto contenido de sólidos mediante polimerización en miniemulsión.....	143
4.3.3. Morfología y microestructura molecular de las partículas de látex.....	150
4.3.4. Caracterización de las películas .....	155

4.3.4.1. Morfología de las películas.....	155
4.3.4.2. Influencia de la microestructura en las propiedades del recubrimiento .....	156
4.3.4.3. Resistencia al disolvente de las películas .....	161
4.3.4.4. Propiedades mecánicas de las películas.....	162
4.4. CONCLUSIONES .....	165
<b>CAPÍTULO 5 Control de la Estructura Molecular y Capacidad de Reticulación de los Látex Acrílico-Melamina con Alto Contenido de Sólidos.....</b>	<b>169</b>
5.1. INTRODUCCION .....	169
5.2. TRABAJO EXPERIMENTAL .....	173
5.2.1. Miniemulsificación y polimerización.....	174
5.2.2. Caracterización.....	175
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	177
5.3.1. Control de la microestructura.....	177
5.3.1.1. Miniemulsificación y cinética de polimerización.....	177
5.3.1.2. Influencia del CTA sobre el peso molecular del nanocompuesto .....	179
5.3.2. Influencia del peso molecular del nanocompuesto sobre sus propiedades y su comparación con la mezcla comercial. ....	182
5.3.2.1. Efecto de la concentración de CTA en la microestructura de las películas. ....	182
5.3.2.2. Efecto de la concentración de CTA sobre las propiedades mecánicas de las películas .....	183
5.3.3. Capacidad de reticulación .....	187
5.3.3.1. Miniemulsificación y cinética de polimerización.....	187



5.3.3.2. Efecto de la variación de la composición en el peso molecular de los látex.....	189
5.3.4. Propiedades de la película antes y después de su post-tratamiento a alta temperatura y su comparación con una película formulada con resinas comerciales a base solvente.....	190
5.3.4.1. Opacidad de películas.....	192
5.3.4.2. Resistencia al disolvente de las películas.....	194
5.3.4.3. Propiedades mecánicas de las películas.....	196
5.3.4.4. Adhesión y resistencia al bloqueo.....	197
5.4. CONCLUSIONES.....	201
<b>CAPÍTULO 6 Estudio del Curado de las Películas Acrílico-Melamina.....</b>	<b>205</b>
6.1. INTRODUCCION.....	205
6.2. TRABAJO EXPERIMENTAL.....	209
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	210
6.3.1. Estudio del proceso de curado mediante DSC y TGA.....	210
6.3.2. Estudio del curado mediante análisis termomecánico dinámico (DMA).....	216
6.3.2.1. Barrido de temperatura.....	216
6.4. CONCLUSIONES.....	221
<b>CAPÍTULO 7 Conclusiones Generales y Sugerencias para Trabajos Futuros.....</b>	<b>225</b>
7.1. CONCLUSIONES GENERALES.....	226
7.2. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.....	231
<b>Lista de referencias.....</b>	<b>235</b>
<b>Nomenclatura.....</b>	<b>259</b>



## Índice de Tablas

	<b>Página</b>
Tabla 1.1: Procesos de obtención de resinas acrílicas mediante polimerización. ....	22
Tabla 1.2: Transiciones vítreas y características de homopolímeros de monómeros empleados en formulaciones acrílicas (Ryntz y Yaneff, 2003). ....	23
Tabla 1.3: Principales usos de resinas melamínicas horneables. ....	37
Tabla 2.1: Descripción de los reactivos empleados durante el trabajo experimental. ....	71
Tabla 2.2: Áreas y asignación de número de H <sup>+</sup> por picos del espectro <sup>1</sup> H RMN para la resina MF1660. ....	76
Tabla 2.3: Composición de grupos reactivos de la resina MF1660 empleada a lo largo de esta Tesis. ....	77
Tabla 2.4: Clasificación de los resultados de las pruebas de adhesión. (ASTM D3359-17)..	101
Tabla 2.5: Escala de resistencia al bloqueo (ASTM D4946-89). ....	103
Tabla 3.1: Síntesis de látex a base de melamina. Efecto de la formulación de monómeros sobre las principales características del producto. ....	115
Tabla 3.2: Disminución del número de partículas por reducción de la concentración de emulsificante. ....	119
Tabla 3.3: MFFT, FIF y Opacidad de películas que contienen melamina. ....	121
Tabla 3.4: Principales características del látex empleado en la caracterización RMN. ....	125
Tabla 3.5: Resistencia a solventes (absorción de agua y MEK) de películas que contienen melamina, formadas a RT y después del curado a 150 °C. ....	128
Tabla 3.6: Influencia de la formulación de las películas de 20 % de contenidos de sólidos sobre el CA. ....	129

Tabla 3.7: Propiedades mecánicas de las películas.....	130
Tabla 4.1: Efecto de la formulación de monómero sobre las principales características de los látex con 50 % de contenido de sólidos. ....	144
Tabla 4.2: Decaimiento promedio del pH durante los primeros 200 días de almacenamiento $(\overline{\Delta pH/\Delta t})$ . Efecto del incremento de la concentración de buffer. ....	147
Tabla 4.3: MFFT y FIF de películas formadas a RT y después del post-tratamiento a 150 °C por 1 h. ....	160
Tabla 4.4: Resistencia a disolventes (absorción de agua y MEK) de películas formadas a RT y después del curado a 150 °C.....	162
Tabla 4.5: Propiedades mecánicas de las películas que contienen melamina.....	163
Tabla 5.1: Nomenclatura de los experimentos y principales concentraciones de CTA, HEMA y MF en la formulación.....	175
Tabla 5.2: Efecto de la concentración de CTA sobre las principales características del látex de 50 % de contenido de sólidos.....	178
Tabla 5.3: Pesos moleculares medios ( $\bar{M}_n$ , $\bar{M}_w$ ) y polidispersidad de las resinas comerciales MF1660, A1321, su mezcla M <sub>15</sub> A <sub>85</sub> y de los látex sintetizados con distintas concentraciones de CTA.....	180
Tabla 5.4: Efecto de la concentración de CTA sobre la fracción insoluble (FIF) y la absorción de solvente (agua y MEK), de las películas sintetizadas y su comparación con la mezcla comercial antes y después del curado.....	183
Tabla 5.5: Efecto del contenido de HEMA y MF, sobre las principales características de las miniemulsiones y de los látex con 50 % de contenido de sólidos. ....	187
Tabla 5.6: Relaciones de reactividad para pares de HEMA, MMA y BA (Greenley, 2003).	189

Tabla 5.7: Efecto de la concentración del monómero HEMA y de la resina MF sobre $M_n$ , $M_w$ y la polidispersidad. ....	190
Tabla 5.8: Efecto del contenido de HEMA y MF sobre MFFT y FIF de las películas. ....	191
Tabla 5.9: Efecto del contenido de HEMA y MF sobre la opacidad de las películas acrílico/melamina. ....	193
Tabla 5.10: Resistencia al disolvente (absorción de agua y MEK) de películas que contienen melamina (base solvente y agua) formadas a RT y después de curado a 150 °C (1 h y 3 h).....	194
Tabla 5.11: Efecto del contenido de HEMA y MF sobre el ángulo de contacto de las películas acrílico/melamina, antes y después del tratamiento térmico.....	195
Tabla 5.12: Adhesión (Norma ASTM D3359 – 17) y resistencia al bloqueo (Norma ASTM D4946-89) de la película a base solvente y de las películas sintetizadas en base acuosa. ....	199
Tabla 6.1: Resumen de los principales resultados del estudio de curado de las películas acrílico/melamina mediante DSC y TGA.....	211
Tabla 6.2: Parámetros de DMA determinados en el proceso de curado de películas acrílico-melamina. ....	219



## Índice de Figuras

	<b>Página</b>
Figura 1.1: Etapas involucradas en el proceso de formación de película (van Tent y te Nijenhuis, 2000).....	10
Figura 1.2: Determinación de MFFT en látex poliméricos. ....	11
Figura 1.3: Típicas curvas de esfuerzo-deformación para materiales poliméricos. ....	15
Figura 1.4: Reacción de metilolación de la melamina.....	28
Figura 1.5: Auto-reticulación de la resina melamina-formaldehído (Merline et al., 2013).....	29
Figura 1.6: Reacción de eterificación de la melamina-formaldehído.....	29
Figura 1.7: Reacciones de entrecruzamiento de las resinas MF. Grupos reactivos de la melamina y grupos alcoxi (a), reacción con grupos hidroxilo (b), carboxilo (c) y epóxido (d). Reacciones de auto-curado (e).....	31
Figura 1.8: Ensayo de DMA de resina MF con una rampa de calentamiento (10 °C/min) (Kim et al., 2006).....	33
Figura 1.9: Parámetros de la técnica dinámica TSA del curado isotérmico a 130 °C de la resina MF con un catalizador (Hagstrand et al., 1999).....	35
Figura 1.10: Esquema del proceso de polimerización en emulsión. ....	40
Figura 1.11: Polimerización en emulsión en presencia de un material preformado, altamente hidrofóbico. ....	42
Figura 1.12: Polimerización en miniemulsión en presencia de un material preformado altamente hidrofóbico. ....	45
Figura 1.13: Esquema del método de preparación de una miniemulsión.....	46

Figura 1.14: Imagen del cabezal de un dispositivo rotor-estator típico. ....	47
Figura 1.15: Esquema del funcionamiento de un homogeneizador de alta presión. ....	48
Figura 1.16: Sonicador ultrasónico. ....	49
Figura 1.17: Esquema del proceso de formación de la miniemulsión por US, y seguimiento del mismo por mediciones de tensión superficial y turbidimetría (Antonietti y Landfester, 2002). ....	50
Figura 1.18: Esquema del efecto “Ostwald ripening” sin (a) y con coestabilizante (b), sobre el tamaño de gotas de la miniemulsión, $\mu\text{M}$ , y la concentración de monómero en las gotas ( $[M]$ ). Las líneas de trazos representan el valor de las variables $\mu\text{M}$ y $[M]$ en las gotas más pequeñas, y las líneas continuas en las gotas de mayor tamaño. ....	52
Figura 1.19: Efecto del contenido de emulsificante sobre el tamaño medio de partículas de látex (a), relación con la tensión superficial (b), y área de partículas cubiertas por emulsificante (c) (Antonietti y Landfester, 2002). ....	55
Figura 1.20: Técnicas de formación de nanocápsulas por polimerización en miniemulsión (Landfester, 2009). ....	62
Figura 1.21: Mezcla física del látex acrílico y MF (a) y película formada: vista superficial (b) y corte (c). ....	68
Figura 2.1: Accesorio DRIFT montado en espectrómetro FT-IR Nicolet 8700 conteniendo resina MF en el portamuestra (ampliación). ....	74
Figura 2.2: Espectro DRIFT de la resina MF (rojo), Interpretación espectral IR del software Omnic 8.0; aminas secundarias (verde), alcoholes primarios (negro) y alcanos (azul). ....	74



Figura 2.3: Espectro $^1\text{H}$ RMN de la Resina INDUMEL MF1660 (rojo) e integración de los picos (verde).....	75
Figura 2.4: Equipamiento de ultrasonido utilizado para la preparación de las miniemulsiones.....	79
Figura 2.5: Fotografías del sistema de polimerización empleado. Sistema de reacción (a), y reactor con sus conexiones (b).....	80
Figura 2.6: Fotografías del “polimerizador de botellas”. Cuerpo completo (a), y vista interior (b).....	80
Figura 2.7: Esquema del principio de detección de un Turbiscan.....	83
Figura 2.8: Curva esquemática de la tensión superficial de una solución de emulsificante en función de su concentración. ....	84
Figura 2.9: Imagen esquemática de la medición de tensión interfacial a través del método del anillo. ....	85
Figura 2.10: Curva de tensión superficial en función de la concentración de emulsificante en solución acuosa de Dowfax 2EP (Ronco, 2015). ....	85
Figura 2.11: Coágulo obtenido durante una polimerización, en el reactor (a), en agitador, sensor de temperatura y tubo toma muestra (b) y el recolectado por filtrado del látex (c). ....	88
Figura 2.12: Proceso de separación de fracción insoluble y soluble de los látex. Primera extracción (a); segunda extracción (b) y obtención de fracción soluble en THF para su caracterización por SEC (c).....	89
Figura 2.13: Configuración de “hardware” del equipo Horus <sup>®</sup> .....	91
Figura 2.14: Cinética de secado de un látex para su aplicación como adhesivo sensible a la presión (PSA) tal como se interpreta en las notas de la	

aplicación del equipo Horus ( <a href="http://www.formulacion.com/microrheology-horus.html">http://www.formulacion.com/microrheology-horus.html</a> ). .....	93
Figura 2.15: Equipo utilizado para la determinación visual de la MFFT. ....	94
Figura 2.16: Esquema del método de determinación del contenido de fracción insoluble en la película por extracción soxhlet. ....	95
Figura 2.17: Representación esquemática del equipo de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) (a), y su funcionamiento en modo fase (b). ....	97
Figura 2.18: Mordaza empleada para sujetar la muestra y realizar el corte para observación de la superficie en AFM. ....	97
Figura 2.19: Imágenes de los ensayos de tracción (a) y dureza (b). ....	100
Figura 2.20: Mango y cuchillas para corte cruzado Neurtek <sup>®</sup> . ....	101
Figura 2.21: Representación esquemática del “tape test”. ....	101
Figura 2.22: Imagen ilustrativa del test de resistencia al bloqueo. ....	103
Figura 2.23: Equipo utilizado para la determinación de los CA. ....	104
Figura 2.24: Imagen ilustrativa del ensayo de resistencia al solvente: agua (a) y MEK (b). ....	105
Figura 2.25: Colocación de la muestra en la celda de transmisión (a) y montaje de la celda, en el espectrómetro FT-IR Nicolet 8700 (b), provista de resistencia interna y dos termopares, para el seguimiento de la reacción de curado a 150 °C. ....	106
Figura 3.1: Señales de “backscattering” en función de la altura del vial, obtenidas a diferentes tiempos (entre 0 y 4 h) y a temperatura ambiente, para las miniemulsiones de los experimentos K.e <sub>6</sub> M.S.H.A (a) y B.e <sub>6</sub> M.S.H.A (b). ....	115

Figura 3.2: Evolución de la conversión de monómeros (a, b) y del diámetro medio de partícula (c, d). .....	116
Figura 3.3: Imágenes TEM obtenidas de los látex K.e <sub>6</sub> M.S.H.A (a), K.e <sub>2</sub> M.S.H (b) y B.e <sub>2</sub> M.S.H (c). .....	117
Figura 3.4: Películas K.e <sub>6</sub> M.S.H.A (a), B.e <sub>6</sub> M.S.H.A (b) y K.e <sub>6</sub> S.H.A (c).....	121
Figura 3.5: Espectros IR por transformada de Fourier de la película de acrílico/melamina K.e <sub>6</sub> M.S.H durante el proceso de curado (a). Banda de vibración de grupos O-H (b) y banda de vibración de estiramiento de grupos alifáticos -CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub> (c).....	124
Figura 3.6: <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C NMR HMBC (región seleccionada) de la película K* formadas a RT (verde) y después de curada 1 h a 150 °C (rojo). Designación de picos de C (números) y de H (letras) del grupo iso-butoxi de la resina MF. ....	125
Figura 3.7: Imágenes de fase de AFM (2.0 μm × 2.0 μm) de la sección transversal de las películas K.e <sub>6</sub> M.S.H.A (a, b) y K.e <sub>2</sub> M.S.H (c, d), antes y después del tratamiento térmico. ....	126
Figura 3.8: Resistencia a solventes agua (a) y MEK (b) de películas que contienen melamina, formadas a RT y después del curado a 150 °C.....	128
Figura 3.9: Curvas de tensión (σ) - deformación (ε) para muestras de películas formadas a RT (en línea continua e indicada como RT), y después de curar a 150 °C durante 60 min (en línea de trazos e indicada como AC). Iniciador KPS (a) y BPO (b).....	131
Figura 4.1: Evolución del diámetro medio de gotas durante el proceso de sonicación de la miniemulsión.....	142

Figura 4.2: Evolución de la conversión de monómeros (a, b) y del diámetro medio de partícula (c, d) durante las polimerizaciones en miniemulsión con 50 % de contenido de sólidos. ....	145
Figura 4.3: Evolución del pH de los látex durante su almacenamiento. ....	146
Figura 4.4: Reacciones de formación de radicales libres para el iniciador KPS.....	147
Figura 4.5: Hidrolisis del HEMA en ácido metacrílico y etilenglicol. ....	148
Figura 4.6: Espectros <sup>1</sup> H RMN: Resina MF (Azul), látex acrílico (Violeta), coágulo (Rojo) y látex K.e <sub>2</sub> b <sub>0.4</sub> M.H (verde). ....	150
Figura 4.7: Micrografía TEM de las partículas del látex K.e <sub>2</sub> b <sub>0.2</sub> M.S.H. ....	151
Figura 4.8: Cromatogramas de SEC corregidos por línea de base y normalizados a partir del valor máximo, correspondientes a las señales DR y UV a las longitudes de onda de 254 y 280 nm para las muestras K.e <sub>3</sub> b <sub>0.4</sub> M.H (a) y K.e <sub>3</sub> b <sub>0.5</sub> M.H.A (b).....	152
Figura 4.9: Mecanismos de generación de ramificaciones cortas (a) y largas (b) y de gel (c) en la polimerización de n-BA (González et al., 2007).....	154
Figura 4.10: Imágenes (2 μm x 2 μm) de topografía (a, c, e, g) y fase (b, d, f, h) obtenidas por AFM de la superficie de las películas K.e <sub>2</sub> b <sub>0.4</sub> M.S.H.A (a, b, c, d) y B.e <sub>2</sub> b <sub>0.4</sub> M.S.H.A (e, f, g, h), formadas a temperatura ambiente (RT) y luego de su tratamiento térmico (AC). ....	157
Figura 4.11: Evaluación de la T <sub>g</sub> mediante DSC de a) K.e <sub>2</sub> b <sub>0.2</sub> M.S.H y b) K.e <sub>3</sub> b <sub>0.4</sub> M.H. ....	158
Figura 4.12: Cinética de secado de la película K.e <sub>2</sub> b <sub>0.2</sub> M.S.H.....	159
Figura 4.13: Curvas de esfuerzo (σ) - deformación (ε) para muestras de películas coalescentes a RT (en línea continua e indicadas como RT), y después	

de curar a 150 °C durante 60 min (en línea de trazos e indicada como AC). Efecto del incremento de la concentración del buffer (a y b); de la eliminación de AA (c y d) y St (e); y del incremento de la concentración del emulsificante (f).....	164
Figura 5.1: Evolución de la conversión de monómeros (a) y del diámetro medio de partícula (b) para polimerizaciones con distintas concentraciones de CTA (tDM).....	179
Figura 5.2: Distribuciones de pesos moleculares de: las resinas comerciales MF1660, A1321 y su mezcla M <sub>15</sub> A <sub>85</sub> (a), los látex formulados con distintas concentraciones de CTA (b) y comparación entre la mezcla comercial y la formulación con 2 % wbm de CTA (c).....	181
Figura 5.3: Efecto de la concentración de CTA sobre las curvas de esfuerzo ( $\sigma$ ) - deformación ( $\epsilon$ ) para muestras de películas coalescidas a RT (en línea continua e indicadas como (RT), y después de curar 3 h (en trazo e indicadas como AC3) y su comparación con la película comercial formada a RT y curada 1 h a 150 °C (AC1). ....	184
Figura 5.4: Influencia de la concentración de CTA en las propiedades mecánicas para las películas coalescidas a RT y curadas 1 h (AC1) y 3 h (AC3) y su comparación con la película comercial M <sub>15</sub> A <sub>85</sub> . UTS (a), elongación a la rotura (b) y dureza (c). ....	186
Figura 5.5: Evolución de la conversión de monómeros (a y c) y del diámetro medio de partícula (b y d) para distintas concentraciones: MF (a y b) y HEMA (c y d).....	188

Figura 5.6: Efecto de la concentración de HEMA y MF sobre las distribuciones de pesos moleculares.....	190
Figura 5.7: Evaluación de la Tg mediante DSC, de la película M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> . .....	192
Figura 5.8: Efecto del contenido de HEMA y MF sobre la apariencia de las películas antes (RT) y después (AC) del tratamiento térmico aplicadas sobre vidrio portaobjeto (espesor 15,3±8,9 μm), M <sub>15</sub> A <sub>85</sub> (a_RT y b_AC); M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> (c_RT y d_AC); M <sub>10</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> (e_RT y f_AC); M <sub>20</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> (g_RT y h_AC); M <sub>15</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> (i_RT y j_AC) y M <sub>15</sub> H <sub>10</sub> C <sub>2</sub> (k_RT y l_AC).....	193
Figura 5.9: Influencia de la concentración de MF (a, c y e) y HEMA (b, d y f) en las propiedades mecánicas de las películas (base solvente y agua), antes del curado (RT) y curadas 1 h (AC1) y 3 h (AC3). UTS (a y b), elongación a la rotura (c y d) y dureza (e y f).....	198
Figura 5.10: Curvas de esfuerzo (σ) - deformación (ε) para muestras de películas coalescentes a RT (en línea continua e indicadas como RT), y después de curar 1 h (AC1) y 3 h (AC3) a 150 °C (en línea de trazo).....	199
Figura 5.11: Resultados del test de resistencia al bloqueo de las películas coalescentes a RT. M <sub>15</sub> A <sub>85</sub> (a), M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> (b), M <sub>10</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> (c), M <sub>20</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> (d), M <sub>15</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> (e), y M <sub>15</sub> H <sub>10</sub> C <sub>2</sub> (f). .....	200
Figura 6.1: Estados y transiciones encontrados durante el curado isotérmico de una resina MF.....	206
Figura 6.2: Reacciones de entrecruzamiento entre la resina melamínica y el polímero acrílico hidroxilado. Grupos reactivos de la melamina y grupo alcoxi, iso-butoxi (a), reacción de entrecruzamiento con los grupos hidroxilo	

(“external crosslinking”) (b) y reacciones de auto-curado (“self-crosslinking”) (c). .....	207
Figura 6.3: Correlación de los termogramas DSC y TGA del látex compuesto acrílico-melamina (K.M <sub>15</sub> H <sub>10</sub> ). .....	212
Figura 6.4: Termogramas TGA de las películas obtenidas con distintas concentraciones de resina MF y monómero HEMA. ....	213
Figura 6.5: Termogramas TGA (a) y DTGA (b) de la resina MF1660 y de las películas obtenidas por formulación de resinas comerciales (M <sub>15</sub> A <sub>85</sub> ) y a partir del látex sintetizado con CTA (K.M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> ). .....	215
Figura 6.6: Reacción reversible de desmetilolación de la melamina, en el rango de temperatura de 140 a 160 °C. ....	215
Figura 6.7: Curvas de E', E'' y tan δ en función de la temperatura, para las películas K.M <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (a); K.M <sub>15</sub> H <sub>6</sub> (b); K.M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> (c); K.M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> S (d); K.M <sub>20</sub> H <sub>8</sub> (e) y K.M <sub>15</sub> H <sub>10</sub> (f). .....	218





## Prólogo

Actualmente, la industria química se enfrenta a grandes desafíos, como son la creciente competencia, la demanda del mercado por productos con mejores prestaciones, y las cada vez más exigentes reglamentaciones medioambientales, resultando la constante innovación el factor determinante para mantener la competitividad y la fortaleza de este sector.

Debido a las crecientes regulaciones a nivel mundial para sustituir los procesos y productos basados en solventes orgánicos por aquellos más amigables con el medioambiente, los sistemas de polimerización en medio disperso acuoso presentan actualmente un gran interés industrial. Su principal ventaja se debe a que el empleo de agua abarata el proceso, reduce la contaminación ambiental y disminuye la toxicidad de los productos obtenidos.

La polimerización en miniemulsión, se encuentra entre los métodos de polimerización en medio disperso acuoso, y representa una alternativa para la síntesis de látex nanoestructurados, permitiendo la incorporación de componentes hidrofóbicos en las partículas de polímero, ya que se evita su difusión a través del agua. El control y/o diseño de estructuras a escala nanométrica, posibilita obtener un material polimérico final donde los compuestos estén distribuidos en nanodominios más pequeños que las propias partículas donde están contenidos (50-500 nm). De esta manera, los materiales nanoestructurados resultantes ofrecen la posibilidad de obtener un amplio rango de propiedades atractivas.

Entre los grandes desafíos que enfrentan el sector académico e industrial de los polímeros, en relación al desarrollo de productos con prestaciones superiores, se

encuentra la mejora de las propiedades térmicas, mecánicas y fisicoquímicas de los materiales poliméricos. En este contexto, los polímeros reticulables ofrecen una excelente alternativa para satisfacer este objetivo porque apuntan a modificar y mejorar las propiedades de polímeros conocidos mediante el agregado de un agente de reticulación. Entre los polímeros reticulables, aquellos con capacidad de formar película son de gran interés tecnológico, como los recubrimientos curables. En ese escenario, los látex reticulables apuntan a mejorar las propiedades de las películas termoplásticas obtenidas por coalescencia, que carecen de resistencia mecánica y a agentes químicos. Entre los agentes de reticulación, las resinas melamina-formaldehído (MF) son ampliamente utilizadas en aplicaciones industriales para recubrimientos transparentes (“*clear-coats*”), en combinación con polímeros con funcionalidad hidroxílica, carboxílica y amina.

La polimerización en miniemulsión puede permitir la incorporación directa de una resina MF en partículas de polímero acrílico con funcionalidad hidroxílica y/o carboxílica, para la producción de látex nanoestructurados reticulables, y con las ventajas medioambientales que presentan las polimerizaciones en medio disperso acuoso, pudiéndose trabajar a altas conversiones, sin dificultades de agitación y transferencia de calor, aún con alto contenido de sólidos. Por lo tanto, el objetivo general del trabajo de investigación de esta Tesis involucra la síntesis de nanopartículas acrílico/melamina dispersas en agua con microestructura y nanomorfología controladas, de bajo impacto ambiental y capacidad de reticulación controlada, para su potencial aplicación en recubrimientos curables. Para esto, se abordan problemas ligados a la síntesis de los látex, y al proceso de formación de las películas y a su desempeño. Se considera: i) la polimerización en miniemulsión mediante el empleo de diferentes

sistemas de iniciación y el estudio de su influencia sobre la cinética del proceso y la nucleación de partículas; ii) la síntesis de látex acrílico/melamina con altos contenidos de sólidos, para que el proceso resulte de interés industrial; iii) la influencia de la microestructura molecular de las partículas dada por el peso molecular del polímero acrílico y por la concentración de los componentes activos en la reticulación (monómeros acrílicos funcionales y resina melamínica), sobre el desempeño de las películas en cuanto a sus propiedades de uso final como recubrimiento reticulable; iv) el estudio del proceso de formación de película y de curado mediante técnicas espectroscópicas y térmicas; y v) el análisis de propiedades sensibles de las películas (desempeño mecánico, resistencia a solventes), que permitan valorar su aplicación potencial como recubrimiento curable de base acuosa.



# CAPÍTULO 1

## Consideraciones Generales

### 1.1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, las cada vez más exigentes reglamentaciones medioambientales y la demanda del mercado, conlleva a la industria química a nivel mundial a la constante innovación, factor determinante para mantener la competitividad y la fortaleza de este sector. Para ello, la innovación es la clave que permite incrementar la eficiencia de producción, la capacidad para usar los recursos disponibles y el valor agregado de productos y servicios. Las industrias químicas productoras de materiales poliméricos tales como recubrimientos, adhesivos, plásticos y cauchos, no escapan de esta realidad. Por ejemplo las altas exigencias medioambientales y del mercado impulsan el reemplazo de los actuales productos en base a solventes orgánicos, como barnices y pinturas, por productos menos nocivos y contaminantes como los látex en base acuosa. Hay también una creciente necesidad por desarrollar materiales con propiedades finales y de aplicación mejoradas, para reemplazar a los productos actuales y/o cubrir nuevas aplicaciones. En esta línea, se está realizando un gran esfuerzo para producir materiales poliméricos híbridos diseñados a nivel nanométrico, de manera de combinar positivamente las propiedades de los materiales involucrados y así conseguir características que no se pueden alcanzar con un homomaterial. Desafortunadamente, se ha observado que la simple mezcla física de los materiales poliméricos involucrados normalmente no permite conseguir una distribución física adecuada y estable de los mismos, y en la mayoría de los casos dichas mezclas no son compatibles. Para conseguir un “composite” estable que presente un buen balance entre las propiedades de los polímeros involucrados, es necesaria su distribución a

escala nanométrica y favorecer la unión química entre ellos, resultando determinante la etapa de síntesis del material compuesto.

La producción de materiales poliméricos dispersos en agua tiene gran interés industrial. Así por ejemplo, se producen cauchos sintéticos, plásticos, pinturas, adhesivos, aditivos para papel, textiles, tratamiento de cuero y materiales de construcción, y modificadores de impacto. Los mismos se pueden obtener a través de procesos en emulsión convencional, pero pueden sintetizarse también por procesos en miniemulsión, en microemulsión, y en dispersión. Estas técnicas permiten obtener productos de alto peso molecular, a velocidades de reacción elevadas, y con un adecuado control de la temperatura de reacción. Además, el empleo de agua abarata el proceso, y reduce la contaminación ambiental y la toxicidad del producto. Por ello, si se eligen adecuadamente las condiciones y la receta de reacción, el tipo de reactor y las estrategias de operación y control, es posible obtener una gran variedad de polímeros, desde aquellos de bajo valor agregado (o “commodities”) hasta las especialidades de alto valor agregado.

## **1.2. CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE RECUBRIMIENTOS**

### **1.2.1. Definiciones y características**

Muchas veces la palabra recubrimiento es utilizada como sinónimo de pintura. Sin embargo, cuando hacemos distinción entre ambos términos, inferimos que las funciones de las pinturas son principalmente estéticas y decorativas, mientras que los recubrimientos tienen propósitos más específicos como pueden ser: la prevención de la corrosión, ya sea de forma activa por inclusión de aditivos anticorrosivos, o pasiva al proporcionar una barrera adhesiva e impermeable; resistencia al deslizamiento; resistencia al impacto y a la abrasión; resistencia a la contaminación; o propiedades higiénicas, tales como resistencia bacteriana, fúngica o al

ensuciamiento (Giudice y Pereyra, 2009). Asimismo, tienen la capacidad de mejorar la conductividad eléctrica, aumentar la resistencia eléctrica, preparar una superficie para un procesamiento posterior y reconstruir las superficies gastadas o erosionadas durante el uso.

Los recubrimientos, desde un punto de vista técnico-económico, constituyen los materiales más adecuados para la protección contra influencias mecánicas, químicas y atmosféricas, de los materiales empleados en la construcción y en la industria. Un recubrimiento líquido, considerado desde un punto de vista fisicoquímico, es un sistema disperso. Está constituido generalmente por sólidos finamente particulados y dispersos en un medio fluido denominado vehículo. Este último está basado en una sustancia filmógena o aglutinante, también llamada formadora de película o ligante, dispuesta en un solvente (o mezcla solvente) al cual se le incorporan aditivos y eventualmente plastificantes.

En el caso de recubrimientos a base de solvente orgánico, el vehículo es una solución líquida (dispersión molecular del material polimérico) que rodea las partículas del pigmento disperso en el recubrimiento. Durante el secado, el solvente orgánico se evapora a la atmósfera, el sistema se hace más viscoso y el ligante fluye alrededor de las partículas durante casi toda esta etapa, observándose una significativa contracción volumétrica de la película. La necesidad de reducir la contaminación del aire, por emisión de vapores orgánicos, mientras se mantiene y, preferiblemente, se mejora el rendimiento del recubrimiento, requiere de nuevas formulaciones (Wicks Jr et al., 2007). Las regulaciones cada vez más estrictas y la mayor conciencia de la sociedad en lo que respecta al control de la emisión de solventes volátiles, han inducido la investigación y desarrollo de recubrimientos a base acuosa y en polvo.

En los recubrimientos de base acuosa se emplean látex como materiales formadores de película. Los látex no son soluciones de un ligante en un solvente sino dispersiones concentradas de partículas discretas de un material polimérico (de baja temperatura de

transición vítrea ( $T_g$ ) en agua. Los recubrimientos en base agua, en especial los látex acrílicos, presentan algunas ventajas sobre los recubrimientos en base a solventes orgánicos. En primer lugar, los elementos utilizados en la aplicación, como pinceles, rociadores, rodillos y bandejas, se pueden limpiar simplemente con agua y detergente. Otras ventajas de estas pinturas involucran su mayor adhesión y respirabilidad, retención del color, flexibilidad y opacidad (cobertura).

La formación de la película en un recubrimiento puede ocurrir físicamente o químicamente. La formación física de película se conoce como secado, asociada con la evaporación de disolventes orgánicos o agua; y esto sólo es posible si los componentes del recubrimiento que quedan sobre el sustrato son sólidos y no pegajosos. La formación química de película es necesaria si los componentes del recubrimiento son líquidos, pegajosos o pastosos; la conversión a una película no pegajosa sólida tiene lugar por reacción química entre los componentes. Los componentes reactivos pueden ser constituyentes del revestimiento, y la reacción puede iniciarse por energía (calor o radiación) después de la aplicación del recubrimiento. También es posible añadir un agente de reacción (reticulante) mientras se aplica el recubrimiento. Un caso especial de formación química de película es la oxidación de uno o varios componentes del revestimiento mediante el oxígeno atmosférico (secado al aire). La formación de película física y química, se combina a menudo por ejemplo, en revestimientos horneables que contienen disolventes, donde la primera etapa es la evaporación del disolvente, después de lo cual la película se cura por acción del calor (Stoye y Freitag, 1998). Finalizado el proceso de secado/curado se puede lograr una película que otorgue protección al sustrato y que además mejore su aspecto estético.

En resumen y en función de las diferentes definiciones, surge que los componentes fundamentales de un recubrimiento son el material formador de película (también llamado



aglutinante o ligante), los pigmentos, los aditivos y el vehículo, eventualmente la mezcla solvente (disolvente y diluyente) o el medio de dispersión.

La formulación de un recubrimiento eficiente requiere conocer las propiedades intrínsecas de los diferentes componentes involucrados y además establecer las reacciones o interacciones que tienen lugar entre los mismos, tanto durante la elaboración y almacenamiento del producto, como en la aplicación sobre una superficie. El componente más importante de una formulación de recubrimiento es el aglutinante. Los aglutinantes determinan esencialmente el método de aplicación, el comportamiento de secado y endurecimiento, la adhesión al sustrato, las propiedades mecánicas, la resistencia química y la resistencia a los agentes atmosféricos (Stoye y Freitag, 1998).

### **1.2.2. Formación de película**

El proceso de formación de película, es un punto importante en la tecnología de recubrimientos de base acuosa. Debido a que esta Tesis involucra la producción de nanopartículas acrílico-melamina dispersas en agua para su aplicación en recubrimientos, centraremos nuestra discusión en los procesos de formación de películas a partir de látex.

El proceso de formación de película a partir de látex acrílicos se puede dividir en seis etapas (Figura 1.1). Las cuatro primeras describen el proceso de floculación y coalescencia y las dos últimas involucran la auto-adhesión (van Tent y te Nijenhuis, 2000). Dichas etapas se describen a continuación. (I) Evaporación del agua del látex, la cual provoca una disminución uniforme de la distancia entre partículas; (II) Percolación de agua entre las partículas floculadas cerca de la interfase aire/látex y eventual evaporación del agua en la superficie aire/látex; (III) Empaquetamiento denso de las partículas; (IV) Evaporación del agua de los intersticios que están presentes entre las partículas inmóviles densamente empaquetadas; lo que hace que las partículas se deformen en una estructura poliédrica, debido a las fuerzas interfaciales;

(V) Difusión de agua a través de la película cerrada de polímero y auto-adhesión de las partículas de polímero, que pierden su identidad; y (VI) Formación de película polimérica homogénea que describe la etapa de auto-adhesión. Las primeras cuatro etapas del proceso de formación de película tienen lugar en 5 a 10 min, mientras que las dos últimas requieren de mucho más tiempo, habiéndose reportado períodos de varios días e incluso meses. (Redknapp, 1966; Rios-Guerrero, 1990; van Tent y te Nijenhuis, 1992).

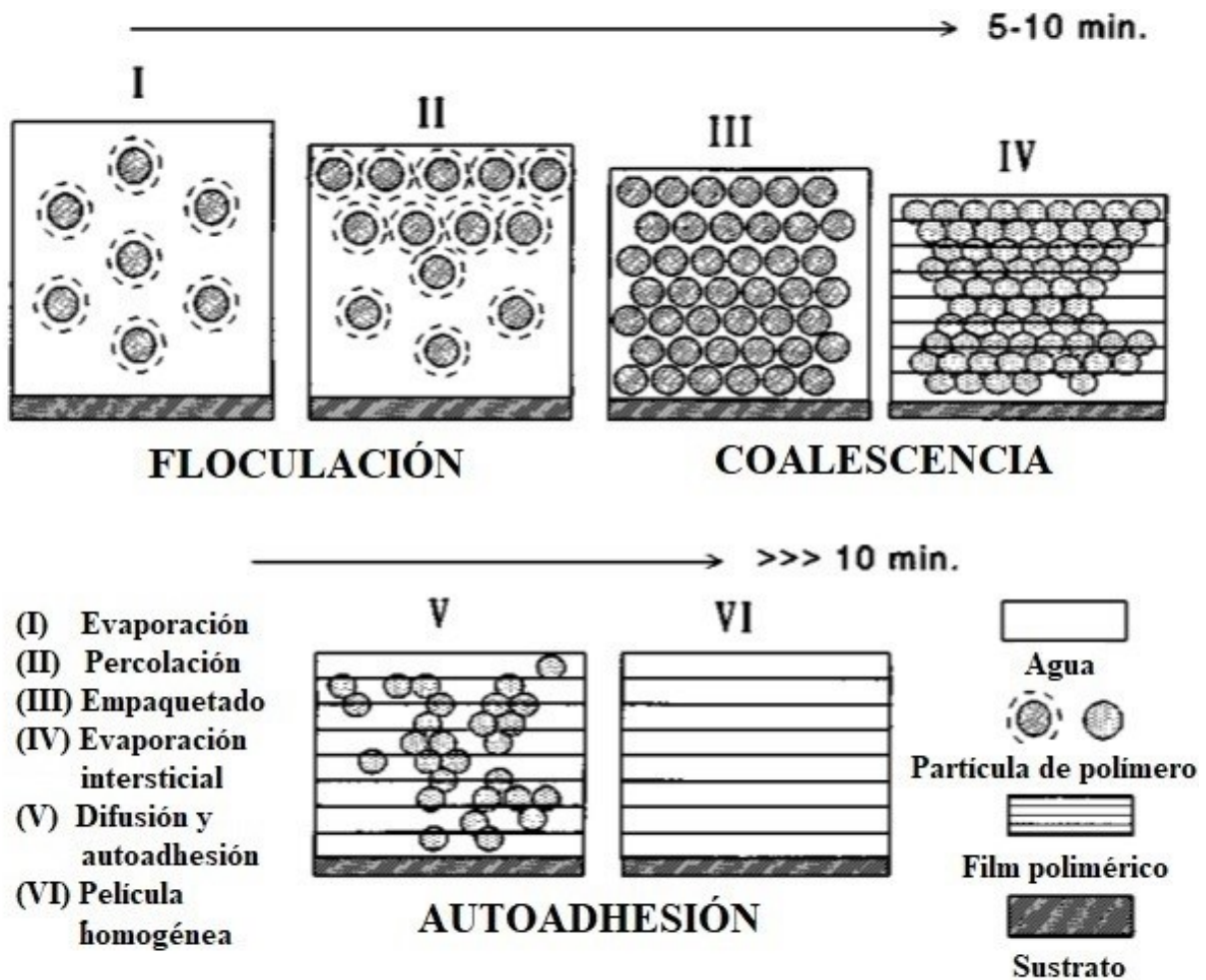


Figura 1.1: Etapas involucradas en el proceso de formación de película (van Tent y te Nijenhuis, 2000).

La formación de película surge de la coalescencia (es decir de la compactación, deformación, cohesión e interdifusión de las cadenas poliméricas) de las partículas individuales de látex, las cuales normalmente se encuentran estabilizadas por fuerzas electrostáticas y/o estéricas que otorgan los grupos polares de las cadenas poliméricas o del surfactante adsorbido

sobre la partícula (Keddie, 1997). Estas fuerzas, y otras que se oponen a la deformación de las partículas, pueden ser superadas durante la evaporación de la fase acuosa.

Cuando el agua se evapora de una dispersión de partículas, se forma una película transparente, si se trabaja a temperaturas superiores a la temperatura mínima de formación de película (MFFT), donde las partículas de látex se deforman en una estructura poliédrica. A temperaturas más bajas, las partículas de látex no se deforman y los intersticios restantes se llenan eventualmente con aire, la película adquiere un aspecto opaco, agrietado o polvoriento. La Figura 1.2 muestra claramente la transición de opaco a transparente, de una película formada a partir de un látex polimérico, en donde la temperatura a la cual se observa el cambio es considerada como la MFFT. Dicha característica es una medida de la deformabilidad de las partículas durante la etapa de secado, y está directamente relacionada con la  $T_g$  del material polimérico, su módulo elástico (resistencia a la deformación de las partículas), la presencia de plastificantes, y en menor medida con su viscosidad.

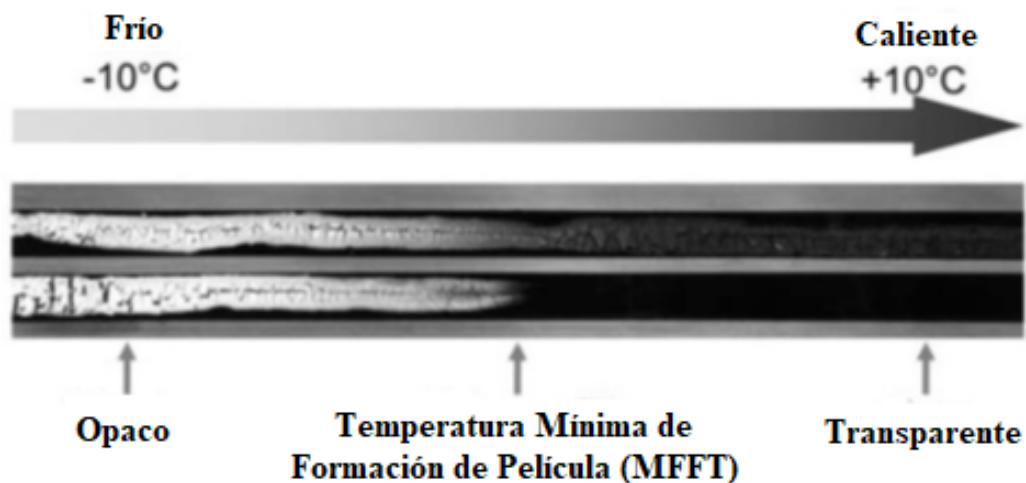


Figura 1.2: Determinación de MFFT en látex poliméricos.

Cuando el agua se evapora de la dispersión, las partículas de polímero se concentran y se acercan a distancias muy pequeñas entre unas y otras. Cuando las fuerzas que acompañan el secado exceden el módulo elástico de las partículas, éstas se deforman produciendo una película

libre de huecos que todavía es débil mecánicamente. Para conseguir la coalescencia completa, las fuerzas capilares tienen que ser más grandes que las fuerzas de la resistencia contra la deformación de la partícula. Si las partículas se han deformado completamente, la energía cohesiva impide que se separen de nuevo, porque las fuerzas cohesivas compensan al menos las fuerzas internas acumuladas durante el tiempo del proceso de coalescencia. La fuerza cohesiva resultante es una función del área de contacto, la relajación de la tensión y la energía de interacción de las superficies (van Tent y te Nijenhuis, 2000). En la etapa final de formación de película, se produce la difusión del polímero a través del límite entre partículas proporcionando los entrecruzamientos que le confieren resistencia mecánica.

Estas etapas no siempre están bien definidas y a menudo, algunas de sus características difieren según el sistema coloidal considerado. Por ejemplo, todas las partículas de látex tienen grupos polares o iónicos en su superficie que proporcionan estabilidad coloidal. En algunos sistemas, ésta capa polar tiene el espesor suficiente como para formar una membrana continua en la película recién formada (Chevalier et al., 1992). La ruptura de la membrana se convierte en un paso importante para lograr que los núcleos de partículas entren en contacto íntimo y pueda ocurrir la interdifusión (Joanicot et al., 1993).

#### 1.2.2.1. Proceso de secado/curado

La etapa de formación de la película sólida, adherente, elástica y de buena resistencia de algunos recubrimientos involucra, además de la coalescencia de las partículas, reacciones químicas de diferente complejidad con elementos del medio ambiente o con agentes que se incorporan a la formulación.

En resumen, el curado se define como el conjunto de cambios físicos y químicos que transforman el material de su estado termoplástico original (líquido o sólido, soluble y de peso molecular finito) a una condición final termoestable (sólido, insoluble, infusible y de peso

molecular infinito). Los recubrimientos que completan la formación de película a través de reacciones químicas (mecanismo combinado de secado/curado) se los denomina recubrimientos convertibles.

El curado de los recubrimientos no convencionales, dependiendo de la naturaleza de los diferentes grupos funcionales de la base y del convertidor, puede llevarse a cabo a temperatura ambiente (productos de 2 componentes) o por acción del calor (1 componente). Otros métodos de curado incluyen radiación infrarroja, UV o de electrones.

Los recubrimientos no convencionales (epoxi, poliuretanos, etc.) generalmente se formulan en doble envase: uno de ellos contiene el vehículo de la pintura con los pigmentos dispersados (base) y el restante el agente de curado para la copolimerización y reticulación (convertidor). La base y el convertidor se deben mezclar en forma previa a su aplicación, en la relación cuantitativa indicada por el formulador.

La forma de conversión en recubrimientos convencionales involucra la fijación del oxígeno del aire a los dobles y triples enlaces (carácter no saturado) del material formador de película (aceites y resinas alquídicas). Esta polimerización auto-oxidativa genera estructuras lineales y particularmente cíclicas que otorgan excelentes propiedades a la película seca. La polimerización auto-oxidativa se cataliza con la incorporación de agentes secantes (naftenatos de cobalto, manganeso, etc.). La reacción no es rápida y un curado completo podría demorar días.

Finalizado el proceso de secado/curado se puede lograr una película brillante, semibrillante o mate con el fin de proteger y mejorar además el aspecto general del sustrato.

### **1.2.3. Propiedades mecánicas**

El comportamiento mecánico de un recubrimiento describe la respuesta del material al estrés y tensiones a las cuales es sometido durante su aplicación. La falta de resistencia a algún

tipo de esfuerzo físico o mecánico, siempre debe considerarse como un parámetro de desempeño limitante, ya que dichas carencias conducen a la formación de grietas y subsiguiente fallo del recubrimiento.

Los requisitos de desempeño físico y mecánico de los recubrimientos pueden variar enormemente con las diferentes aplicaciones de uso final. Por ejemplo, pareciera que un recubrimiento destinado a la decoración y protección exterior tiene pocas exigencias mecánicas. Sin embargo, sustratos como hormigón o madera, son dimensionalmente inestables, se expanden y contraen ante cambios de temperatura y, aún más importante, con la entrada y salida de humedad.

Dentro de los ensayos tradicionales para determinar el desempeño mecánico de un recubrimiento, particularmente las curvas esfuerzo-deformación, la dureza y la fuerza adhesiva al sustrato, son parámetros muy importantes.

#### 1.2.3.1. Ensayo tensión-deformación

Este ensayo mide la resistencia del material a una fuerza uniaxial estática o gradualmente aplicada ( $F$ ). Para un material dado, los resultados de un solo ensayo son aplicables a todo tamaño y formas de muestras, si se convierte la fuerza en esfuerzo y la extensión en deformación. Así, el esfuerzo y la deformación ingenieriles se definen de acuerdo a las siguientes ecuaciones,

$$\text{Esfuerzo ingenieril} = \sigma = \frac{F}{A_0} \quad 1.1$$

$$\text{Deformación ingenieril} = \varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad 1.2$$

donde  $A_0$  es el área original de la sección transversal de la probeta antes de iniciar el ensayo,  $l_0$  la longitud inicial del espécimen y  $l$  la longitud del espécimen después de haber sido aplicada la fuerza  $F$ .

Los materiales poliméricos, y por lo tanto los recubrimientos, exhiben una amplia gama de comportamientos de tensión-deformación (Figura 1.3), que va desde duro y quebradizo (A), pasando por dúctil y tenaz (B), hasta blando y elastomérico (C).

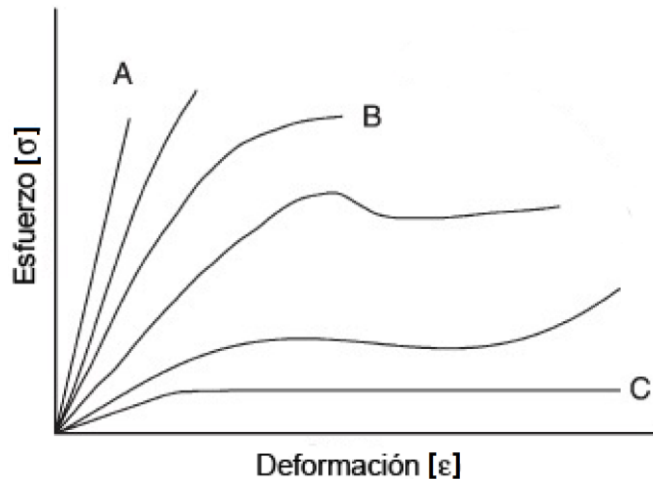


Figura 1.3: Típicas curvas de esfuerzo-deformación para materiales poliméricos.

Las propiedades mecánicas de importancia en tecnología de recubrimientos, que pueden obtenerse a partir de las curvas tensión-deformación, son las siguientes:

- Módulo de elasticidad: En la primera parte del ensayo el material se deforma elásticamente. Esto es, si se elimina la carga sobre la muestra, volverá a su longitud inicial. En general, los materiales muestran una relación lineal entre el esfuerzo y la deformación en la zona elástica lineal, la cual se describe mediante la ley de Hooke:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad 1.3$$

donde  $E$  es el módulo elástico o módulo de Young, que es una medida de la rigidez del recubrimiento.

- Resistencia tensil: Es la máxima tensión alcanzada en la curva esfuerzo-deformación y de acuerdo a ella podemos definir a un material cómo fuerte o débil.
- Elongación a la rotura: Es la máxima elongación alcanzada durante el ensayo, determinada por la falla de la probeta. Es una medida de la ductilidad del recubrimiento.

- Tenacidad: Es la energía total que absorbe el material durante el ensayo y viene representada por el área bajo la curva tensión-deformación. Una forma de entender la tenacidad cualitativamente, es considerando que las grietas internas de los materiales se propagan más rápido mientras menos tenaz sea el material. Cuando un material es blando, se deforma con facilidad y la porción del material que rodea la grieta también se deforma consumiendo energía, lo que retarda la propagación de la grieta y aumenta su tenacidad. En el caso de los materiales duros, esta deformación no se produce, por lo que las grietas disponen de mucha más energía para propagarse, lo que hace que presente una menor tenacidad. No obstante, esto no implica que exista una relación inversa entre dureza y tenacidad, ya que la propagación de grietas depende de otros factores, como el tipo de proceso de deformación o las dimensiones de la grieta inicial.

#### 1.2.3.2. Ensayos de Dureza

La dureza de un recubrimiento puede definirse como su resistencia al rayado o a la penetración. Una de las técnicas históricamente utilizadas para determinar la dureza en recubrimientos es a través de un durómetro de lápiz. En este caso, la dureza es expresada como el “grado del lápiz” que marca el recubrimiento o bien causa un profundo arañazo sobre su superficie. Esta prueba puede ser algo subjetiva y depende del operador.

Estos problemas pueden superarse mediante el uso de la técnica clásica de medición de la penetración de un indentador bajo una carga dada (utilizado a lo largo de la presente Tesis). Se debe tener cuidado al utilizar este método para películas delgadas sobre sustratos rígidos, ya que cuando la profundidad de penetración se vuelve comparable con el espesor de la película, el sustrato influye en el resultado, haciendo al recubrimiento aparentemente más duro. Este inconveniente podría ser superado colocando varias películas unas sobre otras, de modo de obtener el espesor deseado. Particularmente, en los ensayos de dureza realizados en esta Tesis,



se utilizó un indentador cilíndrico de punta plana y se determinó la carga máxima para producir una penetración de 1 mm, la cual fue tomada como una medida de dureza. En la Sección 2.3.5.4 del Capítulo 2 de esta Tesis, se presenta una descripción detallada de dicha técnica.

El durómetro al péndulo (Persoz y König) también se usa ampliamente en la industria de recubrimientos. Este método consiste en un péndulo con oscilación libre sobre dos bolas colocadas sobre la muestra de recubrimiento. Entonces, el principio de este método se basa en que la oscilación del mismo disminuye más rápido si la superficie del recubrimiento es más blanda y más lentamente si es más dura. Por lo tanto estos equipos determinan el número de oscilaciones realizadas por el péndulo sobre la superficie del recubrimiento entre dos ángulos definidos por las normas (12° para Persoz y 6° para König).

#### 1.2.3.3. Adhesión al sustrato.

La fuerza de adhesión sobre un sustrato es una de las principales características funcionales de los recubrimientos. La adhesión hace referencia a las fuerzas interfaciales que se producen entre el recubrimiento y la superficie del adherente. La adherencia se basa en dos tipos de fuerzas, enlaces de Van der Waals y uniones químicas. Las primeras son la base de la adherencia y actúan entre el recubrimiento y el sustrato, mientras que las segundas se desarrollan cuando el sustrato tiene grupos químicos que reaccionan con el recubrimiento y producen una alta adhesión. La adhesión resulta sensiblemente menor en condiciones húmedas ya que el agua o vapor de agua en la interfase, por su característica fuertemente polar y reducido tamaño, compite con el material polimérico. La adherencia de materiales poliméricos puede mejorarse por la adición de un pequeño porcentaje de un ácido orgánico. Así por ejemplo, las resinas epoxi contienen ácidos orgánicos en el polímero curado que le confieren una alta adherencia sin la necesidad de utilizar aditivos potenciadores de la adhesión.

Para lograr la correcta adherencia del recubrimiento al sustrato, es necesario que los materiales queden en contacto íntimo, es decir, el sustrato, debe ser mojado por el recubrimiento. Se dice que un líquido moja a un sólido cuando el ángulo de contacto que forma una gota de adhesivo sobre el sólido es menor de 90 °. Por el contrario, un líquido no moja al sólido cuando el ángulo es mayor de 90 °. El mojado es pobre sobre materiales de baja energía superficial (menor de 30 mJ/m<sup>2</sup>, Apolares), mientras que se produce una alta mojabilidad sobre materiales de alta energía superficial (entre 60 y 300 mJ/m<sup>2</sup>, Polares). La mojabilidad es aceptable sobre sustratos de energía superficial media (Martínez, 2000). Por lo tanto se debe asegurar un adecuado ángulo de contacto entre ambos materiales de manera de cubrir la textura microscópica que presenta la superficie del adherente.

Todos los ensayos de adhesión se basan en diferentes métodos de separación de un recubrimiento a partir de su sustrato, mediante la aplicación de una carga particular. Uno de los ensayos más utilizados para determinar la adherencia en recubrimientos, es el denominado “tape test”, técnica utilizada en esta Tesis (Sección 2.3.5.5). Pueden resumirse 3 modos de fallo entre el recubrimiento y el sustrato: 1) adhesivo, cuando el fallo es en la unión de las interfases entre el sustrato y el recubrimiento; 2) cohesivo, cuando la fractura es en el recubrimiento, rompiéndose las fuerzas de cohesión del mismo; y 3) del sustrato, cuando la rotura se produce en el sustrato antes que en la unión adhesiva.

#### 1.2.3.4. Resistencia al bloqueo

Con frecuencia en muchas aplicaciones las películas del recubrimiento, luego del secado sobre un sustrato, entran en contacto entre sí como por ejemplo durante el cierre de puertas y ventanas, el estibado de piezas durante su producción, etc. La resistencia al bloqueo es la capacidad que presenta un recubrimiento para evitar la adherencia entre dos superficies distintas en las que fue aplicado; y es uno de los requisitos clave para el adecuado desempeño

de los "films". Un recubrimiento con buena resistencia al bloqueo conservará la integridad de la película luego de cesar el contacto entre las superficies. Pobres propiedades de anti-bloqueo causan que las dos películas en contacto se adhieran, provocando la rotura o desprendimiento de sus capas. El comportamiento de bloqueo de un recubrimiento depende de su dureza, la presión, la temperatura, la humedad y la duración del contacto entre las superficies. El método de ensayo más utilizado para determinar la resistencia al bloqueo de recubrimientos es el establecido por la norma ASTM D 4946-89, que será descrito en la Sección 2.3.5.7 del Capítulo 2 de esta Tesis.

#### **1.2.4. Resistencia química**

Algunas de las aplicaciones más exigentes desde el punto de vista tecnológico para los recubrimientos, es la protección del sustrato contra el ataque químico.

En general, podemos separar la función de resistencia química de un recubrimiento en dos grandes categorías. En la primera, la resistencia química no es la principal función del recubrimiento; sin embargo durante su servicio está expuesto ocasionalmente a alguna forma de estrés químico. Por ejemplo, los recubrimientos para lavarropas, si bien su principal función puede ser estética, necesitan resistir el agua y soluciones de jabón caliente. Las pinturas para automóviles también tienen que hacer frente a soluciones jabonosas, pero además requieren resistencia a los hidrocarburos y fluidos hidráulicos (como combustibles y lubricantes). En la segunda categoría, la función primaria del recubrimiento es proporcionar al sustrato protección contra la corrosión durante una exposición de largo plazo en un entorno químicamente agresivo. El ejemplo más común es la protección del acero del simple ataque atmosférico o contra el agua salada.

En cualquiera de los casos, la exposición a un ambiente químico no debe causar la pérdida de adhesión o disolución del recubrimiento, ni volverlo mecánicamente débil

permitiendo la absorción de fluidos. Cuando se espera que la exposición química sea prolongada, se debe tener cuidado en la selección de la naturaleza del recubrimiento para evitar la posibilidad de una reacción o ataque químico directo. Por ejemplo, los termoplásticos amorfos serán generalmente solubles en disolventes orgánicos. Por esta razón los recubrimientos termoestables o reticulados son ampliamente utilizados donde se requiere resistencia a un amplio espectro de productos químicos.

En ausencia de un ataque químico directo o reacciones específicas, los recubrimientos reticulados serán insolubles en todos los disolventes. Sin embargo, ellos pueden ser hinchados por estos solventes, lo que conduce al reblandecimiento y debilitamiento del recubrimiento. El grado de hinchamiento de un polímero reticulado depende de un número de factores de los cuales los dos más importantes son la densidad de reticulación y el nivel de interacción termodinámico entre el polímero y el disolvente.

Como consecuencia del hinchamiento del recubrimiento, se ejerce un esfuerzo de compresión sobre la interfaz adhesiva entre el recubrimiento y su sustrato, a través de deformaciones de dilatación. La interrupción de la interfaz también puede ocurrir si la interacción solvente-sustrato es favorecida sobre la del polímero-sustrato. La absorción de solventes también bajará la  $T_g$  de un recubrimiento y, en este estado ablandado e hinchado, se verá afectada su resistencia mecánica.

### **1.3. RECUBRIMIENTOS DE POLÍMEROS ACRÍLICOS**

Desde su introducción hace décadas, los polímeros acrílicos han ganado una fuerte presencia en los recubrimientos y las industrias relacionadas, como resultado de su flexibilidad y adhesión mejoradas, en comparación con los látex de poliacetato de vinilo, los compuestos fenólicos y los látex de estireno-butadieno, combinados con su costo moderado. Además, su durabilidad, significativamente mejorada al aire libre, incluyendo resistencia a la degradación

ultravioleta, ha establecido su uso en varias aplicaciones (Lombardi y Gasper, 2001). Particularmente, desempeñan papeles importantes como aglutinantes (resinas acrílicas), resinas de dispersión y espesadores poliméricos en la industria de recubrimientos. Desde que las resinas acrílicas se lanzaron al mercado de recubrimientos, se han distinguido por cumplir con diversos requisitos de calidad y reemplazar otras resinas. Las resinas acrílicas se utilizan en sistemas de recubrimientos ecológicos, por ejemplo (Poth et al., 2011).

### **1.3.1. Resinas acrílicas**

Se elaboran por reacciones de adición de diferentes monómeros, tales como ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico con alcoholes diversos. En la Tabla 1.1 se resumen los métodos de obtención de las resinas acrílicas.

Es normalmente difícil formular resinas acrílicas en revestimientos que requieren un alto grado de flexibilidad y resistencia al impacto, y que aún conserven otras propiedades aceptables para un uso adecuado. La falta de flexibilidad de las resinas acrílicas se debe al limitado grado de movimiento de los segmentos de la cadena polimérica. Los copolímeros acrílicos tienen grupos voluminosos unidos al esqueleto de la cadena principal en átomos de carbono alternos. La Tabla 1.2 muestra unidades comunes de un copolímero acrílico. El grado en que un copolímero acrílico es duro, blando, flexible o rígido es una función aditiva de los comonómeros que constituyen el polímero. Estas características se rigen en gran medida por dos propiedades básicas: la  $T_g$  y la densidad de reticulación (en un sistema termoendurecible). La  $T_g$  está gobernada por el volumen libre y por los efectos plastificantes de las cadenas laterales, como así también, por las interacciones de uniones polares y de hidrógeno que pueden surgir de la naturaleza polar de los grupos en dichas cadenas. La  $T_g$  de un copolímero acrílico (y otros) es una función aditiva de los comonómeros.

Tabla 1.1: Procesos de obtención de resinas acrílicas mediante polimerización.

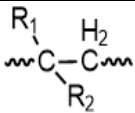
Pol.	Solvente e iniciador	Características
Masa	Ausencia de disolventes distintos de los monómeros. Iniciador soluble en fase orgánica.	Aumento de viscosidad después de aproximadamente un 30 % de conversión. Efecto gel con control difusivo de la terminación, que genera fracciones de alto peso molecular y alta polidispersidad.
Solución	Adición de un disolvente. Iniciador soluble en fase orgánica.	Mayor control de la viscosidad a altas conversiones. Se pueden utilizar disolventes / agentes de transferencia de cadena para obtener pesos moleculares menores de 100.000.
Suspensión	Uso de un agente dispersante para estabilizar gotas de monómeros en una fase continua. Iniciador soluble en fase orgánica.	En cada gota ocurre una polimerización como si ocurriera en masa; mientras que la fase acuosa continua actúa como medio disipador de calor, evitando a su vez el aumento de la viscosidad.
Emulsión	Los monómeros se emulsionan usando un tensioactivo y se suspenden en una fase continua. Iniciador soluble en fase acuosa.	La polimerización se inicia en la fase acuosa. Los radicales en crecimiento ingresan a las micelas que contienen monómeros y continúan polimerizando. Dichas micelas se transforman en partículas en crecimiento, reponiéndose el monómero consumido por difusión desde las gotas de monómero (Sección 1.4).

La Tabla 1.2 ilustra también las contribuciones de  $T_g$  de monómeros acrílicos comunes y algunas de las propiedades que cada monómero aporta a un copolímero acrílico, tomando como referencia las características del Metacrilato de butilo.

Cuando se utilizan dos o más monómeros acrílicos, la  $T_g$  del copolímero resultante suele predecirse mediante la Ecuación de Fox (1952), válida para los denominados sistemas no isomorfos. Esta ecuación utiliza la  $T_g$  de los homopolímeros,  $T_{g_i}$ , de cada uno de los comonómeros intervinientes y sus fracciones másicas  $w_i$  para el cálculo de la  $T_g$  del material resultante (Ecuación 1.4).

$$\frac{1}{Tg_{polimero}} \approx \sum_{i=0}^n \frac{w_i}{Tg_i} \quad 1.4$$

Tabla 1.2: Transiciones vítreas y características de homopolímeros de monómeros empleados en formulaciones acrílicas (Ryntz y Yaneff, 2003).

Monómero	Estructura			Tg [°C]	Característica
	R1	R2			
Metacrilato de metilo	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>		105	Dureza, durabilidad, hidrofiliidad
Metacrilato de butilo	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		20	Monómero de referencia
Metacrilato de etilhexilo	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		-10	Mayor solubilidad, hidrofobicidad
Acrilato de butilo	H	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		-54	Flexibilidad, baja Tg
Acrilato de etilhexilo	H	COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		-50	Flexibilidad, baja Tg, hidrofobicidad
Estireno	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		100	Brillo, dureza, bajo costo
Acrilamida	H	C=H(NH <sub>2</sub> )		165	Adhesión, humectación de pigmentos
Acrilonitrilo	H	CN		125	Resistencia a solvente, insolubilidad
Ácido acrílico	H	COOH		106	Adhesión, solubilidad en agua
Acrilato de hidroxietilo	H	COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		-15	Reactividad para la reticulación
Metacrilato de hidroxipropilo	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH		76	Reactividad para la reticulación, mayor Tg
Metacrilato de glicidilo	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>2</sub> CH(O)CH <sub>2</sub>		46	Reactividad para la reticulación

Algunos de los monómeros utilizados en la formulación de resinas acrílicas presentan grupos funcionales que serán utilizados en reacciones de curado con otras resinas. Los más utilizados son los Carboxílicos, Hidroxilados, Amida, Amino y Epoxi. La posibilidad de formular polímeros acrílicos capaces de reaccionar con otras resinas, a través de los grupos reactivos que poseen, genera otra clasificación basada en su reactividad y las propiedades del

recubrimiento una vez curado: i) resinas acrílicas no reactivas o termoplásticas; y su contraparte ii) resinas acrílicas reactivas o termoestables.

#### 1.3.1.1. Resinas acrílicas no reactivas o termoplásticas

Constituidas por largas cadenas hidrocarbonadas lineales o levemente ramificadas pero con mínima o nula capacidad de entrecruzamiento; se presentan frecuentemente en forma sólida laminar o esférica y están caracterizadas por un elevado peso molecular con el fin de alcanzar una adecuada resistencia química y mecánica en forma de película. Con el fin de mejorar la adhesión, se les incorpora usualmente ácidos acrílico y/o metacrílico para disponer de grupos carboxilo polares, los que a su vez por esta característica favorecen la dispersión del pigmento.

#### 1.3.1.2. Resinas acrílicas reactivas o termoestables

Tienen usualmente una elevada cantidad de grupos funcionales libres (carboxilo y particularmente hidroxilo) aptos para reaccionar con otros grupos presentes en la co-resina seleccionada (melamina, epoxi e isocianato), generando el entrecruzamiento entre moléculas necesario para alcanzar las propiedades mecánicas y químicas deseadas. Los ácidos acrílicos son incorporados durante la elaboración de la resina acrílica para facilitar además la polimerización y mejorar la adhesión.

Las resinas acrílicas termoestables pueden curar en presencia de co-resinas a alta temperatura o a temperatura ambiente. Generalmente las formulaciones se basan en un terpolímero en el que un monómero aporta los grupos reactivos, otro imparte dureza y el restante plastifica.



Las resinas convertibles son incoloras y generan películas de pintura con elevada retención de color, excelentes propiedades mecánicas, y muy buena resistencia a la intemperie y agentes químicos.

#### 1.3.1.3. Entrecruzamiento de resinas acrílicas.

En contraste con los polímeros termoplásticos, los polímeros reticulados son insolubles y también son más duros y más resistentes a los productos químicos. Las reacciones de reticulación se hicieron importantes en los años cincuenta en el sector automotriz con la introducción de resinas acrílicas.

La legislación ambiental cada vez más estricta dio un nuevo impulso; menores contenidos de solventes y la sustitución de los recubrimientos a base solvente convencionales por recubrimientos de medio y alto contenido de sólidos. Para el caso de menores contenidos de solventes, este cambio significó que el peso molecular de los aglutinantes tuvo que descender a un intervalo en el que las propiedades del recubrimiento requeridas (por ejemplo, formación de película, dureza y flexibilidad) deben obtenerse aumentando el peso molecular por reticulación después de la aplicación. La reacción química después de la aplicación provoca que la temperatura de transición vítrea y la dureza de la película aumenten.

Un método utilizado para reticular películas de pintura consiste en hacer reaccionar acrilatos que contienen hidroxilo con resinas de melamina-formaldehído o resinas de urea-formaldehído utilizando catalizadores ácidos (Stoye y Freitag, 1998; Tilak, 1985; Zimmt, 1981). Un segundo método de reticulación importante es la combinación de acrilatos que contienen grupos hidroxilo con poliisocianatos como endurecedor y dilaurato de dibutilestaño como catalizador. Esta mezcla forma enlaces cruzados a temperatura ambiente y por lo tanto debe ser producida y almacenada como un sistema de dos componentes. Un tercer grupo de reacciones de entrecruzamiento implica resinas acrílicas que contienen grupos ácido

carboxílico libres, con poliepóxidos; los cuales se utilizan principalmente como agentes reticulantes en recubrimientos de base solvente o recubrimientos en polvo.

#### 1.3.1.4. Propiedades y usos de las resinas acrílicas

Las resinas acrílicas tienen varias ventajas sobre otros ligantes de recubrimientos. Así por ejemplo, son ligeramente atacadas por productos químicos y confieren un alto grado de resistencia; son incoloras y transparentes, incluso después de una tensión térmica prolongada; no absorben luz por encima de 300 nm y por lo tanto no se degradan por radiación UV (siempre que no contengan estireno o compuestos aromáticos similares); no tienen dobles enlaces inestables; tienen excelente brillo y retención de brillo; y son estables a la hidrólisis (especialmente las resinas basadas en metacrilatos) (Gerlock et al., 1987; Zimmt, 1981).

Los acrilatos y metacrilatos se copolimerizan con estireno o sus derivados (por ejemplo  $\alpha$ -metil estireno) para producir acrilatos estirenados; estos productos disminuyen el costo de las resinas acrílicas y promueven la dureza, la resistencia al agua y a los álcalis, pero simultáneamente incrementan la susceptibilidad al amarillamiento y al tizado de las películas.

En las resinas acrílicas de secado físico (termoplásticas), la  $T_g$  debe ser igual o ligeramente mayor a la temperatura ambiente; sabiéndose que a medida que se incrementa su valor aumenta la dureza de la película. El mayor sector de aplicación para aglutinantes de acrilato son los recubrimientos en emulsión para techos, paredes y fachadas de edificios. Estos recubrimientos generalmente se secan físicamente y sólo contienen una pequeña cantidad de aglutinante; siendo los constituyentes principales los pigmentos y extendedores. Las resinas acrílicas termoplásticas se emplean también para el repintado de automotores, para la protección de mamposterías y pisos y también para mantenimiento industrial.

Las resinas acrílicas termoestables generan películas con elevada retención de color, muy buena resistencia a los agentes atmosféricos y químicos, y excelentes propiedades

mecánicas; las aplicaciones son múltiples, empleándose, por ejemplo, sobre metales desnudos debido a su excelente adhesión. Los acrilatos auto-reticulantes se utilizan para electrodomésticos debido a su buena resistencia a los detergentes y las lejías, así como a su temperatura y estabilidad al amarillamiento. Los sustratos metálicos se hornean con combinaciones de acrilato y resinas amino o resinas de urea. Las resinas amino, también denominadas resinas aminoplásticas, son agentes reticulantes principales para revestimientos termoendurecibles horneados; las resinas amino más comúnmente utilizadas se derivan de la melamina (Wicks Jr et al., 2007).

### **1.3.2. Resinas melamínicas**

Las resinas de melamina-formaldehído comenzaron a estar disponibles a partir de aproximadamente 1940 para su empleo en recubrimientos. Estos materiales son resinas de co-curado, lo que significa que además de formar la película ellos pueden reticular con otras resinas que contienen grupos funcionales, tales como grupos hidroxílicos, ácidos, epoxi y grupos amina (Deligny y Tuck, 2000).

Estas resinas son las más importantes de la familia de las aminadas por sus buenas propiedades químicas y mecánicas, ya que exhiben un excelente balance de dureza y flexibilidad, una adecuada resistencia a los agentes químicos, a la intemperie y al agua caliente y una amplia tolerancia a distintos ciclos de horneado. Los acabados en los recubrimientos automotrices siempre están reticulados y las resinas de melamina se utilizan generalmente como endurecedores (Stoye y Freitag, 1998).

La melamina es un sólido térmicamente estable y poco soluble en agua; reacciona con el formaldehído formando productos solubles con grupos reactivos metilol. La melamina posee seis posibles sitios de reacción con el formaldehído, es decir seis hidrógenos para la metilolación, dando lugar a la capacidad de generar una elevada reticulación. La síntesis se

diseña generalmente con una relación molar formaldehído-melamina 6:1 para alcanzar un elevado nivel de metilolación (Figura 1.4). El grado de polimerización es bajo ya que la reacción de condensación de los grupos metiloles es lenta y compite con la eterificación. Las melaminas con grupos amino primarios ( $\text{RNH}_2$ ) y secundarios ( $\text{R}_2\text{NH}$ ) son muy reactivas; siendo fundamental el control de la síntesis para alcanzar un material poco polimerizado. Las melaminas con estas características deben curarse en condiciones controladas para evitar la auto-reticulación (Figura 1.5). La Figura 1.6 esquematiza la eterificación de la melamina-formaldehído (MF) con un alcohol genérico ( $\text{R-OH}$ ). Cabe mencionar que solamente aquellas resinas eterificadas con alcoholes de bajo peso molecular (metanol o butanol) son de relevancia en la industria de los recubrimientos (Giudice y Pereyra, 2009).

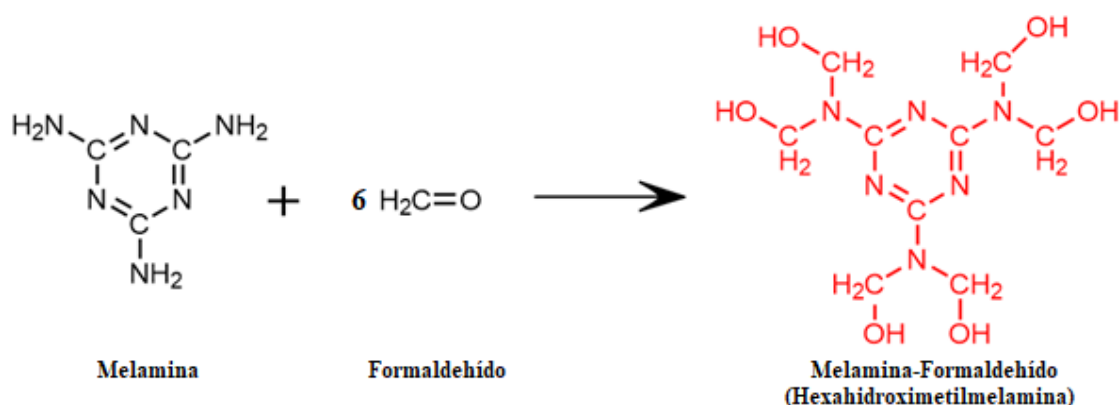


Figura 1.4: Reacción de metilolación de la melamina.

Comercialmente existe una variedad de resinas MF, que difieren en la relación de grupos funcionales, el alcohol utilizado para la eterificación y el grado medio de polimerización, siendo posible clasificarlas en dos grandes grupos: i) las resinas de clase I se producen con relaciones relativamente altas de formaldehído a melamina, y por lo tanto la mayor parte de los nitrógenos tienen dos sustituyentes alcoximetilo; y ii) las resinas de la clase II se sintetizan con proporciones más bajas de formaldehído, y muchos de los nitrógenos tienen solamente un sustituyente.

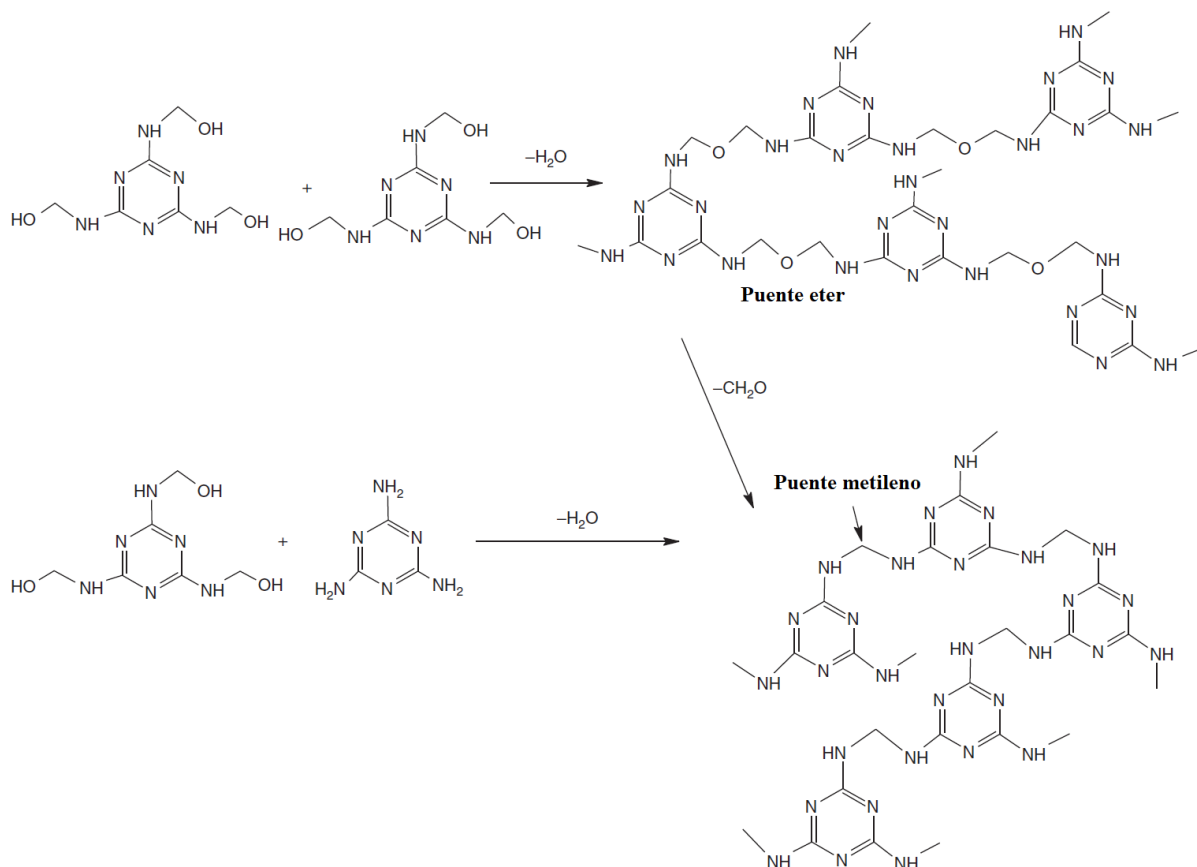


Figura 1.5: Auto-reticulación de la resina melamina-formaldehído (Merline et al., 2013).

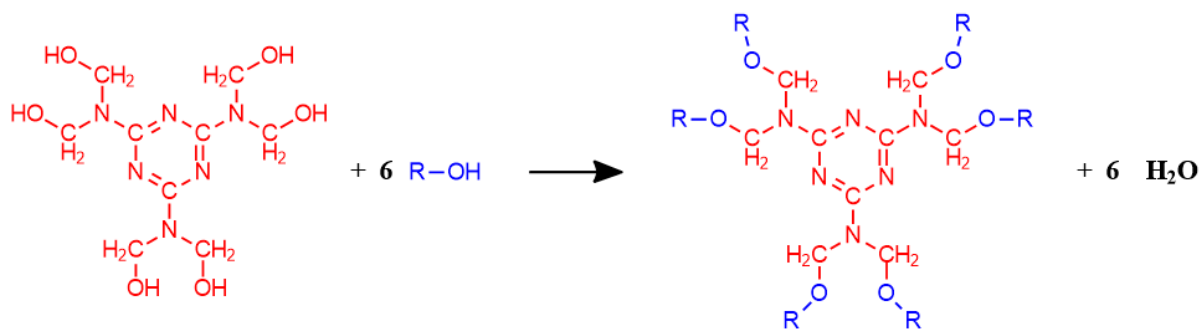


Figura 1.6: Reacción de eterificación de la melamina-formaldehído.

Desde alrededor de 1940 hasta la década de 1950, las resinas de melamina predominantes fueron las de clase II, utilizadas para la reticulación con resinas alquídicas y principalmente en el industria automotriz para reticulación de resinas acrílicas. Estas resinas tienen 3 o más sitios para la eterificación, y el alcohol utilizado es normalmente n-butilo o alcohol iso-butílico. Tales resinas son económicas, fácilmente miscibles en formulaciones

alquídicas y dan un amplio rango de aplicación; es decir, los recubrimientos no requieren un control riguroso de la formulación para producir características de aplicación y propiedades de película aceptables (Wicks Jr et al., 2007).

#### 1.3.2.1. Curado de resinas melamínicas.

El auto-curado (“self-crosslinking”) por acción térmica entre los grupos reactivos de la melamina, ya sea, aquellos sitios reactivos que no fueron metilolados (=N-H), los que han sido metilolados pero no eterificados (=N-CH<sub>2</sub>-OH) y aquellos que han sido metilolados y eterificados con un alcohol (=N-CH<sub>2</sub>-O-R), produce películas altamente entrecruzadas y muy quebradizas. El curado se realiza entonces con resinas flexibles que tienen grupos hidroxilo y carboxilos libres, ya sea por horneado o mediante el empleo de catalizadores ácidos (Huang y Jones, 1996; Natu y Van De Mark, 2015; Santer, 1984). El curado, en consecuencia, incluye entrecruzamiento entre los grupos reactivos de la resina melamínica (“self-crosslinking”) y fundamentalmente entre éstos y los sitios reactivos de la resina incorporada (“external crosslinking”).

Las co-resinas usualmente empleadas para el curado son alquídicas (grupos hidroxilo libres), acrílicas (grupos carboxilo e hidroxilo), poliésteres (grupos funcionales hidroxilo y carboxilo) y epoxídicas (grupos reactivos epóxido e hidroxilo) (Bauer, 1986; Wilson y Pfohl, 2000). Las reacciones son complejas y se resumen en la Figura 1.7.

La temperatura de curado para resinas melamínicas muy reactivas puede oscilar entre 80 y 100 °C; mientras que comúnmente se requiere de un horneado a 140/150 °C por al menos 30 min. Se debe considerar que la presencia de ácidos o grupos ácidos acelera la velocidad de la reacción o bien que se debe reducir la temperatura de curado para mantener el tiempo originalmente especificado (Giudice y Pereyra, 2009).

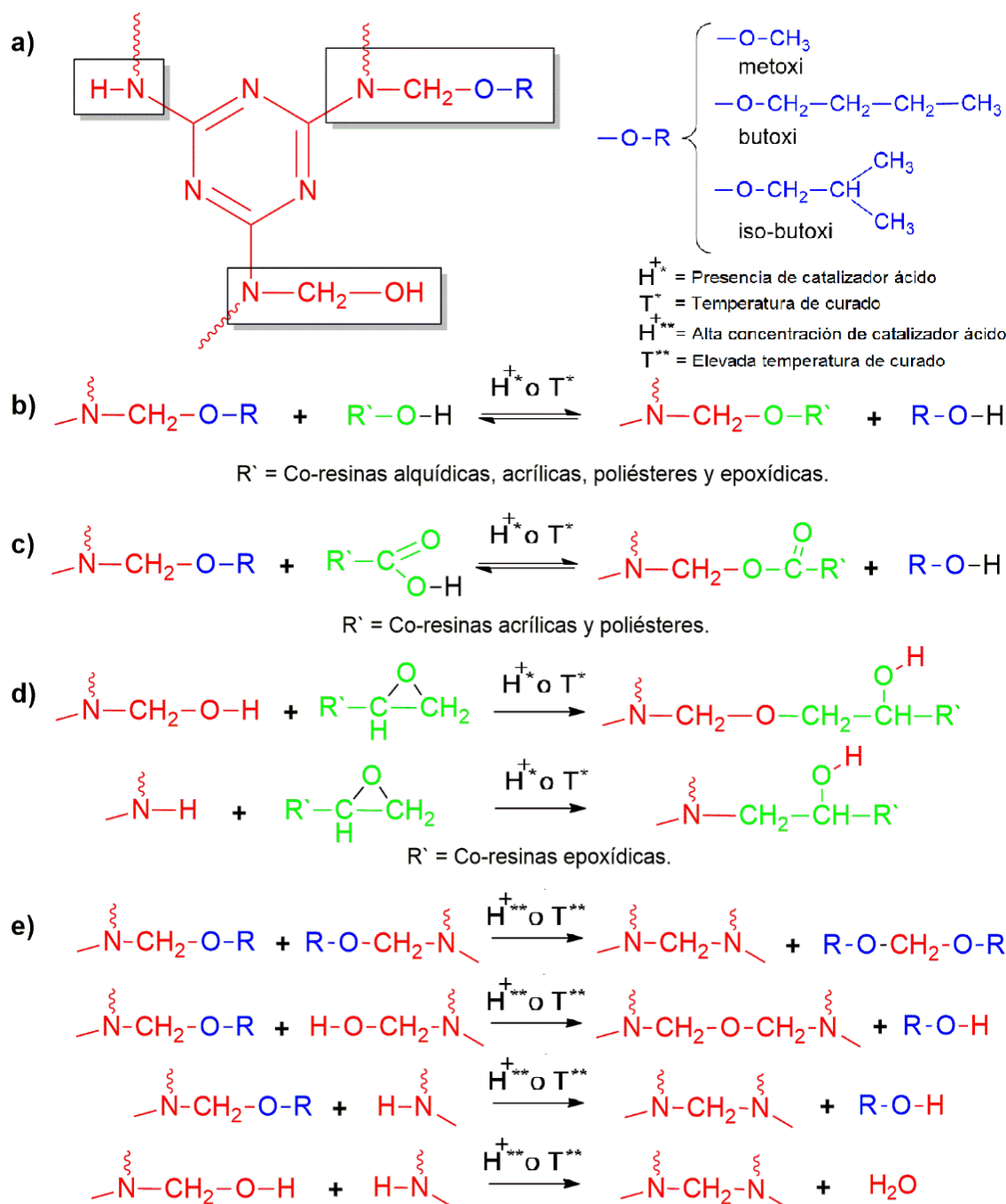


Figura 1.7: Reacciones de entrecruzamiento de las resinas MF. Grupos reactivos de la melamina y grupos alcoxi (a), reacción con grupos hidroxilo (b), carboxilo (c) y epóxido (d). Reacciones de auto-curado (e).

### 1.3.2.2. Estudio del curado de resinas melamínicas

Los recubrimientos termoestables basados en la reacción de resinas de melamina-formaldehído con polímeros con funcionalidad hidroxílica se han utilizado durante mucho tiempo a nivel industrial. Las estrategias más comunes para seguir los cambios químicos

(reacción de curado) son mediante el uso de espectroscopia y mediciones mecánicas dinámicas para seguir los cambios en el módulo y en la  $T_g$  de la película (Winnik et al., 1999). Específicamente, mediante el estudio por análisis termomecánico dinámico (DMA) (Sección 2.3.5.3) es posible registrar las propiedades viscoelásticas dependientes con la temperatura y determinar el módulo de almacenamiento ( $E'$ ), el módulo de pérdida ( $E''$ ) y la curva de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta = E''/E'$ ), para correlacionarlos con las transiciones que sufre el material durante el proceso de curado, como la gelificación y la vitrificación (solidificación).

Kim et al. (2006) mediante un barrido de temperatura por DMA pudieron detectar algunas de las transiciones que ocurren, como gelación y vitrificación, al medir el cambio en las propiedades mecánicas durante el proceso de curado, de una resina MF en base acuosa con 60 % de contenido de sólidos y una relación formaldehído/melamina = 1,75. La muestra de 0,2 mm de espesor se colocó entre dos láminas de madera de haya y se aplicó un modo de flexión de tres puntos (Kim y Kim, 2003). El tiempo para alcanzar la gelificación es un parámetro de procesamiento importante. Otro límite de tiempo crucial es el punto de vitrificación ( $T_g > T_{cur}$ ). En la Figura 1.8 se muestra el estudio por DMA para esta resina MF, donde se observa que el  $E'$  aumentó con el aumento de la temperatura, desde el área plana de la curva después de la evaporación del agua ( $E'_{min}$ ), debido a la reticulación inducida por la reacción de auto-curado de la resina, y alcanzó un máximo cuando la reacción de curado se completó ( $E'_{max}$ ). Esta diferencia ( $\Delta E'$ ) se puede utilizar para evaluar la rigidez de la película curada (He y Yan, 2005), que es otra expresión del grado de curado (Kim y Kim 2006).

La gelificación ocurre durante el curado con formación incipiente de peso molecular infinito. La curva de  $E''$  aumenta seguida del aumento de la curva de  $\tan \delta$ , que alcanzó un valor máximo ( $T_{\tan \delta}$ ). Los aumentos de estas dos curvas coincidieron con el aumento rápido de



la curva de  $E'$  (Figura 1.8) y reflejan las reacciones de polimerización (auto-curado) que progresan para formar una red entrecruzada (Kim et al., 1991). Además, el punto máximo de la curva  $\tan \delta$  es donde las moléculas de la resina MF se involucraron en la reacción de curado formando parte de la estructura de la red, alcanzándose el punto de vitrificación, es decir, la transición del estado gomoso al estado vítreo (He y Riedl, 2003; Kim et al., 1991). Por lo tanto, esta temperatura de transición ( $T_{\tan \delta}$ ) puede usarse para caracterizar la velocidad de curado (Cai et al., 2010), porque describe la temperatura de transición de las propiedades mecánicas durante el proceso de curado de la resina MF.

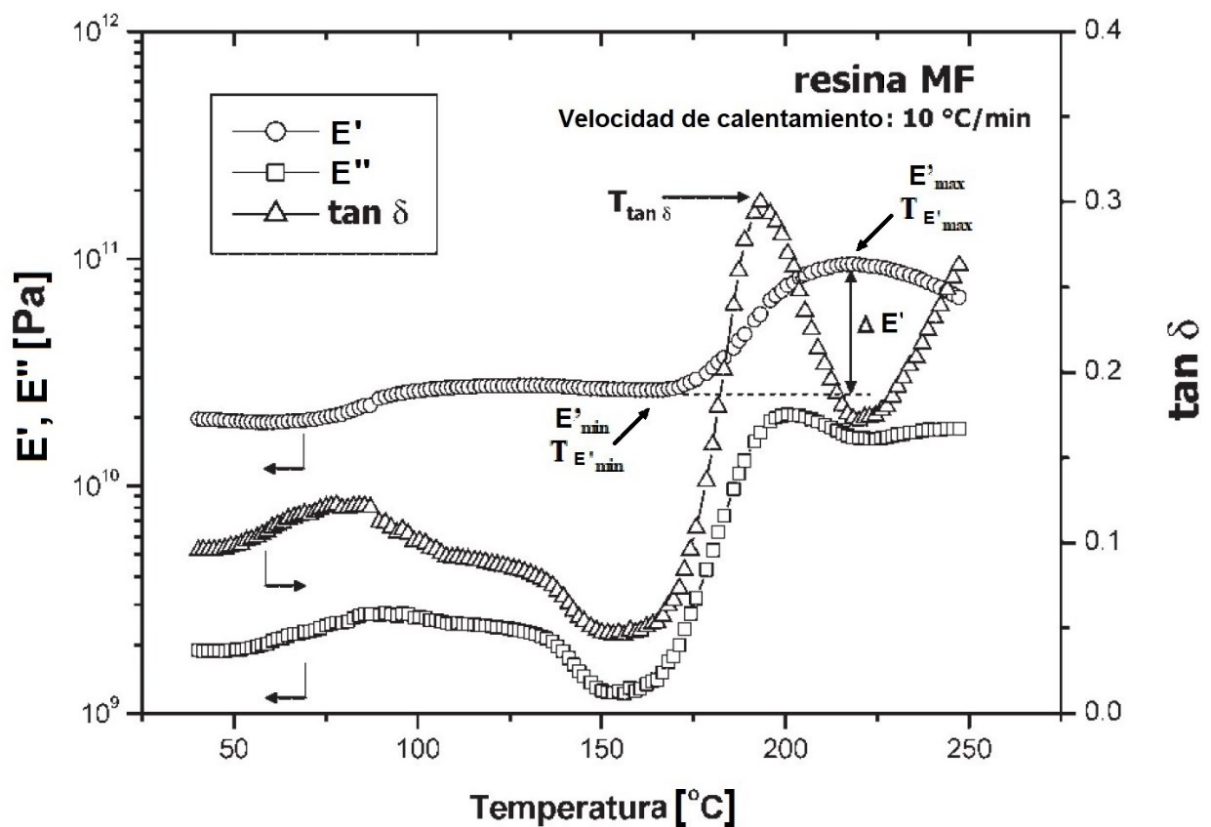


Figura 1.8: Ensayo de DMA de resina MF con una rampa de calentamiento (10 °C/min) (Kim et al., 2006).

La movilidad reducida en el material después de la vitrificación retarda la conversión química, pero todavía puede tener lugar una reacción suficiente, dando como resultado un aumento adicional del  $E'$ . Finalmente,  $E'$  se nivela y forma una meseta. Esto se considera como la finalización de la reacción de curado controlada por difusión. A medida que continúa el

aumento de temperatura la película podría alcanzar su temperatura de descomposición, como consecuencia el valor de  $E'$  disminuirá desde el valor máximo de la meseta, e inversamente,  $\tan \delta$  aumentará, a medida que la red entrecruzada pierde su identidad.

Hagstrand et al. (1999) estudiaron mediante la técnica mecánica dinámica, Análisis de Sustrato Torsional (TSA), el curado isotérmico (a 130 °C) de una resina MF observando varias transiciones y estados. La muestra se preparó impregnando fibra de vidrio con la resina MF. A temperatura ambiente la resina MF no curada puede considerarse en un estado vítreo no reticulado (con una temperatura de transición vítrea, alrededor de 70 °C). Si la resina se almacena durante un tiempo, puede volverse parcialmente cristalina. Este estado está indicado por el punto A en la Figura 1.9. A medida que la temperatura aumenta rápidamente, el  $E'$  disminuye considerablemente, ya que la resina se convierte en un líquido (estado de fluido procesable). Esta transición vítrea se indica además por los picos agudos del  $E''$ , y la  $\tan \delta$ , en los puntos B y C, de la Figura 1.9, respectivamente. La reacción de curado se establece ya durante el calentamiento, produciendo un aumento gradual de  $E'$  (punto E de la Figura 1.9). El segundo máximo del  $E''$  en el punto F, se considera que representa la vitrificación, es decir, la transición del estado gomoso al estado vítreo. Por lo tanto, en algún momento durante el intervalo de tiempo entre los puntos C y F, debe producirse la transición del estado líquido al estado gomoso, es decir, el punto de gelificación, no observado en este caso como un cruce de  $E'$  y  $E''$ . La movilidad reducida en el material después de la vitrificación ( $T_g > T_{cur}$ ) retarda el curado. Pero todavía puede tener lugar una reacción de curado suficiente, dando como resultado un aumento adicional de  $E'$ , pero, finalmente, en el punto G, el módulo  $E'$  forma una meseta. Se considera que esto representa una finalización de la reacción de curado controlada por difusión. Sin embargo, si la temperatura de curado es cercana a la temperatura máxima de

transición vítrea ( $Tg_{\infty}$ ), el módulo  $E'$  puede formar una meseta simplemente porque se ha logrado un curado completo en la resina.

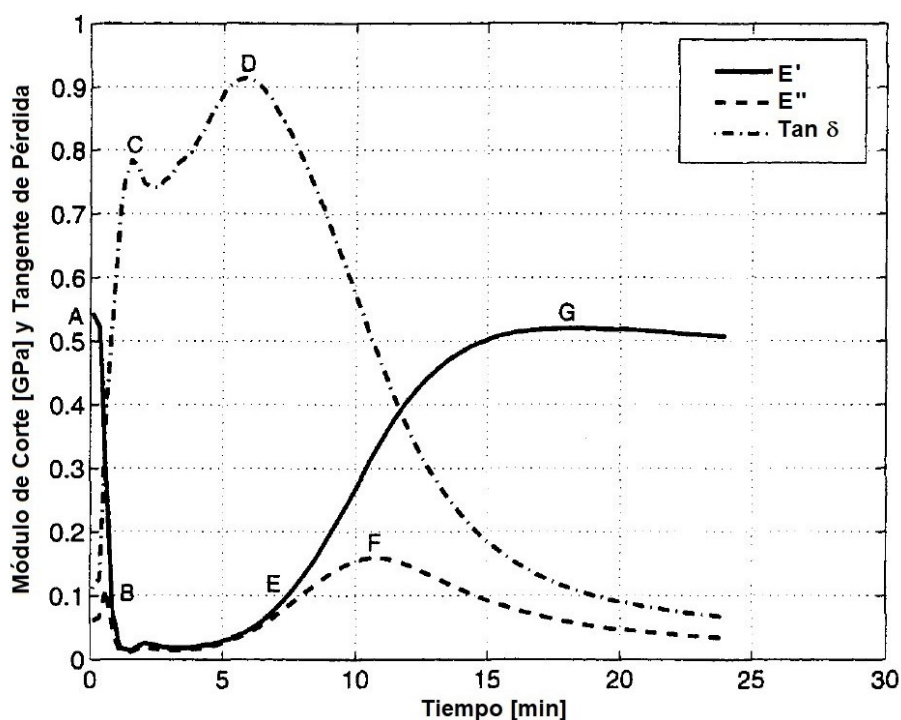


Figura 1.9: Parámetros de la técnica dinámica TSA del curado isotérmico a 130 °C de la resina MF con un catalizador (Hagstrand et al., 1999).

El grado de avance de la reacción química del curado en el que comienza a formarse una red de peso molecular infinito, es decir, el punto de gel químico, depende únicamente de la funcionalidad y la estequiometría de los componentes, y no de las condiciones experimentales. Por lo tanto, si el segundo máximo de  $\tan \delta$  (punto D, Figura 1.9) es una indicación de gelificación, la conversión fraccional en este punto debe permanecer constante, independientemente de la temperatura de curado o la cantidad de catalizador. Hagstrand et al. (1999) determinaron la conversión fraccional mediante la técnica de entalpía residual. Las mediciones por calorimetría diferencial de barrido de alta presión (HPDSC) no dieron una respuesta clara si el segundo máximo de  $\tan \delta$  corresponde a la gelificación o no. Por lo tanto, es probable que la TSA, al igual que otras técnicas, no sea capaz de detectar la gelificación. Tung y Dynes (1982) propusieron que el cruce de  $E'$  y  $E''$ , es decir  $\tan \delta = 1$ ,

podría tomarse como una indicación de gelificación, ya que representa el punto en el cual el sistema cambió de un estado líquido viscoso a un estado sólido. Chambon y Winter (1987) han demostrado que esto es cierto solo para redes poliméricas balanceadas estequiométricamente y redes con reticulante en exceso. Para polímeros con escasos de agente reticulante, el punto de gel normalmente se produce antes del cruce de módulos.

#### 1.3.2.3. Uso de las resinas melamínicas horneables en recubrimientos.

Las resinas melamínicas se utilizan en una amplia gama de aplicaciones dependiendo de la co-resina empleada. Está claro que los plásticos no requieren un recubrimiento resistente a la corrosión; por lo tanto, un recubrimiento diseñado para plásticos tiene requisitos de propiedades diferentes de otro diseñado para metales. Al mismo tiempo, la adhesión del recubrimiento, que es importante para cualquier sustrato, se convierte en una característica clave. Sin embargo, lograr la adhesión a cualquier sustrato específico puede requerir una característica de producto totalmente diferente. Los revestimientos para metales pueden diferir significativamente de aquellos para plásticos o madera a efectos de lograr el rendimiento deseado. Por lo tanto, cada área del sustrato requiere del diseño de un recubrimiento específico para cumplir con las características de uso final individual para la aplicación prevista. En la Tabla 1.3 se detallan las principales combinaciones, entre la resina melamínica y la co-resina, en las formulaciones y aplicaciones como recubrimientos.

Las resinas melamina-formaldehído butilada o iso-butilada se utilizan también como modificadora de lacas y pinturas, que por ejemplo, con nitrocelulosa tienen la finalidad de promover alta flexibilidad, brillo, durabilidad, resistencia al calor y a la luz.

Las principales ventajas de las resinas melamínicas se deben a que en general presentan una buena mojabilidad del sustrato por sus características polares y además excelente resistencia mecánica y química. El mercado más grande para las resinas amino está en el área

del acabado automotriz. La mayoría de los recubrimientos automotrices (curados térmicamente) usados, revestimientos primarios, revestimientos base y recubrimientos transparentes, utilizan agentes de reticulación de melamina. En los Estados Unidos, la mayoría de las resinas amino usadas en los revestimientos finales automotrices de alto contenido de sólidos son resinas monoméricas mixtas de éter, totalmente alquiladas (metiladas/butiladas). Fuera de los Estados Unidos, se emplean predominantemente revestimientos de bajo contenido en sólidos, los cuales están reticulados con resinas de MF de bajo contenido de sólidos, parcialmente butiladas.

*Tabla 1.3: Principales usos de resinas melamínicas horneables.*

---

<b>Co-resina</b>	<b>Usos</b>
Alquídica	Recubrimientos de autopiezas y de maquinaria industrial
Alquídica, Poliéster o Epoxi	Esmaltes para línea blanca pinturas
Alquídica o Poliéster	Recubrimientos de artefactos de iluminación y muebles metálicos
Alquídica, Acrílica, Poliéster o Epoxi	Pinturas o barnices para envases metálicos
Alquídica o Epoxi	Barnices aislantes
Poliéster	Esmaltes para automóviles

---

Las resinas amino también se emplean en sistemas acuosos de polímeros acrílicos usados en revestimientos industriales (por ejemplo, "primers" en aerosol para automóviles y recubrimientos de base). Los revestimientos estables se pueden formular con resinas de melamina completa o parcialmente metiladas (Stoye y Freitag, 1998). Actualmente, los polímeros acrílicos están disponibles en tres formas físicas: perlas sólidas, polímeros en solución (resinas acrílicas) y emulsiones (látex acrílicos); siendo los látex la forma dominante. Esto se debe generalmente a los menores riesgos y costes de fabricación en comparación con los polímeros sólidos y en solución.

#### 1.4. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Resulta oportuno mencionar que las emulsiones, desde un punto de vista fisicoquímico, son sistemas coloidales conformados por una fase continua líquida y otra dispersa también líquida. Sin embargo, en los látex la fase dispersa del sistema (partículas de polímero) es sólida. En realidad, en la formulación y elaboración de pinturas y recubrimientos de base acuosa se emplean, desde un punto de vista conceptual, látex como materiales formadores de película. En consecuencia, el término “emulsión” se emplea erróneamente; y esto último se debe a que los látex se producen generalmente en fase acuosa a partir de reactivos en forma de emulsión (pequeñas gotas de monómero en las que no ocurre la polimerización). En resumen, los látex no son soluciones de un ligante en un solvente sino dispersiones de partículas de polímero sólidas discretas normalmente concentradas y de forma esférica, en un medio habitualmente acuoso.

En los procesos de polimerización en emulsión, el monómero (fase orgánica) se encuentra disperso en una solución acuosa de emulsificante (tensioactivo o surfactante) con una concentración que suele exceder la Concentración Micelar Crítica (CMC). Una parte del emulsificante está adsorbido sobre las gotas de monómero estabilizándolas, otra parte permanece disuelta en la fase acuosa y el resto forma agregados que reciben el nombre de micelas. El monómero también se encuentra particionado entre las distintas fases; con la mayor parte formando gotas que quedan dispersas en el medio acuoso, una pequeña fracción se solubiliza en el agua, y otra hincha las micelas de emulsificante.

Mediante el agregado de un iniciador, comúnmente soluble en fase acuosa, se generan radicales libres que comienzan la polimerización y la formación de partículas de polímero, denominada nucleación. Como los radicales generados por el iniciador en la fase acuosa generalmente son sustancias iónicas muy solubles en agua, rara vez se absorben directamente

en la fase orgánica. Por tanto, antes de absorberse, los radicales reaccionan con el monómero disuelto en fase acuosa hasta ser suficientemente hidrofóbicos como para poder entrar a la fase orgánica.

Los mecanismos de formación de partículas ampliamente aceptados para las polimerizaciones en emulsión incluyen a las nucleaciones micelar (o heterogénea), homogénea, y coagulativa.

- Nucleación micelar (o heterogénea): En ella los radicales oligoméricos formados en fase acuosa entran en las micelas hinchadas con monómero, con el cual siguen polimerizando dando origen a nuevas partículas de polímero. El número de micelas presentes en el medio se ve reducido debido a que parte de ellas se convierten en partículas poliméricas (sólo una pequeña fracción), y las restantes se desintegran para proporcionar el emulsificante que estabiliza las partículas en crecimiento (Harkins, 1947).
- Nucleación homogénea: En esta los radicales generados en fase acuosa reaccionan con el monómero disuelto formando radicales oligoméricos que crecen hasta un tamaño crítico en el cual se hacen insolubles y precipitan, formando partículas que se estabilizan con emulsificante (Fitch y Shih, 1975; Fitch, 1973; Fitch y Tsai, 1971; Priest, 1952). Este mecanismo permite explicar la formación de partículas de polímero en ausencia de micelas (es decir, con una concentración de emulsificante  $< \text{CMC}$ ).
- Nucleación coagulativa: En ella las partículas precursoras formadas por entrada de los radicales a las micelas o por precipitación de oligorradicales, crecen por coagulación entre ellas hasta alcanzar un tamaño que les proporcione estabilidad y se conviertan en verdaderas partículas de polímero (Lichti et al., 1983).

Debido a que las gotas de monómero son relativamente grandes (1 - 10  $\mu\text{m}$ ), el área de micelas es varios órdenes de magnitud mayor que el área de gotas, y por lo tanto es poco probable la entrada de radicales a las gotas y la formación de partículas a partir de estas últimas.

En la Figura 1.10 se representa el proceso de formación de partículas mediante los mecanismos más comúnmente encontrados (nucleación micelar y homogénea) y su crecimiento durante una polimerización en emulsión. Las gotas de monómero actúan como reservorio, desde donde difunden las moléculas de monómero a través de la fase acuosa, hacia las partículas en crecimiento, en las cuales se consume mayoritariamente por la reacción de propagación. El producto resultante es una dispersión de partículas poliméricas en un medio acuoso, denominada látex.

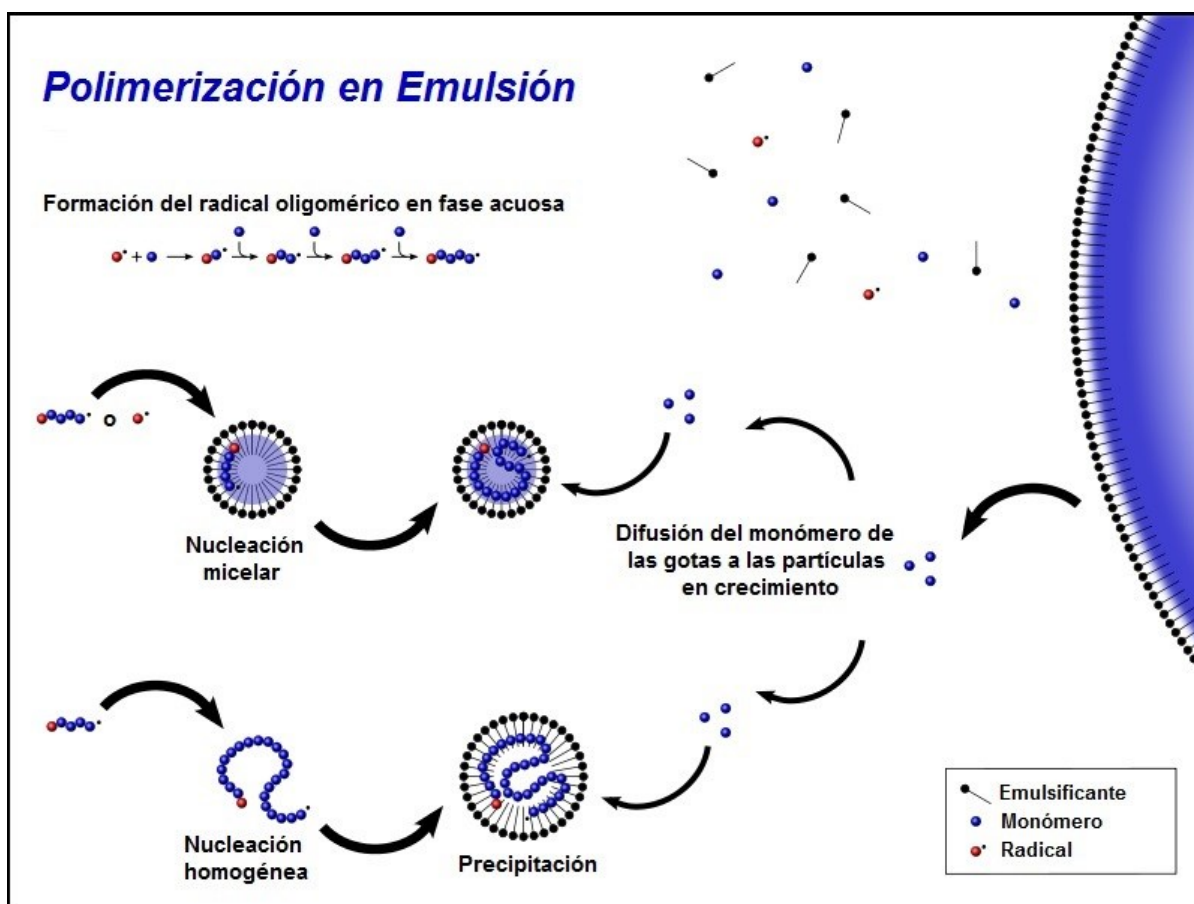


Figura 1.10: Esquema del proceso de polimerización en emulsión.



En un sistema de polimerización en emulsión, los radicales se distribuyen entre la fase acuosa y las partículas de polímero. El tamaño de estas partículas es tan pequeño que normalmente sólo hay un pequeño número de radicales por partícula. La compartimentación de radicales entre las partículas es la característica cinética más distintiva de la polimerización en emulsión y tiene implicaciones profundas tanto en la velocidad de polimerización como en la microestructura del polímero.

Los radicales en diferentes partículas no pueden reaccionar por terminación bimolecular. Por consiguiente, la concentración total de radicales en las polimerizaciones en emulsión es mayor que en las polimerizaciones en masa; y por ende la velocidad de polimerización en emulsión es significativamente mayor que en la polimerización en masa.

La compartimentación de los radicales también da como resultado un mayor tiempo de vida medio de los mismos, lo que conduce a pesos moleculares más altos. Bajo ciertas condiciones, una cadena de polímero crece hasta que un segundo radical penetra en la partícula de polímero y termina con su crecimiento. Por lo tanto, la longitud de cadena es inversamente proporcional a la frecuencia de entrada (absorción) de radicales. Para una concentración dada de iniciador, la frecuencia de entrada de radicales disminuye con el número de partículas, por lo tanto el peso molecular aumenta. Por consiguiente, en la polimerización en emulsión es posible aumentar simultáneamente la velocidad de polimerización y el peso molecular simplemente aumentando el número de partículas. Esto no es posible con ninguna otra técnica de polimerización por radicales libres (masa, solución, suspensión), excepto en polimerizaciones en miniemulsión, con diámetros de partículas menores a 200 nm, como por ejemplo en la polimerización de estireno con iniciadores solubles en fase orgánica y con hexadecano como coestabilizante (Alduncin y Asua, 1994), donde la velocidad de polimerización aumenta con la compartimentación.

Por otra parte, las polimerizaciones en emulsión presentan limitaciones cuando se emplean monómeros muy hidrofóbicos o cuando se desea incorporar un segundo material preformado como una resina polimérica, un compuesto orgánico o un material inorgánico. La Figura 1.11 esquematiza la polimerización en emulsión en presencia de un material preformado altamente hidrófobo. Como se mencionó anteriormente, la nucleación de las gotas de monómero, que en este caso contienen el material preformado, es muy poco probable porque el área de gotas es mucho menor que el área de micelas. Por lo tanto, la formación de partículas ocurre por entrada de los radicales a las micelas o las otras vías de nucleación antes descritas, y luego crecen por polimerización del monómero que difunde desde las gotas. Sin embargo, la transferencia del material preformado a través de la fase acuosa se encuentra difusionalmente limitada y por lo tanto no puede ser incorporado eficientemente dentro de las partículas de polímero (Asua, 2002; El-Aasser y Miller, 1997; Schork et al., 1999; Sudol y El-Aasser, 1997). Esto origina una dispersión más heterogénea formada por i) partículas que solo contienen el polímero obtenido por polimerización del monómero, y ii) partículas ricas en el material preformado. Esta falta de uniformidad del látex no es deseable, debido a que afecta negativamente a sus propiedades de aplicación final.

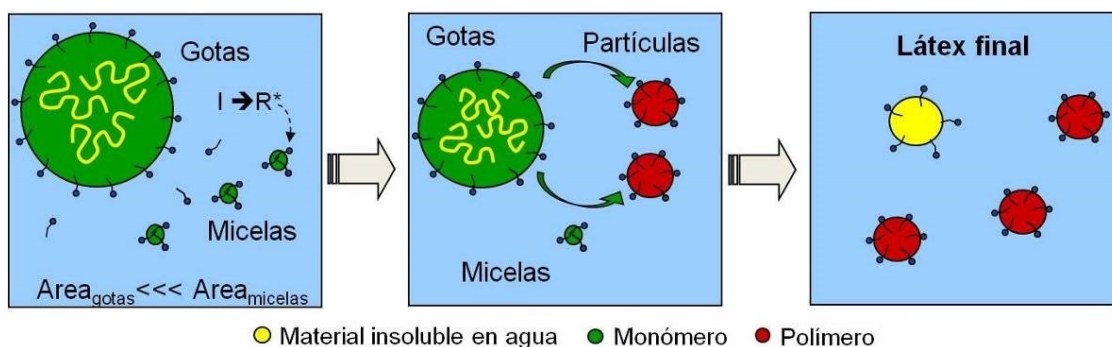


Figura 1.11: Polimerización en emulsión en presencia de un material preformado, altamente hidrófobo.

Este problema se evitaría si la nucleación ocurriera en las gotas de monómero, donde se encuentra el material que se desea incorporar, evitándose la difusión del mismo entre las

fases. La nucleación en gotas sólo puede ocurrir si el área total de las gotas de monómero es mayor que el área de las micelas, requiriéndose tamaños de gotas sub-micrométricos. Ugelstad et al. (1973) fueron los primeros en demostrar que bajo ciertas condiciones en las que el tamaño de las gotas de una emulsión sea suficientemente pequeño, la nucleación de las gotas de monómero puede contribuir de manera significativa a la formación de partículas. Esto llevó al desarrollo de la técnica conocida como polimerización en miniemulsión, que será descrita en la Sección 1.5.

#### **1.4.1. Síntesis de látex acrílicos/melamina mediante polimerización en emulsión**

Si bien la polimerización en emulsión se presenta como un método para producir látex sintéticos acrílico/melamina, este método no ha sido ampliamente explorado. La principal desventaja radica en que esta técnica no ha producido resultados alentadores para su aplicación como recubrimiento. A continuación se resume los principales resultados obtenidos de la literatura en esta temática.

Un procedimiento comúnmente descrito para preparar látex reticulados de melamina implica (i) la copolimerización en emulsión de monómeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo, seguido por (ii) la inclusión al látex resultante (por mezcla física) de una resina de melamina-formaldehído (Chang, 1995). Si bien este procedimiento en algunos casos ha sido adecuado, puede presentar problemas que dependen de la resina de MF empleada. Si se selecciona una resina MF soluble en agua, la mayor parte se mantendrá en la fase acuosa del látex (Winnik et al., 1999), generando una reticulación no uniforme con probable inestabilidad fisicoquímica. Si, en cambio, se utiliza una resina MF hidrofóbica, puede separarse en gotas estabilizadas con emulsificante y/o asociarse con las partículas de látex, en su superficie si es incompatible con ellas, o difundiendo lentamente hacia su interior si es compatible. Esto también puede causar reticulación no uniforme de la película e inestabilidad mecánica (Hahn

Jr, 1989). También se han sintetizado látex mediante polimerización en emulsión en presencia de la resina MF (Huang y Jones, 1996). Si bien se encontró que la presencia de las resinas de MF no interfiere drásticamente con la polimerización radicalaria y genera mejores resultados con resinas de MF insolubles en agua y miscibles con las partículas de látex, no se garantiza su correcta incorporación a las partículas de polímero.

Por lo antedicho, es esperable obtener una distribución más uniforme de las dos fases en la película mediante el uso de partículas de polímero híbridas, donde los diferentes materiales estén simultáneamente presentes y químicamente unidos en las partículas (Lee, 2006). Esto permitiría alcanzar propiedades de la película no accesibles mediante la mezcla física de látex de polímeros diferentes, implicando que la morfología de la película, esté determinada principalmente por la microestructura molecular y por la nanomorfología de las partículas (Kirsch et al., 2004).

## **1.5. POLIMERIZACIÓN EN MINIEMULSIÓN**

Las polimerizaciones en emulsión presentan ciertas limitaciones; particularmente en la polimerización de monómeros muy hidrofóbicos o con el agregado de un segundo material polimérico, orgánico o inorgánico, donde la transferencia de materia de estos componentes desde las gotas de monómero a través de la fase acuosa se ve dificultada, y por lo tanto no pueden incorporarse eficientemente dentro de las partículas. En estas condiciones, la polimerización en miniemulsión es una alternativa ventajosa porque evita en gran medida la transferencia de materia de los componentes a través de la fase acuosa, con lo cual es posible producir partículas poliméricas híbridas, en una sola etapa de polimerización.

La diferencia principal de la miniemulsión con la emulsión convencional es el tamaño de gotas de la dispersión del monómero en el medio. En una miniemulsión las gotas son mucho más pequeñas, con diámetros entre 50 – 500 nm. De esta manera, se genera un área de gotas

muy elevada, que favorece su nucleación durante la polimerización. En efecto, durante una polimerización en miniemulsión se busca que la nucleación ocurra en estas pequeñas gotas previamente estabilizadas, tratando de evitarse la formación de partículas por otros mecanismos de nucleación (micelar u homogénea). La Figura 1.12 esquematiza el proceso de polimerización en miniemulsión en presencia de un material preformado, observándose que la nucleación en gotas evita en gran medida la transferencia de materia de los componentes a través de la fase acuosa (El-Aasser y Miller, 1997; Schork et al., 1999; Sudol y El-Aasser, 1997), lo que permite incorporar eficientemente un material altamente hidrófobo a las partículas de polímero.

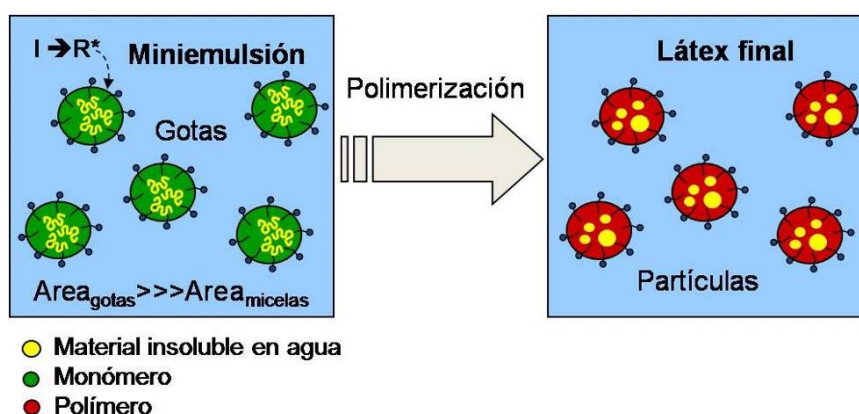


Figura 1.12: Polimerización en miniemulsión en presencia de un material preformado altamente hidrofóbico.

Además de la capacidad de incorporar materiales insolubles en agua en las partículas de polímero, la polimerización en miniemulsión tiene las principales ventajas de la polimerización en emulsión convencional, como evitar el uso de solventes orgánicos, ser de fácil control térmico, poder realizarse a elevadas velocidades de polimerización, y tener capacidad para producir altos pesos moleculares, debido a la compartimentación de los radicales libres.

### 1.5.1. Métodos de preparación de una miniemulsión

Una formulación típica de una miniemulsión incluye agua, un monómero o una mezcla de monómeros, en determinados casos un material preformado, un emulsificante eficiente que

previene la coagulación de las gotas y un compuesto de bajo peso molecular insoluble en agua, denominado coestabilizante, que protege a las gotas contra la degradación difusional (“Ostwald ripening”, descrita en la Sección 1.5.2.1). Cabe destacar que el concepto de miniemulsión no está restringido a una dispersión de una fase orgánica en una fase acuosa (sistema directo o aceite en agua), sino que también se aplica al sistema inverso o agua en aceite. Dado que en esta Tesis se emplea el método de miniemulsión directa, la discusión se limitará en lo que sigue a este sistema.

Para obtener una miniemulsión directa se prepara una fase acuosa que contiene agua, emulsificante y buffer, y una fase orgánica constituida por el(los) monómero(s), el coestabilizante y en algunos casos un polímero preformado u otro material insoluble en agua que se desee incorporar. El proceso comienza con la mezcla de ambas fases por agitación mecánica formando una pre-emulsión, que luego es homogeneizada (miniemulsificación) para obtener la miniemulsión. Estos pasos se resumen esquemáticamente en la Figura 1.13. Independientemente de la técnica que se emplee para la miniemulsificación, esta etapa involucra los procesos de: a) deformación y ruptura de las gotas; b) estabilización con el emulsificante de la nueva área interfacial formada; y c) coalescencia de las gotas no estabilizadas, reduciéndose la polidispersidad de la distribución de tamaños de gotas (DSD) en la miniemulsión. Los métodos que comúnmente se utilizan en la etapa de miniemulsificación son agitación mediante rotor-estator, ultrasonido, y homogenización de alta presión.

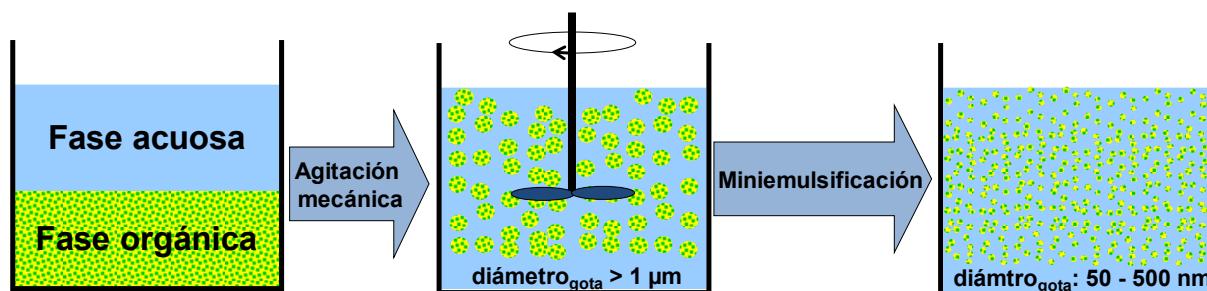
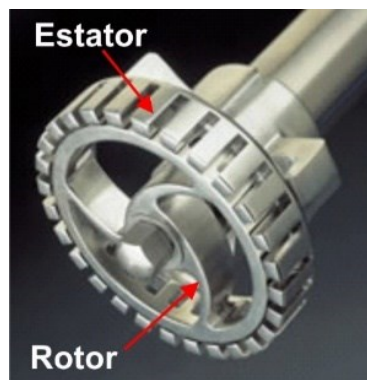


Figura 1.13: Esquema del método de preparación de una miniemulsión.

### 1.5.1.1. Agitación con rotor-estator

Los dispositivos rotor-estator son agitadores mecánicos de elevada velocidad que consisten de un rotor (móvil) y un estator (componente estacionario) generando entre los componentes una elevada energía de corte y turbulencia que provoca la ruptura de las gotas (Figura 1.14). El tamaño de la gota más pequeña que se puede obtener está directamente relacionado con el tamaño del remolino turbulento más pequeño que se pueda generar, que a su vez depende de la velocidad de agitación, de la geometría del cabezal mezclador, de la separación entre los componentes rotor y estator, y del recipiente en el que se realiza la operación.



*Figura 1.14: Imagen del cabezal de un dispositivo rotor-estator típico.*

### 1.5.1.2. Homogeneización de alta presión

En un homogeneizador de alta presión la dispersión es presurizada por una bomba de desplazamiento positivo y obligada a fluir a alta velocidad a través de una válvula con una abertura muy estrecha. La Figura 1.15 muestra un esquema del funcionamiento de este equipo con recirculación y un esquema detallado de la válvula.

La dispersión que atraviesa la válvula incide sobre el anillo de impacto y es finalmente descargada como un producto homogeneizado. La apertura de la válvula es controlada por la presión aplicada al vástago de la misma. Algunos equipos cuentan con una segunda válvula en serie para reducir el gradiente de presión en dos etapas y maximizar la intensidad de

homogenización. En este tipo de equipos la ruptura de las gotas se debe principalmente a las fuerzas de extensión que sufren las mismas al atravesar la válvula, y al efecto de cavitación y fuerzas de impacto allí presentes. Tanto el diámetro medio de gota ( $\bar{d}_d$ ) como el ancho de la DSD disminuyen con el número de veces que la miniemulsión circula por el homogeneizador (Goikoetxea et al., 2011).

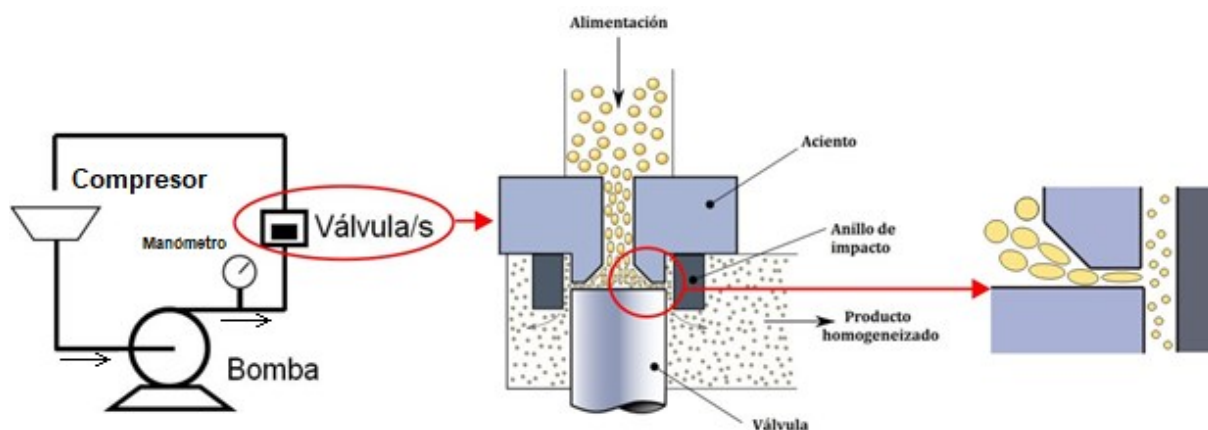


Figura 1.15: Esquema del funcionamiento de un homogeneizador de alta presión.

### 1.5.1.3. Ultrasonido

El sonicador (Figura 1.16) es un dispositivo que produce ondas de ultrasonido (US) y consta de tres componentes principales, el “generador” que transforma la línea de corriente alterna en energía eléctrica de alta frecuencia, el “convertidor” que es un dispositivo cilíndrico conectado al generador que transforma la energía eléctrica en vibraciones mecánicas, y la “sonda” que está conectada al convertidor y transmite y amplifica la vibración. Durante la operación de sonicación, la sonda se sumerge en el líquido y la punta de la sonda se expande y se contrae una distancia que depende de la configuración de amplitud definida por el usuario. El US generado por la sonda, causa la oscilación de las moléculas del líquido respecto a su posición en la medida que la onda se propaga. Durante los ciclos de compresión la distancia entre las moléculas decrece, mientras la misma aumenta durante los ciclos de rarefacción. La rarefacción resulta en una presión negativa que puede causar la formación de cavidades



(burbujas) que van creciendo. En el ciclo de compresión subsiguiente de la onda, las burbujas se ven obligadas a contraerse y pueden incluso desaparecer totalmente. Las ondas de choque producidas en el colapso total de las burbujas causan la ruptura de las gotas de monómero de los alrededores. Estas gotas más pequeñas se deben estabilizar por adsorción sobre su superficie del emulsificante presente en el medio acuoso.



*Figura 1.16: Sonicador ultrasónico.*

Antonietti y Landfester (2002), investigaron el proceso de miniemulsificación por US mediante mediciones de tensión superficial y turbidimetría según se detalla en la Figura 1.17. Al comienzo del proceso de miniemulsificación el tamaño de gotas se reduce rápidamente y su número aumenta como muestra el incremento de la turbidez de la miniemulsión. Estos elevados valores de turbidez reflejan una importante polidispersidad del tamaño de gotas como consecuencia de la competencia de los procesos de ruptura y coalescencia. Durante este proceso, el emulsificante presente en la fase acuosa se debe distribuir en una mayor área interfacial asociada a la formación de gotas más pequeñas. A medida que el emulsificante es adsorbido en la nueva área interfacial se incrementa la tensión superficial debido a la reducción de la concentración de emulsificante libre en la fase acuosa. La polidispersidad va disminuyendo con el tiempo de aplicación del US por procesos de ruptura y coalescencia de las

gotas hasta alcanzarse un estado estacionario en el cual las mediciones de turbidimetría y tensión superficial se vuelven constantes. Se puede observar claramente que el proceso de adsorción del emulsificante es más lento que el de ruptura, necesitándose un tiempo superior para alcanzar valores de tensión superficial cercanos al estacionario.

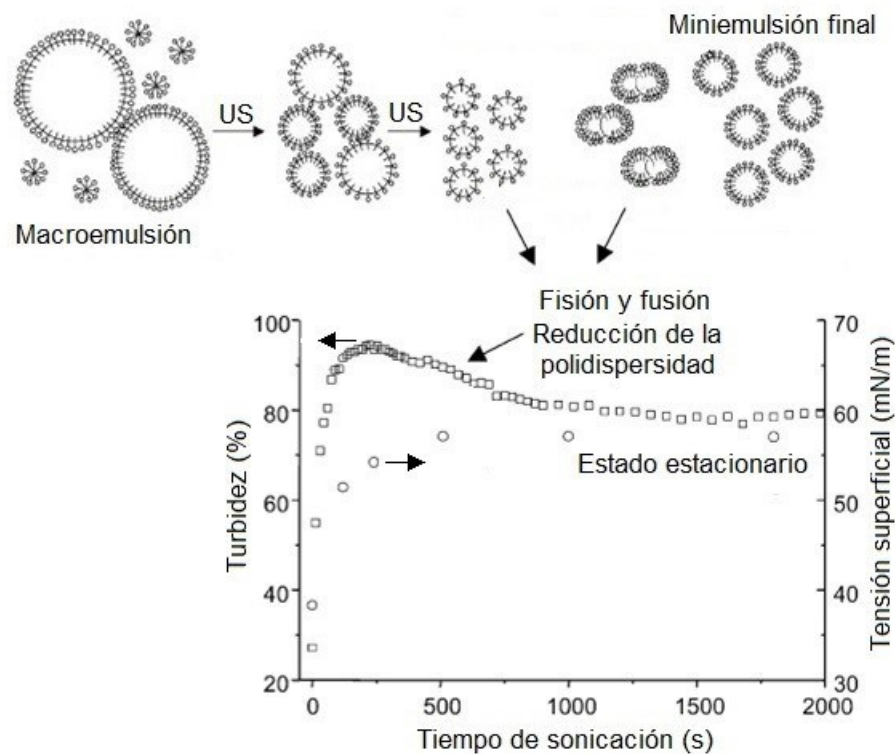


Figura 1.17: Esquema del proceso de formación de la miniemulsión por US, y seguimiento del mismo por mediciones de tensión superficial y turbidimetría (Antonietti y Landfester, 2002).

Como la energía de US se aplica en una región limitada alrededor de la sonda del sonicador, es necesario mantener agitada la dispersión a homogeneizar para que todas las gotas de monómero pasen a través de esta región. Generalmente la operación de sonicación se lleva a cabo en un baño de hielo o en un recipiente refrigerado para eliminar el calor generado. Este tipo de homogeneizador es el que se utilizará en esta Tesis para la preparación de las miniemulsiones.

Entre los equipos mencionados anteriormente, el rotor-estator y principalmente el sonicador, tienen como desventaja su escalado para aplicaciones industriales. Esto se debe a

que el tamaño de gotas que se puede obtener durante la homogeneización de un volumen fijo depende de la potencia del equipo, lo cual limita el volumen que se puede homogeneizar con un equipo determinado y generalmente se aplican para pequeñas cantidades. Por otra parte, el homogeneizador de alta presión no presenta este inconveniente y es el que mejor se adapta para aplicaciones industriales. Actualmente, los homogeneizadores de alta presión industriales están disponibles, por ejemplo, en la industria láctea.

Cabe destacar que el homogeneizador de alta presión es el equipo más eficiente en cuanto a la reducción del tamaño de gota (López et al., 2008; Tang et al., 1992), ya que para un sistema determinado  $\bar{d}_d$  (homogeneizador) <  $\bar{d}_d$  (sonicador) <  $\bar{d}_d$  (rotor-estator).

### **1.5.2. Procesos que controlan la DSD en la miniemulsión.**

Durante el proceso de miniemulsificación la DSD que se obtiene depende de la interacción entre los siguientes fenómenos que ocurren simultáneamente:

- la ruptura de las gotas, que depende del dispositivo de homogeneización y la energía aplicada por unidad de volumen, así como de algunas características de la formulación, tales como la tensión interfacial y la relación de viscosidad entre la fase dispersa y la fase continua;
- la degradación de las gotas por difusión del monómero, que puede ser reducida por la adición de un coestabilizante;
- y la coalescencia de las gotas, controlada por el tipo y la concentración del emulsificante (Ronco, 2015).

#### 1.5.2.1. Coestabilizantes

En una miniemulsión, la distribución de tamaños de gotas es generalmente ancha. La diferencia de potencial químico ( $\Delta\mu_M$ ) del monómero ( $M$ ) contenido en gotas de radios  $r_1$  y  $r_2$  se expresa mediante la Ecuación 1.5.

$$\frac{\Delta\mu_M}{RT} = \frac{2\sigma\bar{V}_M}{RT} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad 1.5$$

donde  $\sigma$  es la tensión interfacial entre la gota y el agua,  $\bar{V}_M$  el volumen molar del monómero,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura. Por lo tanto, si  $r_1 > r_2$  el  $\mu_M$  del monómero en la gota pequeña es mayor que el de la gota grande, y esto ocasiona la difusión del monómero desde las gotas pequeñas a las grandes. Este efecto se conoce como degradación difusional u “Ostwald ripening”, y es la causa de la degradación de la miniemulsión por difusión del monómero. En la Figura 1.18.a se esquematiza este fenómeno, representándose la evolución en el tiempo de dos gotas de diferentes tamaños, y las variables  $\mu_M$  y  $[M]$  para cada una (las líneas de trazos representan el valor de las variables en la gota pequeña, y las líneas continuas las mismas variables en la gota de mayor tamaño). La difusión del monómero desde la gota pequeña a la grande ocasiona el crecimiento de esta última, incrementando la diferencia de  $\mu_M$  entre ambas gotas, y por último la desaparición de la más pequeña.

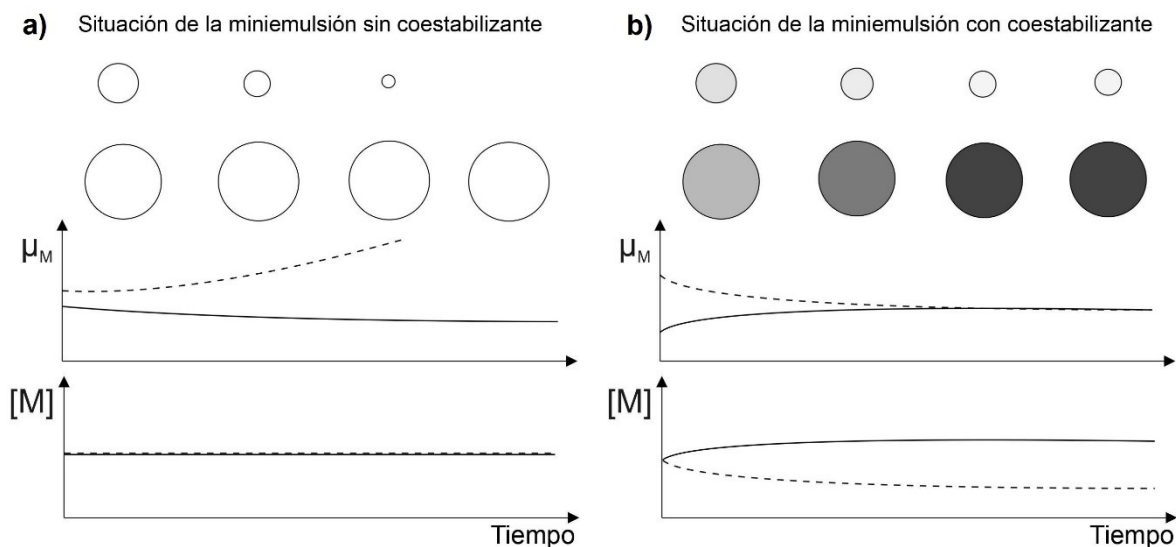


Figura 1.18: Esquema del efecto “Ostwald ripening” sin (a) y con coestabilizante (b), sobre el tamaño de gotas de la miniemulsión,  $\mu_M$ , y la concentración de monómero en las gotas ( $[M]$ ). Las líneas de trazos representan el valor de las variables  $\mu_M$  y  $[M]$  en las gotas más pequeñas, y las líneas continuas en las gotas de mayor tamaño.

Sobre la base de estudios en emulsión, Higuchi y Misra (1962) propusieron contrarrestar la degradación difusional por adición a la fase orgánica de pequeñas cantidades

de un compuesto altamente insoluble en agua. De esta manera se previene o retarda la degradación difusional, ya que éste compuesto permite compensar y equilibrar el  $\mu_M$  del monómero en gotas de diferentes tamaños, como lo muestra la Figura 1.18.b. En este sentido, la difusión del monómero desde la gota pequeña a la más grande es compensada por el aumento de la concentración del coestabilizante en la gota más pequeña.

Los coestabilizantes generalmente usados son alcoholes grasos (ej. alcohol etílico) alcanos de longitud de cadena larga (ej. hexadecano) y monómeros de cadena hidrocarbonada larga (ej. acrilato de octadecilo). El empleo de un coestabilizante polimerizable como los monómeros de cadena hidrocarbonada larga tienen la ventaja que se incorporan covalentemente al polímero después de la polimerización. En los casos restantes el coestabilizante se encontrara en las partículas, pero no formando parte del polímero. Comúnmente, fracciones volumétricas de 2 a 4 % son suficientes para prevenir la degradación de la miniemulsión, y no se han observado mejoras importantes empleando contenidos mayores (Asua, 2002).

#### 1.5.2.2. Emulsificantes

La coalescencia de las gotas, es controlada por el tipo y la concentración del emulsificante. Respecto a los tipos de emulsificantes, se ha empleado una amplia variedad para diferentes sistemas en miniemulsión. Así por ejemplo, se han utilizado emulsificantes no reactivos aniónicos (Choi et al., 1985), catiónicos (Landfester et al., 1999), no iónicos (Chern y Liou, 1999a), como también emulsificantes reactivos (Kitzmilller et al., 1995). Las características requeridas para un emulsificante a utilizarse en la preparación de una miniemulsión son las mismas que se buscan para una emulsión convencional (El-Aasser y Miller, 1997): i) la estructura molecular del emulsificante debe presentar una parte polar y otra no polar; ii) debe ser más soluble en la fase acuosa de manera que esté fácilmente disponible para la adsorción sobre la superficie de las gotas de monómero; iii) debe poder adsorberse

fuertemente y no desplazarse con facilidad cuando dos gotas colisionan; iv) debe permitir reducir la tensión interfacial entre las fases orgánica y acuosa a  $5 \times 10^{-3}$  N/m o menos; y v) debe ser suficientemente económico, no tóxico, y seguro para manipularlo. Una amplia variedad de emulsificantes comerciales cumplen con estos requerimientos.

La cantidad de emulsificante debe ser suficiente para tener un buen recubrimiento de las gotas, pero evitando su exceso, que puede formar micelas y dar origen a nucleación micelar durante la polimerización.

Antonietti y Landfester (2002) investigaron el efecto de la variación de la concentración del emulsificante lauril sulfato de sodio (SLS) en miniemulsiones de St. Las mediciones de diámetro, tensión superficial y área de partículas cubiertas por emulsificante se muestran en la Figura 1.19. Estos resultados fueron determinados sobre los látex finales, considerando que reflejan las características de las miniemulsiones correspondientes al asumir la formación de partículas mediante nucleación en gotas. Nótese que, el aumento de la concentración de SLS permite reducir el diámetro de partícula (Figura 1.19.a), y generar un buen recubrimiento de las mismas por el emulsificante (Figura 1.19.c). Sin embargo, con exceso de SLS, que corresponde a una baja tensión superficial del látex (Figura 1.19.b), las partículas coexisten con micelas, las cuales podrían generar nucleación micelar durante la polimerización. Contrariamente, bajas concentraciones de SLS generan látex con tamaños de partículas mayores, que no están bien recubiertas por emulsificante, y pueden resultar inestables.

De estos resultados se deduce que la concentración de emulsificante tiene un papel primordial en la polimerización en miniemulsión, no sólo porque su presencia evita la coalescencia de las gotas durante el proceso de miniemulsificación, sino porque también puede

dar lugar a la formación de partículas por nucleación micelar, si su concentración es elevada, o puede dar origen a inestabilidad del látex si su concentración es muy baja.

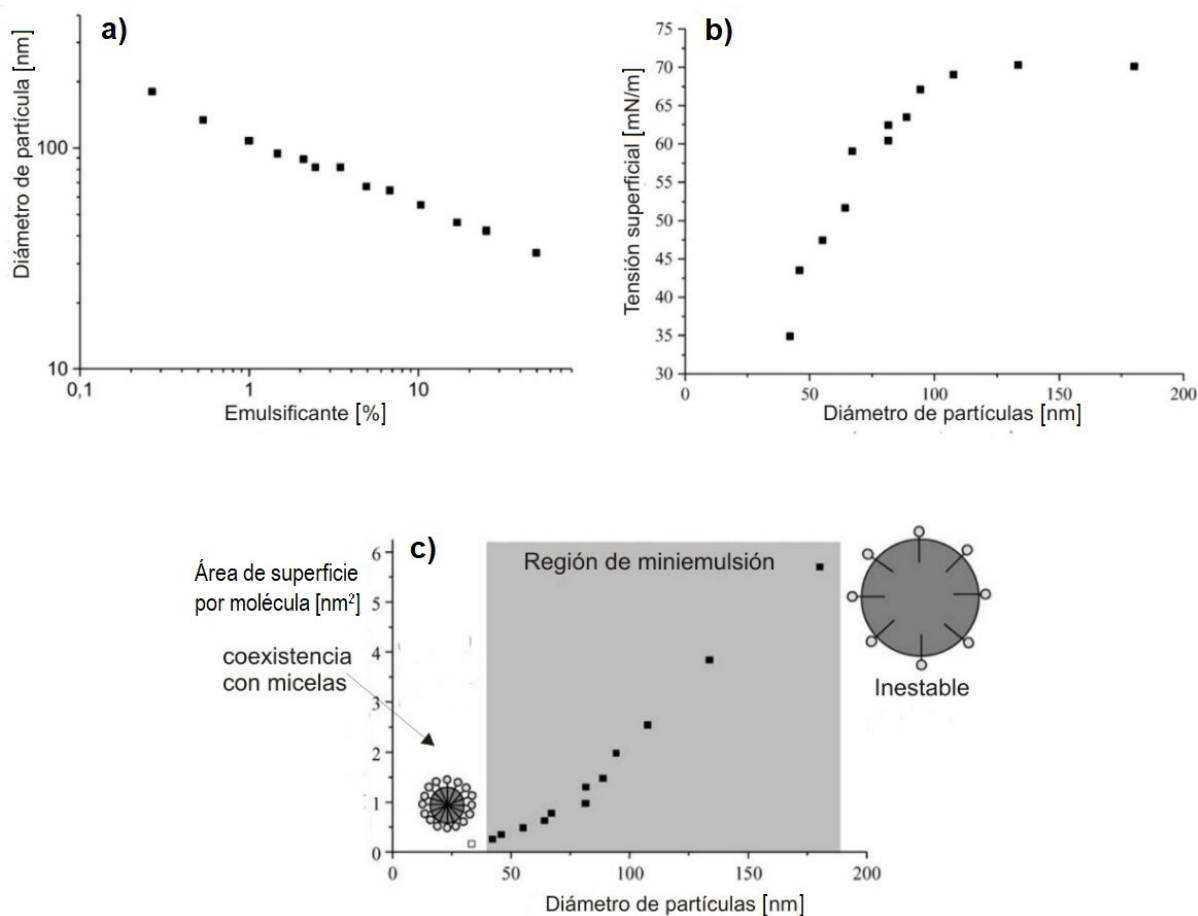


Figura 1.19: Efecto del contenido de emulsificante sobre el tamaño medio de partículas de látex (a), relación con la tensión superficial (b), y área de partículas cubiertas por emulsificante (c) (Antonietti y Landfester, 2002).

### 1.5.3. Estabilidad de la miniemulsión

Es importante determinar la estabilidad de la miniemulsión una vez preparada para garantizar la preservación de las nanogotas hasta la polimerización, e incluso durante esta última.

La miniemulsión puede degradarse por la ocurrencia de diferentes fenómenos como difusión del monómero, coalescencia de las gotas o floculación, sedimentación y “creaming”. El “creaming” tiene lugar cuando la fase dispersa es menos densa que la fase continua, y la sedimentación cuando ocurre lo contrario. Mientras más pequeño sea el tamaño de las gotas,

más estable es la miniemulsión en relación a la sedimentación o “creaming” (Asua, 2002). Por lo tanto, el tipo y la cantidad de emulsificante y coestabilizante, el equipo de homogeneización, potencia y tiempos empleados, como también la temperatura a la que se encuentra la miniemulsión son factores que determinan su estabilidad.

La estabilidad de las miniemulsiones puede ser evaluada determinando el  $\bar{d}_d$  y la DSD a lo largo del tiempo, empleando técnicas como Dispersión de Luz Dinámica (DLS) (Chern y Chen, 1997; Jeong et al., 2003) o Cromatografía de Fraccionamiento Hidrodinámico Capilar (CHDF) (Miller et al., 1994). También, se han empleado otras técnicas indirectas, como la medición del tiempo necesario para la aparición de una línea visible de “creaming” en la miniemulsión (Fontenot y Schork, 1993; Gooch et al., 2000; Reimers y Schork, 1996; Wang y Schork, 1994), o midiendo la fracción de monómero separado por ultra centrifugación (Delgado et al., 1986). En los últimos años, varios autores han determinado la estabilidad de miniemulsiones mediante la técnica de Dispersión de Luz Múltiple que emplean los equipos Turbiscan (Jasinski et al., 2014; Lopez et al., 2011; Rodríguez et al., 2007). Esta técnica, permite una rápida detección de cambios en el tamaño de gotas y/o concentración local, durante la desestabilización de una muestra de miniemulsión, por formación de “creaming”, sedimentación o coalescencia de las gotas. Este último método se ha elegido para caracterizar la estabilidad de las miniemulsiones en esta Tesis, y las características de la medición y del equipo empleado se detallan en la Sección 2.3.1.2 del Capítulo 2.

#### **1.5.4. Nucleación en polimerización en miniemulsión**

Una vez formada la miniemulsión, el proceso de polimerización puede iniciarse mediante la adición de un iniciador soluble en agua, formándose los radicales en la fase acuosa por la descomposición del iniciador, o empleando iniciadores solubles en fase orgánica que generan radicales dentro de las gotas de monómero por encontrarse previamente disueltos en



el(los) monómero(s). Los iniciadores solubles en la fase acuosa generan radicales que suelen ser demasiado hidrofílicos para entrar directamente a la fase orgánica. Por ello, estos radicales primero deben reaccionar con el monómero presente en la fase acuosa hasta alcanzar una longitud que los haga suficientemente hidrofóbicos como para ser absorbidos por las gotas.

En una polimerización en miniemulsión la ocurrencia de nucleación en gotas es un factor importante que asegura la formación de partículas poliméricas con la composición deseada a partir de la formulación inicial. A pesar de su importancia, este mecanismo no está totalmente entendido, y ha dado lugar a resultados conflictivos y a diferentes teorías. En este sentido, algunos autores creen que en las polimerizaciones en miniemulsión se obtienen distribuciones de tamaño de partículas (PSD) angostas (Wang y Schork, 1994), mientras que otros reportan largos períodos de nucleación, y afirman que la polimerización en miniemulsión intrínsecamente genera PSD anchas (Blythe et al., 1999; Miller et al., 1995), lo que resulta una ventaja para la producción de látex con altos contenidos de sólidos y baja viscosidad (Unzué y Asua, 1993).

La consideración de la nucleación en gotas como único mecanismo de nucleación ha generado también cierta controversia. Para algunos autores, la nucleación de todas las gotas es una característica intrínseca de la polimerización en miniemulsión (Antonietti y Landfester, 2002; Landfester et al., 2004), mientras que otros piensan que sólo se nuclea una fracción de las gotas (Choi et al., 1985; Delgado et al., 1986). En relación a esto último, se ha reportado la existencia de otros mecanismos de nucleación, distintos a la nucleación en gotas, como la nucleación micelar en determinadas polimerizaciones en miniemulsión con altas concentraciones de emulsificante (Lim y Chen, 2000; Sæthre et al., 1995). Sin embargo, en la mayoría de los casos se evita la presencia de micelas ajustando la concentración de emulsificante y las condiciones de homogeneización. Pero aún en estas condiciones, puede

haber nucleación homogénea causada por la precipitación de oligoradicales que crecen en la fase acuosa. En la polimerización en miniemulsión de estireno (St) y acrilato de butilo (BA), Huang et al. (1998) observaron que al incrementar la concentración de emulsificante, pero manteniéndola por debajo de la CMC, la contribución a la formación de partículas por nucleación homogénea aumenta, como consecuencia de una mayor capacidad de estabilización con emulsificante de los precipitados produciéndose a partir de los oligoradicales formados en la fase acuosa. También se ha reportado la ocurrencia de nucleación homogénea en la síntesis de látex híbridos (Goikoetxea et al., 2009; Lopez et al., 2011; Ronco, 2015; Ronco et al., 2015a, 2015b y 2013a) dando origen a partículas homogéneas compuestas solamente por el polímero formado a partir de los monómeros. Dado que estos mecanismos de nucleación secundaria se ven favorecidos cuando se emplean iniciadores solubles en fase acuosa, los mismos pueden reducirse con el uso de iniciadores solubles en fase orgánica (Chern y Liou, 1999b; Ronco, 2015; Ronco et al., 2015b).

La determinación del número de gotas ( $N_d$ ) de la miniemulsión y la evolución del número de partículas ( $N_p$ ) a lo largo de la polimerización, como las distribuciones de tamaño de gotas y partículas, permiten inferir sobre el mecanismo de nucleación involucrado. En una polimerización en miniemulsión con nucleación en gotas, como principal mecanismo de formación de partículas,  $N_d$  y  $N_p$  deberían ser semejantes. Por lo tanto, si se calcula el cociente  $N_p/N_d$  se puede inferir que: i) una alta eficiencia de nucleación en gotas daría  $N_p/N_d \approx 1$ ; ii) una significativa formación de partículas por mecanismos de nucleación secundaria, con respecto a las gotas de la miniemulsión, resultaría en  $N_p/N_d \gg 1$ ; y iii) una ineficiente nucleación de gotas y como resultado la desintegración de las gotas no nucleadas por difusión del monómero a las partículas en crecimiento, se visualizaría como  $N_p/N_d \ll 1$ .

### **1.5.5. Aplicaciones de la polimerización en miniemulsión**

La nucleación de gotas es la característica distintiva de la polimerización en miniemulsión, que minimiza el transporte de los reactivos a través de la fase acuosa, y permite que esta técnica se emplee en la síntesis de productos que requieren del contacto de materiales. En lo que sigue, se detallan algunas de las aplicaciones de esta técnica de polimerización, que se han investigado hasta el momento.

#### 1.5.5.1. Producción de látex con alto contenido de sólidos y baja viscosidad

La obtención de látex con alto contenido de sólidos, es un aspecto industrialmente importante, pero en la práctica el contenido de sólidos está limitado por la viscosidad de los látex. Sin embargo, al incrementar la polidispersidad de la distribución de tamaño de partículas, puede reducirse la viscosidad, ya que las partículas pequeñas ocupan los espacios huecos que quedan entre las partículas de mayor tamaño. La polidispersidad es una característica frecuente en los látex sintetizados por polimerización en miniemulsión, debido a los largos períodos de nucleación que originan PSD anchas (Blythe et al., 1999; Miller et al., 1995). Por esta razón, mediante polimerización en miniemulsión es posible sintetizar látex con contenidos de sólidos superiores al 60 % (Leiza et al., 1997; Unzué y Asua, 1993) y con viscosidades mucho menores que las de los mismos látex sintetizados por polimerización en emulsión (Masa et al., 1993).

#### 1.5.5.2. Encapsulación de compuestos

La encapsulación de compuestos inorgánicos en matrices poliméricas es de gran interés para la industria cosmética, farmacéutica, de pinturas, y para obtener partículas reforzadas que pueden emplearse como rellenos de polímeros. Erdem et al. (2000a, 2000b, 2000c) demostraron las ventajas de la polimerización en miniemulsión como método para encapsular compuestos inorgánicos, tales como el  $\text{TiO}_2$ , que se encuentran dispersos en las

gotas de monómero (en este caso St). Bechthold, et al. (2000) también estudiaron la encapsulación mediante polimerización en miniemulsión de  $\text{CaCO}_3$  en partículas de poliestireno (PS) conteniendo hexadecano como coestabilizante, extendiendo luego el método a la encapsulación de negro de humo.

Tang y Dong (2009) estudiaron el mecanismo de polimerización en miniemulsión para obtener nanocompuestos de poliestireno/ZnO. Comprobaron que la encapsulación de ZnO alcanzó a 95 % cuando se utilizó como agente de acoplamiento 0,6 % en peso de 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES), con respecto al ZnO. Estas nanopartículas mostraron buena capacidad de dispersión en la película, la cual puede ser utilizada como recubrimiento con propiedades antibacterianas. Bonnefond et al. (2015) prepararon, caracterizaron y ensayaron películas híbridas acrílico/ $\text{TiO}_2$ , para propósitos antibacterianos, e investigaron el efecto de la carga de  $\text{TiO}_2$  sobre la actividad fotocatalítica de las mismas. Los experimentos confirmaron la adhesión bacteriana cualitativa en las películas híbridas, que resultó un efecto beneficioso, en comparación con la película acrílica original. Las superficies con mayor rugosidad presentaron un mejor efecto en la inactivación de *E. coli*. Ambos, Zhang et al. (2009) y Chen et al. (2015), sintetizaron nanopartículas inorgánicas/orgánicas con morfología especial, tamaño controlable, y buena estabilidad mediante polimerización en miniemulsión y obtuvieron partículas híbridas de poliestireno/ $\text{SiO}_2$  con una estructura de frambuesa. Esta estructura jugó un papel importante en la estabilización tanto en fuertes entornos electrolíticos básicos como ácidos.

La polimerización en miniemulsión de St también se ha empleado para encapsular colorantes fluorescentes, para obtener partículas que puedan emplearse como trazadores (Ando y Kawaguchi, 2005; Tronc et al., 2003), y magnetita (Hoffmann et al., 2001; Landfester y Ramírez, 2003; Ramírez y Landfester, 2003) con potenciales aplicaciones biomédicas, como

por ejemplo la detección por resonancia magnética y la destrucción de células tumorales por hipertermia. La incorporación de nanomateriales inorgánicos en una matriz de polímero a escala nanométrica es un método común para preparar nanopartículas híbridas orgánico-inorgánicas, las cuales, pueden ser utilizadas como bloques de construcción para preparar películas híbridas con mejores propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas, magnéticas y de resistencia a la radiación UV (Paul y Robeson, 2008; Ray y Okamoto, 2003).

Para incidir sobre las propiedades ópticas, Zhang et al. (2013) prepararon nanopartículas híbridas fluorescentes a través de polimerización en miniemulsión, encapsulando un polímero conjugado fluorescente (Poli [2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-p-fenilenvinileno]) con poliestireno. La superficie de las nanopartículas híbridas fue modificada con grupos carboxilo, utilizando ácido acrílico como comonomero. Las investigaciones se centraron en la preparación de nanopartículas híbridas en miniemulsión; no avanzándose del mismo modo en las aplicaciones. Así, las nanopartículas híbridas magnéticas o fluorescentes solo se emplearon como herramientas de diagnóstico en experimentos in vitro de células. Para su aplicación y producción industrial se requiere de investigaciones adicionales que abarquen la cinética de la reacción, el modelado del proceso, y el tipo de reactor a emplear (Qi et al., 2014). Tamai et al. (2013) obtuvieron una película híbrida acrílico/ZrO<sub>2</sub>, uniforme y transparente, observando que los índices de refracción de las mismas aumentaron con el contenido de ZrO<sub>2</sub>. Dicha propiedad podría ser aplicada para ajustar los índices de refracción de los recubrimientos a base de agua.

#### 1.5.5.3. Encapsulación de líquidos

Una aplicación de la polimerización en miniemulsión que ha tenido mucho interés en los últimos tiempos, es la síntesis de nanocápsulas que permitan contener líquidos hidrofóbicos o hidrofílicos. La Figura 1.20 resume los diferentes métodos en miniemulsión que se emplean

para este propósito. En el caso a) de la Figura 1.20, se prepara una miniemulsión directa, con la fase orgánica formada por monómero (o una mezcla de monómeros) y un aceite orgánico en alta concentración. Durante la polimerización, el polímero formado y el aceite separan en fases, dando lugar a las nanocápsulas (Tiarks et al., 2001). Recientemente, Ronco et al. (2018) emplearon esta técnica para sintetizar nanocápsulas de polimetacrilato de metilo (PMMA) con incorporación de nanopartículas magnéticas, con potencialidad como sistema de tratamiento oncológico mediante hipertermia y liberación simultánea de fármacos.

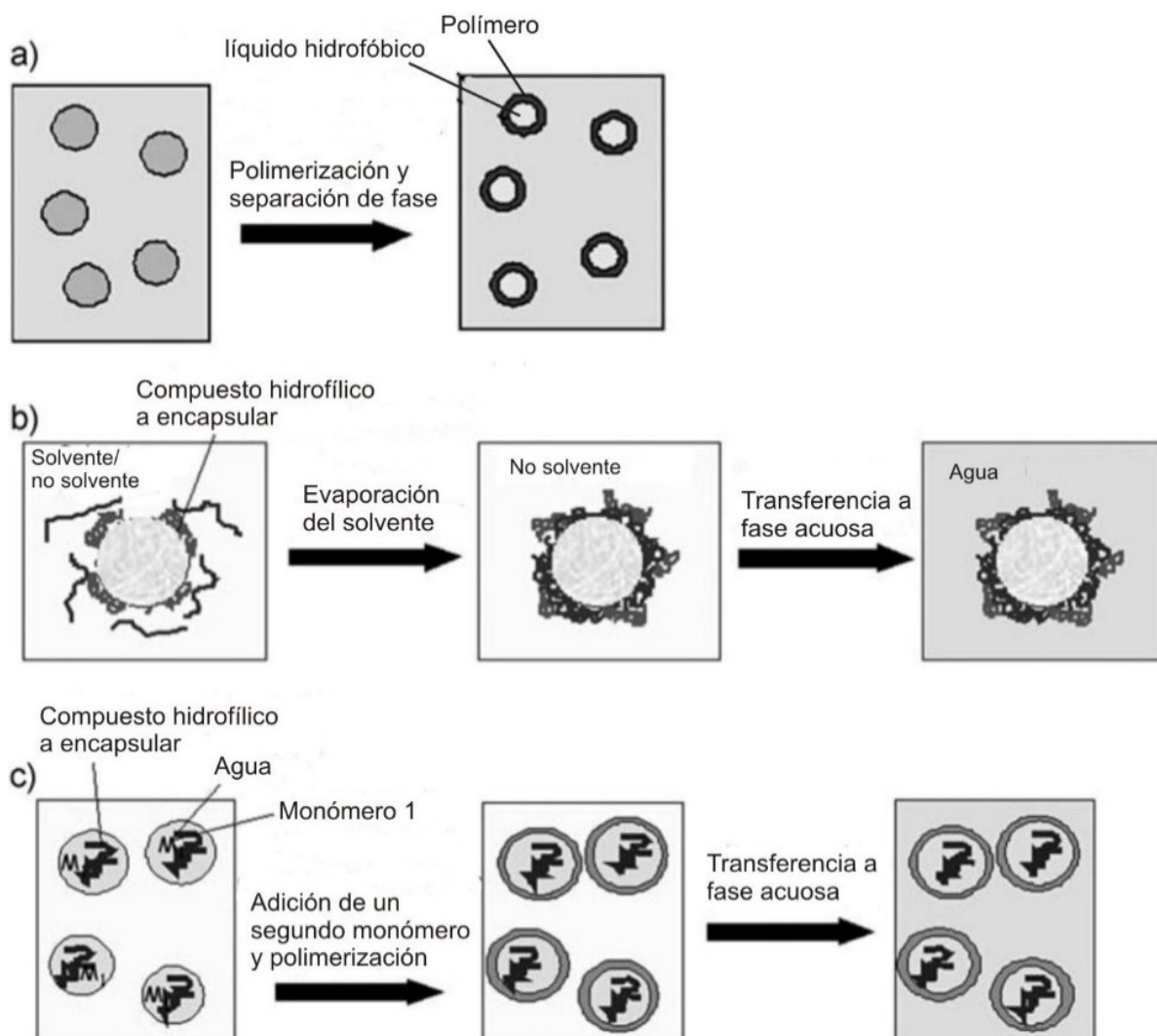


Figura 1.20: Técnicas de formación de nanocápsulas por polimerización en miniemulsión (Landfester, 2009).

Por otra parte, algunos líquidos hidrófilos, que contengan disuelto alguna droga o agente terapéutico, pueden encapsularse mediante polimerización en miniemulsión inversa,

empleando las técnicas de polimerización interfacial (Figura 1.20.c), o por procesos de nanoprecipitación (Figura 1.20.b). Después de la formación de las nanocápsulas, la fase hidrófoba continua se puede eliminar y se sustituye por un medio acuoso (Landfester, 2009). Estos métodos permiten obtener nanocápsulas que pueden estar constituidas por polímeros biocompatibles y biodegradables, para diferentes aplicaciones biomédicas, como sistemas de liberación de drogas o marcadores.

Wang et al. (2015) sintetizaron un colorante polimerizable rojo, 1-(6-acrylamidohexylamino) antraquinona (AHAQ), el cual se empleó para preparar látex de polímero de color, utilizando estireno y acrilato de butilo como monómeros principales. Concluyeron que la polimerización en miniemulsión es un proceso fácil y adecuado para encapsular tinturas insolubles en agua, resultando un látex coloreado unido covalentemente, con ventajas importantes en resistencia a la migración del colorante y en aspectos de resistencia a la luz, que pueden ser utilizados como materiales formadores de películas coloreadas para recubrimientos en base agua, pinturas, tintas, etc.

#### 1.5.5.4. Producción de látex híbridos

La producción de látex poliméricos híbridos, tiene un importante interés no sólo académico sino también industrial, para la producción de materiales libres de solventes orgánicos que combinan las propiedades positivas de dos polímeros en forma sinérgica, esperándose mejores propiedades en el material resultante como consecuencia del contacto íntimo entre sus componentes (Asua, 2002). Gooch et al., (2000) llevaron a cabo la polimerización en miniemulsión híbrida con monómeros acrílicos (metil metacrilato, acrilato de butilo y ácido acrílico) en presencia de poliuretanos modificados con aceite. A diferencia de los látex híbridos, las mezclas preparadas a partir de estas partículas muestran evidencia de separación de fases (Wang et al., 2005). Una mejor homogeneidad de los híbridos conduce a

propiedades mecánicas elastoméricas mejoradas, que pueden obtenerse mediante la polimerización en miniemulsión híbrida de monómeros acrílicos en presencia de ácido linoleico y aceite de girasol (Guo y Schork, 2008). La característica de la polimerización en miniemulsión de evitar la transferencia de materia a través de la fase acuosa, ha permitido incorporar resinas alquídicas, epoxídicas, y poliuretánicas, en formulaciones de miniemulsiones de monómeros acrílicos, con el objetivo de sintetizar recubrimientos o adhesivos en base acuosa. Así por ejemplo, Li et al. (2005) y Lopez et al. (2011) sintetizaron nanopartículas híbridas poliuretano/acrílicas por polimerización en miniemulsión, con el objetivo de obtener un adhesivo sensible a la presión (PSA), en una única etapa de polimerización en la cual ocurren al mismo tiempo reacciones de polimerización radicalaria y de policondensación.

Wang, et al. (1996) compararon copolimerizaciones en emulsión y miniemulsión de monómeros acrílicos en presencia de una resina alquídica. Observaron que las emulsiones de monómero preparadas para las reacciones en miniemulsión eran mucho más estables y las polimerizaciones se desarrollaban en ausencia de coágulos. Con esta comparación se demostró que el proceso en miniemulsión es más eficaz para la incorporación de una resina alquídica en nanopartículas de un copolímero acrílico. Esto fue confirmado por Wu et al. (1999) luego de la caracterización de los polímeros híbridos obtenidos. Posteriormente Goikoetxea et al. (2009) sintetizaron nanopartículas híbridas acrílico/alquídicas por polimerización en miniemulsión, con el fin de obtener un recubrimiento libre de solventes orgánicos, con altos contenidos de sólidos (50 %), microestructura molecular del polímero híbrido controlada (Minari et al., 2009a) y con reducido contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) mediante post-polimerización con iniciadores redox (Minari et al., 2009b). Wang et al. (2010) y Goikoetxea et al. (2010), investigaron los efectos de aumentar y controlar la compatibilización entre las fases alquídica y acrílica mediante la funcionalización con metacrilato de glicidilo



(GMA). Estos trabajos demostraron que los látex resultantes presentaron muy buenos desempeños como recubrimiento, desarrollando redes reticuladas con mayor dureza.

Lopez et al. (2013) y Udagama et al. (2011) investigaron la influencia de la incorporación de un agente de transferencia de cadena (CTA), como el n-docecilmercaptano, sobre la cinética de la polimerización en miniemulsión, la microestructura del polímero, la morfología de las partículas, y el rendimiento del adhesivo de las nanopartículas híbridas poliuretano/acrílicas obtenidas. La estructura molecular juega un papel crucial en la determinación de las propiedades finales de los materiales. Es por ello, que el análisis de las propiedades mecánicas y adhesivas de las películas permitió identificar las condiciones óptimas de reacción, utilizando un método de polimerización en miniemulsión sencillo, para las cuales es posible obtener látex híbridos poliuretano/acrílico con alto contenido de sólidos, con buenas propiedades adhesivas (Udagama et al., 2011). Más recientemente, Daniloska et al. (2014) sintetizaron mediante fotopolimerización en miniemulsión partículas híbridas poliuretano/acrílico, las cuales experimentaron formación espontánea de nanogeles dentro de las mismas, durante el almacenamiento a temperatura ambiente. Utilizando la técnica analítica de fraccionamiento de campo y flujo con flujo asimétrico para la caracterización de los látex, lograron identificar el tiempo de almacenamiento en el cual la estructura molecular del nanogel proporciona una alta adherencia por pegajosidad y una excelente resistencia al cizallamiento a alta temperatura.

En el Grupo donde se desarrolló la presente Tesis, y durante el trabajo de Tesis Doctoral de la Dra. Ludmila I. Ronco (Ronco, 2015) se han realizado aportes relacionados con la cinética de la polimerización en miniemulsión y con la producción de nanopartículas híbridas. Así por ejemplo, en Ronco et al. (2015a) se investigaron los mecanismos de nucleación presentes en la polimerización en miniemulsión de estireno con diferentes tamaños de gotas y

sistemas de iniciación, que proveen una amplia combinación en relación a la fase donde ocurre principalmente la iniciación, la fase más afín para los radicales formados, y la velocidad de iniciación. Luego, en Ronco et al. (2013a y 2015b) se investigó la obtención de nanopartículas híbridas de poliestireno y cauchos de polibutadieno (PB) con contenidos de sólidos moderados (20 - 30 %) y altos (50 %), para su potencial aplicación como reforzadores de impacto. Se observó que tanto la morfología de las nanopartículas y del material, como su desempeño mecánico como material resistente al impacto, están fuertemente gobernadas por el iniciador empleado. Por último, en Ronco et al. (2016) se estudiaron diferentes estrategias de post-tratamiento de los látex híbridos con el objetivo de reducir el contenido de estireno residual, sin afectar el desempeño mecánico de los materiales.

## 1.6. MOTIVACIÓN

Un caso no abordado en la bibliografía es la producción de recubrimientos horneables en base acuosa que garanticen el contacto íntimo entre las resinas (Sanders, 1999). Los recubrimientos comerciales en base a solventes contienen en su formulación una resina acrílica hidroxilada de baja  $T_g$  junto con una resina melamina-formaldehído (MF) de elevado peso molecular y soluble en el solvente vehículo. La baja  $T_g$  de la resina acrílica permite la formación adecuada de la película, mejorando sus propiedades mecánicas mediante el entrecruzamiento a alta temperatura (curado) entre los grupos metoxilo de la MF de alto peso molecular y los hidroxilos de la parte acrílica (Zhang et al., 2010).

Las resinas MF son la clase de agentes de reticulación más ampliamente utilizados en recubrimientos industriales (Jones et al., 1994; Nakamichi, 1986; Santer, 1984). Se producen por tratamiento de melamina con formaldehído y posterior eterificación con un alcohol como se detalló en la Sección 1.3.2. Este procedimiento se presta a la producción de una amplia gama de resinas. El peso molecular promedio en número oscila entre menos de 1.000 a más de 10.000

g/mol. Las características de reticulación y solubilidad en agua de las resinas MF dependen de su proceso de producción, es decir, del grado de formilación (metilolación), del grado de eterificación, del alcohol seleccionado y del peso molecular (Huang y Jones, 1996).

Tal como se detalló en la Sección 1.4.1, existen varios intentos para sintetizar recubrimientos horneables en base acuosa mediante la polimerización en emulsión de monómeros acrílicos con funcionalidades hidroxilo y/o carboxilo seguido por la inclusión (por mezclado físico) de una resina MF de bajo peso molecular y soluble en agua (Bas y Soucek, 2013; Chang, 1988; Han y Zhang, 2011; Liu et al., 2008; Soucek y Pedraza, 2009; Tang et al., 2004). Los principales motivos de las inferiores propiedades obtenidas por mezcla con respecto a su homólogo en base solvente son la heterogeneidad de las películas y la irregularidad en las propiedades, y menor reticulación durante el curado por usar una MF de bajo peso molecular. Si se selecciona una resina MF soluble en agua, la mayor parte permanecerá en la fase acuosa del látex, con el potencial de reticulación no uniforme y tal vez inestabilidad química. Si, por el contrario, se utiliza una resina MF hidrofóbica, esta puede separarse, emulsionarse con micelas de tensioactivo y/o asociarse con partículas de látex (en su superficie si es incompatible con el látex, y/o quizás, impregnando lentamente las partículas, si es compatible). Esta situación podría también causar reticulación no uniforme, inestabilidad mecánica y cambios con el tiempo de las características del látex a medida que el sistema tiende lentamente al equilibrio (Bashleben et al., 1985; Chang, 1988; Hahn Jr, 1989; Huang y Jones, 1996).

### **1.6.1. Estudios Preliminares**

Utilizando dos resinas comerciales: Resina acrílica hidroxilada – INDACRIL® SC1321 (A1321) y resina melamina-formaldehído iso-butilada - INDUMEL® MF1660, aportadas por la empresa INDUR S.A.C.I.F.I., se planteó la posibilidad de incorporar MF a un látex acrílico con funcionalidad hidroxilo, mediante mezcla física. Primeramente se obtuvo la

melamina-formaldehído iso-butilada por evaporación (mediante vacío) del solvente de la resina MF1660 comercial (Sección 2.1.1), Posteriormente se sintetizó el látex mediante polimerización en emulsión de los monómeros: metacrilato de metilo (MMA), acrilato de butilo (BA), estireno (St) y metacrilato de hidroxietilo (HEMA). Los monómeros no funcionales (MMA, BA y St, en este caso) se seleccionaron con base a su efecto sobre la  $T_g$ , la resistencia a la intemperie y el costo (Wicks Jr et al., 2007), empleándose en una proporción típica de formulaciones de revestimientos acrílicos acuosos horneables. Luego se incorporó al látex un 15 % en peso en base al polímero de resina MF, y se lo mantuvo bajo agitación durante 24 h.

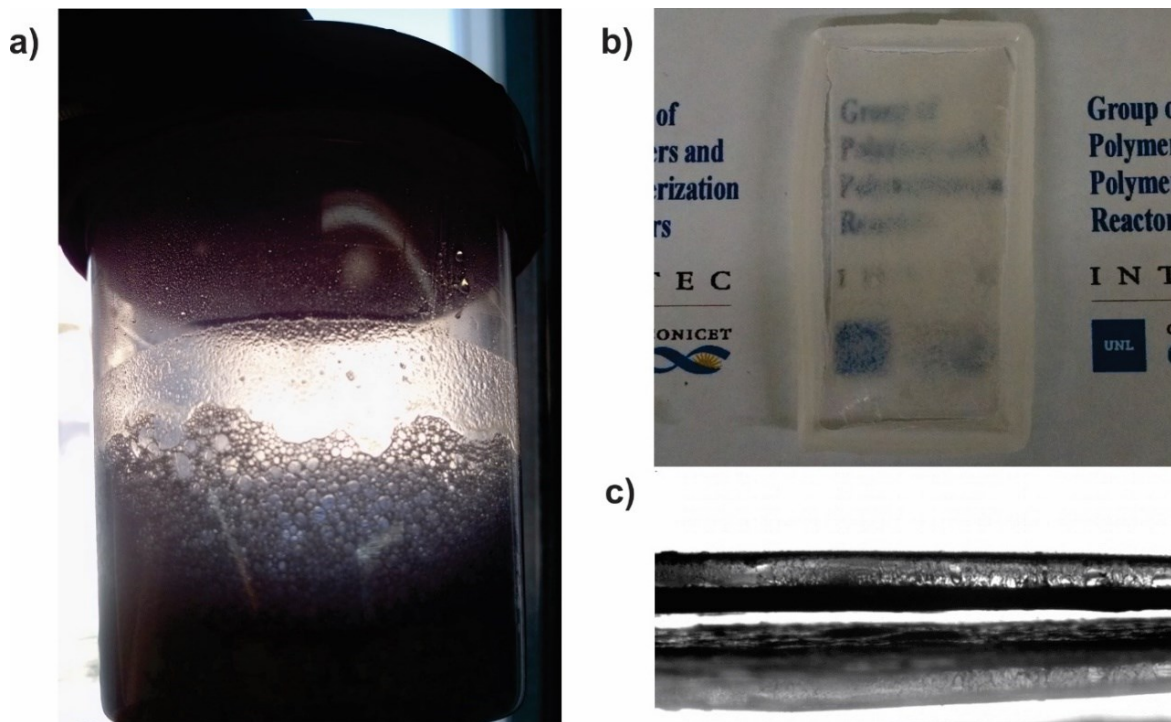


Figura 1.21: Mezcla física del látex acrílico y MF (a) y película formada: vista superficial (b) y corte (c).

Los resultados de este experimento se muestran en la Figura 1.21. Al finalizar la etapa de mezcla se observó que no resultó homogénea (a). Además, durante la formación de película los agregados sedimentaron y formaron una capa opaca (b y c). Se observó que la MF no se compatibilizó con el látex acrílico y que la mezcla se separó, quedando una capa inferior opaca

de MF y una capa superior de polímero acrílico transparente. De este experimento se concluyó que la resina MF utilizada presenta poca solubilidad en un látex acrílico acuoso hidroxilado, (polimerizado en emulsión), separándose en fases durante la formación de película, lo que demuestra que la mezcla física no garantiza la compatibilización de ambos materiales y de sus propiedades en el recubrimiento final.

La polimerización en miniemulsión de monómeros acrílicos en presencia de una resina MF de alto peso molecular e insoluble en fase acuosa, podría permitir mejorar la compatibilidad del sistema y por lo tanto las propiedades de aplicación de las películas así formadas para su aplicación como recubrimientos.

## **1.7. OBJETIVOS**

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es desarrollar un proceso tecnológico que permita producir, con un sistema que no dañe al medio ambiente, nanopartículas acrílico/melamina dispersas en agua con microestructura y nanomorfología controladas, de bajo impacto ambiental y capacidad de reticulación controlada. Para ello, se pone especial énfasis en el proceso de polimerización en miniemulsión de monómeros acrílicos en presencia de una resina MF; y en la aplicación de los látex así obtenidos como nuevos recubrimientos curables.

### **1.7.1. Objetivos específicos**

Para alcanzar el objetivo general planteado se proponen los siguientes objetivos específicos:

- i. Incorporar MF al polímero acrílico mediante polimerización en miniemulsión.
- ii. Desarrollar estrategias de polimerización capaces de ser aplicadas en gran escala y que permitan obtener látex (en base acuosa) con altos contenidos de sólidos, que hagan al producto atractivo desde el punto de vista industrial y comercial.

- iii. Diseñar estrategias que permitan el control de la nanomorfología de las partículas y de la microestructura del polímero, favoreciendo la combinación positiva de las propiedades de los materiales involucrados, de acuerdo a su aplicación en recubrimientos horneables.
- iv. Alcanzar un desempeño de los látex obtenidos con esta propuesta, acorde a los estándares de los recubrimientos a base solvente.

## CAPÍTULO 2

### Materiales, Procesos de Síntesis y Métodos de Caracterización

#### 2.1. MATERIALES

La Tabla 2.1, contiene la descripción de los reactivos que se emplearon a lo largo del trabajo experimental de la presente Tesis Doctoral. Con excepción de la resina de melamina-formaldehído (MF) isobutilada, todos los reactivos se utilizaron como fueron recibidos sin ninguna purificación adicional. Para su uso, la resina MF se secó bajo vacío y a temperatura ambiente hasta peso constante. El agua empleada a lo largo de todo el trabajo fue destilada y desmineralizada (DDI).

*Tabla 2.1: Descripción de los reactivos empleados durante el trabajo experimental.*

<b>Reactivo</b>	<b>Función</b>	<b>Proveedor</b>	<b>Características</b>
Metacrilato de hidroxietilo (HEMA)	Monómero	Evonik Visiomer HEMA	98 % de pureza
Estireno (St)	Monómero	Petrobras Argentina S.A.	Grado técnico
Acrilato de butilo (BA)	Monómero	AkzoNobel	Grado técnico
Metacrilato de metilo (MMA)	Monómero	Sigma-Aldrich	99 % de pureza
Ácido acrílico (AA)	Monómero	Sigma-Aldrich	99 % de pureza
Resina melamina-formaldehído (MF) iso-butilada - INDUMEL MF1660	Agente de curado o reticulación	INDUR S.A.C.I.F.I.	Solución al 60 % en xileno y con trazas de iso-butanol (iBOH)
Persulfato de potasio (KPS)	Iniciador	Mallinckrodt	99 % de pureza
Peróxido de benzoilo (BPO)	Iniciador	AkzoNobel Perkadosx L-W75	Con 25 % de agua
Acrilato de octadecilo (OA)	Coestabilizante	Sigma-Aldrich	97 % de pureza
Dodecil difenil-eter disulfonato de sodio	Emulsificante	Dow, Dowfax 2EP o Dowfax 2A1	45 % de pureza

Reactivo	Función	Proveedor	Características
Hidroquinona (HQ)	Inhibidor de radicales libres	Fluka	> 99 % de pureza
Bicarbonato de sodio (NaHCO <sub>3</sub> )	Regulador de pH (buffer)	Cicarelli	Pro-análisis
tert-dodecil mercaptano (tDM)	Agente de transferencia de cadena	Sigma-Aldrich	> 97 % de pureza
Cloroformo deuterado (CDCl <sub>3</sub> )	Solvente RMN	Merck	Grado de deuteración 99,8 %
Metil etil cetona (MEK)	Solvente en la determinación de resistencia química de recubrimientos	Anedra	99 % de pureza
Tetrahidrofurano (THF)	Solvente en la determinación de contenido de gel	Cicarelli	Pro-análisis
	Eluyente en cromatografía de exclusión por tamaños	J.T. Baker	Grado HPLC
Cloruro de calcio anhidro (CaCl <sub>2</sub> )	Agente deshidratante	Aldrich	96 % de pureza.

### 2.1.1. Caracterización de la Resina Melamina-formaldehído

Debido a que la resina MF empleada en esta Tesis es de grado industrial y a que la información disponible de su estructura molecular es escasa, se procedió a su caracterización. De acuerdo a las especificaciones técnicas del proveedor, la resina MF es no plastificada, isobutilada o butilada, muy reactiva de alta compatibilidad en alifáticos y bajo tenor de formaldehído libre. La misma, luego de la eliminación de la fase volátil, fue caracterizada por espectrometría infrarroja (IR) por transformada de Fourier en modo reflectancia difusa (DRIFT); y por resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H-RMN).

En el caso de la espectroscopia IR se empleó un espectrómetro FT-IR Nicolet 8700 del Grupo de Oleoquímica y Catálisis, de INTEC, con un detector criogénico de telurio de mercurio y cadmio, MCT-A (resolución 4 cm<sup>-1</sup>) equipado con una celda DRIFT (Harrick Scientific),



donde se colocó la resina MF (Figura 2.1). El procesamiento del espectro se realizó con el software Omnic 8.0. En la Figura 2.2 se observa el resultado del comando de interpretación espectral IR, incluido en el software, el cual examina las ubicaciones de los números de onda y las intensidades de los picos del espectro de la muestra permitiendo determinar qué grupos funcionales químicos pueden estar presentes. De su análisis se revela la presencia de aminas secundarias, vibraciones de estiramiento entre  $3.360 - 3.310 \text{ cm}^{-1}$ , deformación entre  $1.650 - 1.550 \text{ cm}^{-1}$  y flexión fuera del plano entre  $770 - 880 \text{ cm}^{-1}$  del enlace N-H y estiramiento entre  $1.180 - 1.140 \text{ cm}^{-1}$  del enlace C-N (región delimitada verde); presencia de alcoholes primarios, vibraciones de estiramiento del enlace C-O y deformación del enlace O-H alrededor de  $1.050 \text{ cm}^{-1}$  y estiramiento del enlace O-H entre  $3.200 - 3.600 \text{ cm}^{-1}$  (región delimitada negra); e hidrocarburos alifáticos, vibraciones de estiramiento entre  $2.850 - 3.000 \text{ cm}^{-1}$  de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ ; deformación simétrica del grupo  $\text{CH}_3$  entre  $1.370 - 1.390 \text{ cm}^{-1}$  y deformación asimétrica del grupo  $\text{CH}_3$  y vibración tijera del enlace  $\text{CH}_2$  entre  $1.450 - 1.470 \text{ cm}^{-1}$  (región delimitada azul). Con esta información se podría indicar que la resina MF cuenta con: i) aminas secundarias, indicando metilolación parcial de la melamina; ii) grupos alcoholes del metilol del formaldehído que no fueron eterificados; y iii) grupos alifáticos productos de la eterificación con alcoholes (ver Capítulo 1, Sección 1.3.2).

Para determinar la cantidad de grupos funcionales unidos a la melamina, se analizó por  $^1\text{H}$  RMN una muestra de MF1660 disuelta en  $\text{CDCl}_3$ . Los experimentos de  $^1\text{H}$  RMN se realizaron en un espectrómetro Bruker Avance II (300 MHz) del INTEC. Los cambios químicos se informan en unidades  $\delta$  (ppm) usando la señal de disolvente residual como referencia (7,27 ppm). Los espectros adquiridos, como las simulaciones de las posibles estructuras, fueron procesados mediante el software MestReNova v10.0.2 (Mestrelab Research S.L.). Este software permite producir simulaciones espectrales de sistemas de espines a partir de datos

introducidos por el usuario, la manipulación de múltiples espectros a fin de realizar comparaciones u operaciones aritméticas entre ellos, entre muchas otras aplicaciones.

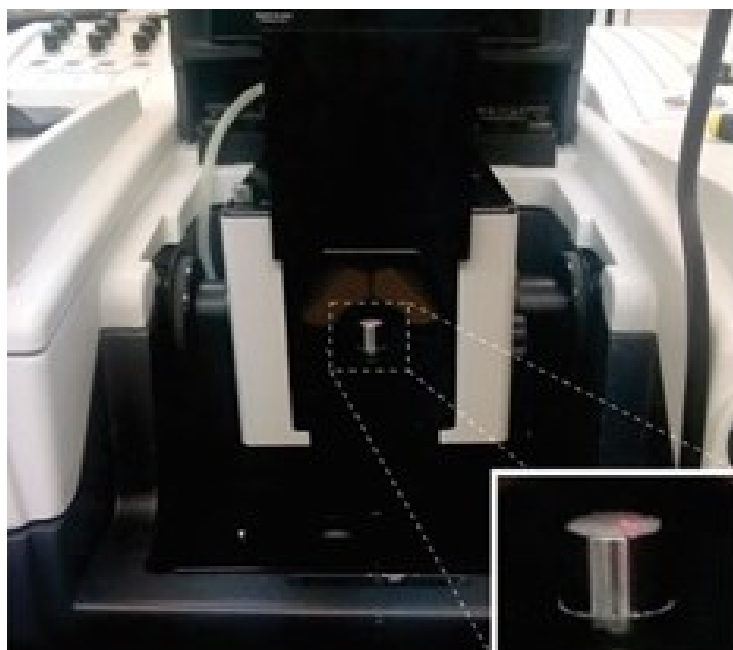


Figura 2.1: Accesorio DRIFT montado en espectrómetro FT-IR Nicolet 8700 conteniendo resina MF en el portamuestra (ampliación).

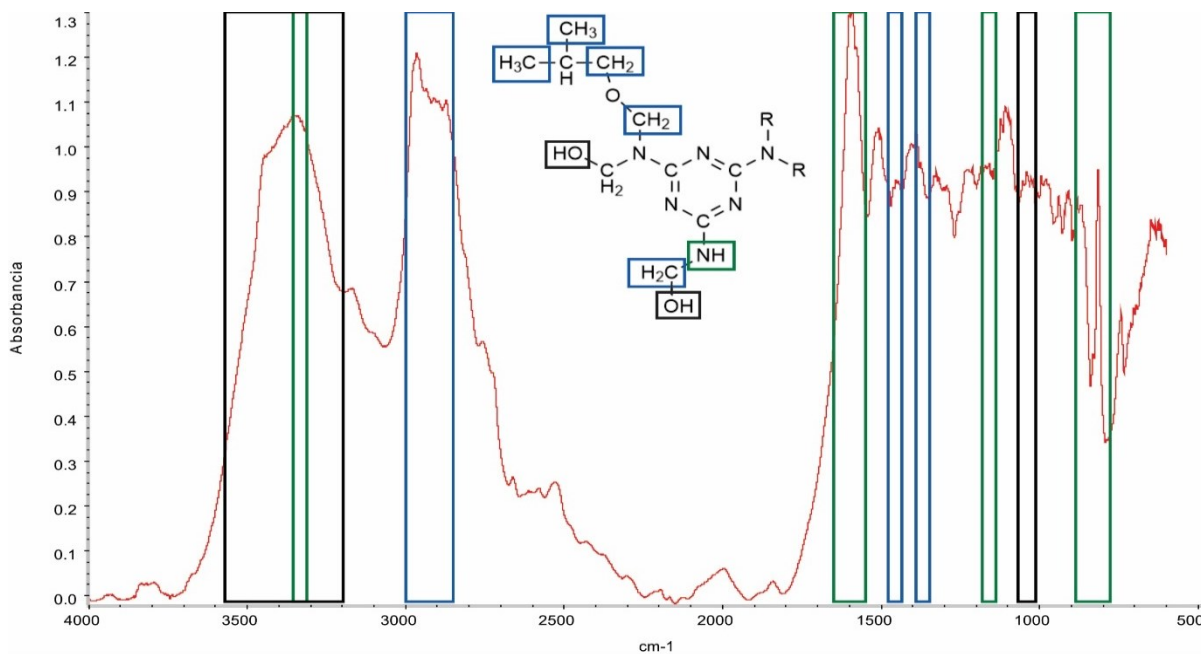


Figura 2.2: Espectro DRIFT de la resina MF (rojo), Interpretación espectral IR del software Omnic 8.0; aminas secundarias (verde), alcoholes primarios (negro) y alcanos (azul).

La espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN es particularmente útil para determinar la cantidad de grupos  $-\text{NH}$  y  $-\text{NH}_2$ , la cantidad de metilol residual y distinguir entre los diferentes grupos alcoxi. En el espectro adquirido de la MF (Figura 2.3) no se observa la presencia de picos claramente definidos en el rango de 4,0 – 4,8 ppm correspondientes a los  $\text{CH}_2$  de los puentes éter (Chiavarini et al., 1976) y entre 5,4 – 5,6 ppm de los  $\text{CH}_2$  de los puentes metileno, que indiquen presencia de MF dímera y trímera. Se aprecian señales de intensidad leves y anchas en los rangos 7,2 – 7,4 y 5,4 – 5,8 ppm, de los grupos amina secundaria ( $-\text{N}-\text{H}$ ) y metilol ( $-\text{NCH}_2-\text{OH}$ ) respectivamente; como así también picos de gran intensidad y mejor resolución correspondientes a los  $\text{CH}_2$  (3,0 – 3,5 ppm),  $\text{CH}$  (1,6 – 2,1 ppm) y  $\text{CH}_3$  (0,75 – 1,0 ppm) de los iso-butoxi (Bauer, 1986). Estos resultados están en concordancia con los observados por IR.

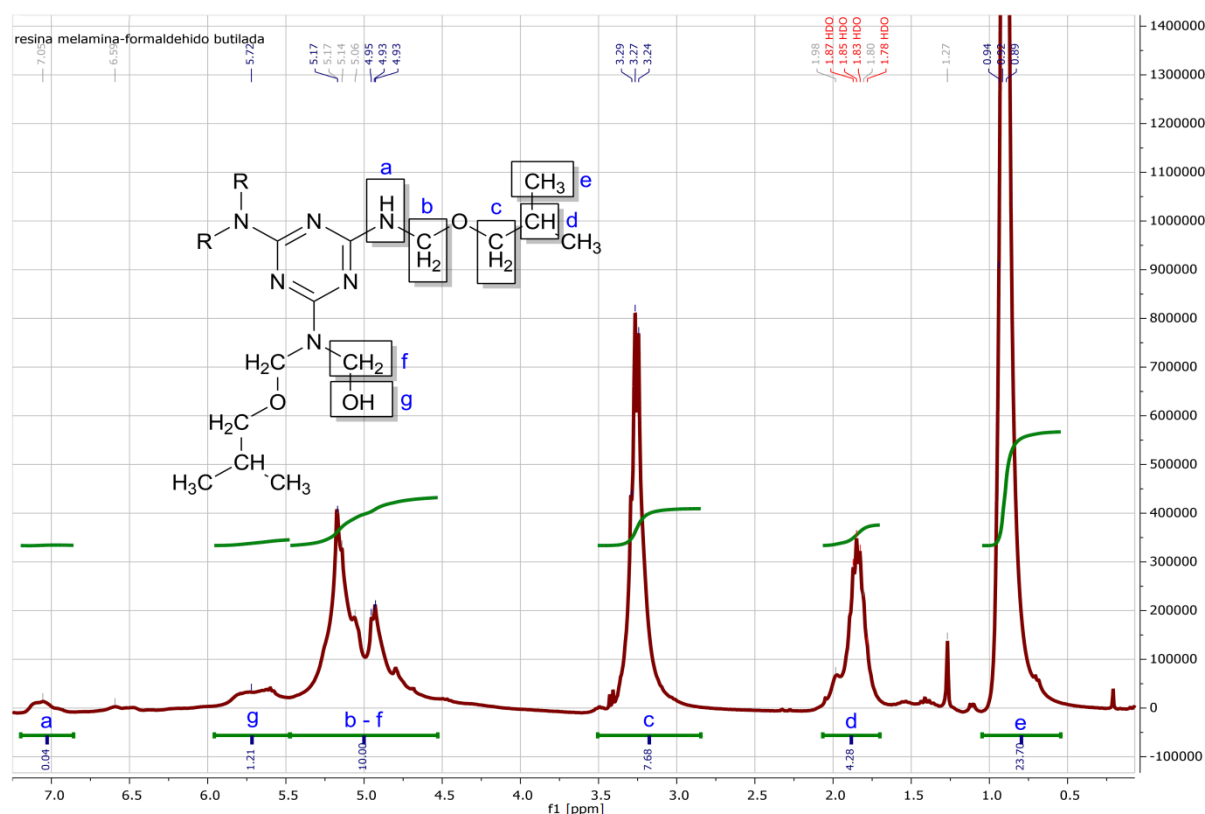


Figura 2.3: Espectro  $^1\text{H}$  RMN de la Resina INDUMEL MF1660 (rojo) e integración de los picos (verde).

En  $^1\text{H}$  RMN el área de cada señal es directamente proporcional al número de protones químicamente equivalentes que dan lugar a esa señal (Tabla 2.2). Por ejemplo, el área bajo el pico en 4,6 - 5,1 ppm ( $A_{b-f}$ ) proporciona la cantidad total de protones del  $\text{CH}_2$  de metilol del

formaldehído (CH<sub>2</sub>O) que ha reaccionado durante la metilación (Christensen, 1980). Considerando la presencia de grupos amino secundarios e hidroxilo observados por espectrometría IR, se relacionó el área equivalente a un H<sup>+</sup> del pico “a” (amina secundaria),  $A_{H^+(a)}$ , con el área correspondiente a los H<sup>+</sup> de los sitios reactivos de la melamina, no metilolados ( $A_{H^+(a)}$ , amina secundaria) y metilolados ( $A_{H^+(b-f)}$ , grupo metilol del formaldehído), según la Ecuación 2.1. Un análisis similar de relación de áreas equivalentes a un H<sup>+</sup> de los picos “g”,  $A_{H^+(g)}$  correspondiente al H<sup>+</sup> del grupo hidroxilo del formaldehído, y “c”,  $A_{H^+(c)}$  correspondiente a los H<sup>+</sup> del grupo metileno del alcoxi (Ecuación 2.2), permite obtener la proporción de eterificación de la melamina metilolada (Tabla 2.3).

$$\text{Fracción de grupos no metilolados} = A_{H^+(a)} / (A_{H^+(a)} + A_{H^+(b-f)}) \quad 2.1$$

$$\text{Fracc. de grupos metilolados eterificados} = A_{H^+(c)} / (A_{H^+(g)} + A_{H^+(c)}) \quad 2.2$$

Tabla 2.2: Áreas y asignación de número de H<sup>+</sup> por picos del espectro <sup>1</sup>H RMN para la resina MF1660

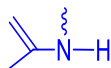
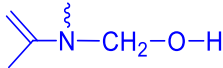
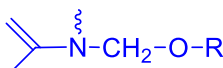
Pico	Rango	Área absoluta	Asignación de H <sup>+</sup> por pico	A <sub>H<sup>+</sup></sub> *
a	7,20-6,86	660.518	1	660.518
g	5,96-5,48	19.359.123	1	19.359.123
b-f	5,47-4,53	160.108.266	2	80.054.133
c	3,51-2,85	122.954.923	2	61.477.462
d	2,07-1,70	68.565.376	1	68.565.376
e	1,05-0,54	379.393.301	6	63.232.217

\* Área equivalente a un H<sup>+</sup> (Área absoluta/Número de H<sup>+</sup> asignados a cada pico).

Mediante la relación de las áreas absolutas de los picos “d” y “e” con  $A_{H^+(c)}$  se puede determinar el grupo alcoxi de la MF estudiada, obteniéndose respectivamente 1,1 y 6,2. Por lo tanto, se asignan al pico “d” un H<sup>+</sup> unido a un carbono terciario y 6 H<sup>+</sup> al pico “e” correspondientes a dos grupos metilo (Tabla 2.2), lo que permite identificar al iso-butanol como alcohol predominante en la reacción de eterificación de la melamina-formaldehído.

A partir de los resultados de la Tabla 2.2 se pudo obtener la composición promedio de grupos funcionales que se resumen en la Tabla 2.3. Se puede observar que la mayoría de los grupos aminos de la melamina fueron metilolados, aproximadamente el 99 % (solo 0,8 % de los grupos son aminas secundarias). Además, el 75,4 % de los grupos de la MF1660 son iso-butoxi, indicando un alto grado de eterificación. Con ello se puede obtener una relación molar de melamina:formaldehído:alcohol de 1:5,95:4,53, siendo 1:6:6 la relación teórica para una melamina completamente metilolada y alquilada. La relación para MF1660 coincide con los valores máximos obtenidos en la práctica (1:>5,5:>5,0) y con los reportados en la mayoría de los productos comerciales para este tipo de resinas (1:>5,5:> 4,5) (Noller, 2011). Por lo tanto podemos catalogar la resina comercial MF1660 utilizada durante la Tesis como completamente a altamente metilolada y completamente a altamente alquilada.

Tabla 2.3: Composición de grupos reactivos de la resina MF1660 empleada a lo largo de esta Tesis

Grupos reactivos de la resina MF1660	Contenido promedio [%]
Amina secundaria 	0,8
Metilol 	23,8
Alcoxi (R = iso-butoxi) 	75,4

## 2.2. SINTESIS DE LOS LÁTEX ACRÍLICO/MELAMINA

### 2.2.1. Miniemulsificación

La fase orgánica se preparó disolviendo el agente de curado (MF) y el coestabilizante (OA) en una mezcla de los monómeros basada en una formulación industrial para recubrimientos: BA, MMA, St, HEMA y AA. Luego, la fase orgánica se mezcló con la fase acuosa, formada por agua, emulsificante y buffer, mediante agitación magnética durante

15 min para formar una pre-emulsión. En el caso de las polimerizaciones en las que se empleó un iniciador soluble en fase orgánica BPO o un agente de transferencia de cadena (CTA), éstos se incorporaron en la fase orgánica previó a la mezcla con la fase acuosa.

La reducción del tamaño de las gotas durante la miniemulsificación depende de la energía que se le entrega por unidad de volumen. Cuando la miniemulsificación se realiza por ultrasonido, la energía total entregada a un volumen determinado de miniemulsión depende de la potencia y del tiempo efectivo de sonicación. El tiempo total de homogenización está comprendido por pulsos definidos por períodos donde el equipo aplica un ultrasonido (denominado como período “on”) a una potencia dada, seguido de un período donde la sonicación es suprimida (denominado como período “off”), que favorece el control de la temperatura de la muestra a tratar. Por ejemplo, un pulso con 20 s “on” y 5 s “off” significa que el equipo funciona durante 20 s y espera 5 s para aplicar el siguiente pulso. Por lo tanto, el tiempo de sonicación es consecuencia del tiempo efectivo de homogenización y de la duración de los períodos “on” y “off” de sonicación. En los sistemas estudiados, la pre-emulsión se trató con un sonicador Sonic VC 750 (750 watts de potencia), que se encuentra ubicado dentro de una caja con aislación acústica. Las condiciones de sonicación (tiempo, pulso, amplitud) se detallan en cada Capítulo, debido a que fueron variadas a lo largo de la Tesis.

El volumen de miniemulsificación que se preparó en todos los casos fue de aproximadamente 150 mL. Para ello, se realizó un procedimiento de 2 etapas, sonicando el volumen total en 2 fracciones de 70 – 90 mL y empleando un vaso de vidrio encamisado con agitación magnética y capacidad de 100 mL por el cual circulaba agua a 2 – 3 °C (Figura 2.4), para eliminar el calor generado durante la sonicación. Luego, las dos fracciones se mezclaron en un recipiente (200 mL aproximadamente) dentro de un baño de hielo, volviéndose a sonicar la mezcla y manteniendo la miniemulsión agitada. En todos los casos, la temperatura de la miniemulsión durante el proceso de sonicación se mantuvo por debajo de 35 °C.



*Figura 2.4: Equipamiento de ultrasonido utilizado para la preparación de las miniemulsiones.*

### **2.2.2. Polimerización en miniemulsión**

El sistema de reacción utilizado (Figura 2.5) consta de un reactor de vidrio de 0,3 L, encamisado, con agitación mecánica (IKA-WERK RW20), provisto de condensador de reflujo y tapa de acero inoxidable con entradas para carga del reactor, dosificaciones, toma de muestra y burbujeo de nitrógeno. Por la camisa del reactor circula agua proveniente de un baño termostático Lauda E100 (a una temperatura cercana a la de reacción) con el objeto de controlar la temperatura de reacción, la cual se registra mediante una termoresistencia (Pt100) conectada a un controlador digital.

El procedimiento de polimerización fue el siguiente: se cargó la miniemulsión en el reactor, y el sistema se mantuvo bajo agitación (200 rpm) y burbujeo constante de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura de reacción ( $T_r$ , 70 – 90 °C). Cuando el iniciador empleado fue KPS, éste se disolvió en agua (parte del agua de la receta) y se inyectó al reactor al comienzo de la polimerización. Cuando se empleó BPO, éste fue previamente disuelto en la fase orgánica en la etapa de preparación de la miniemulsión. En este último caso, se consideró como inicio de la polimerización el instante en el que la miniemulsión alcanzó la temperatura de reacción.

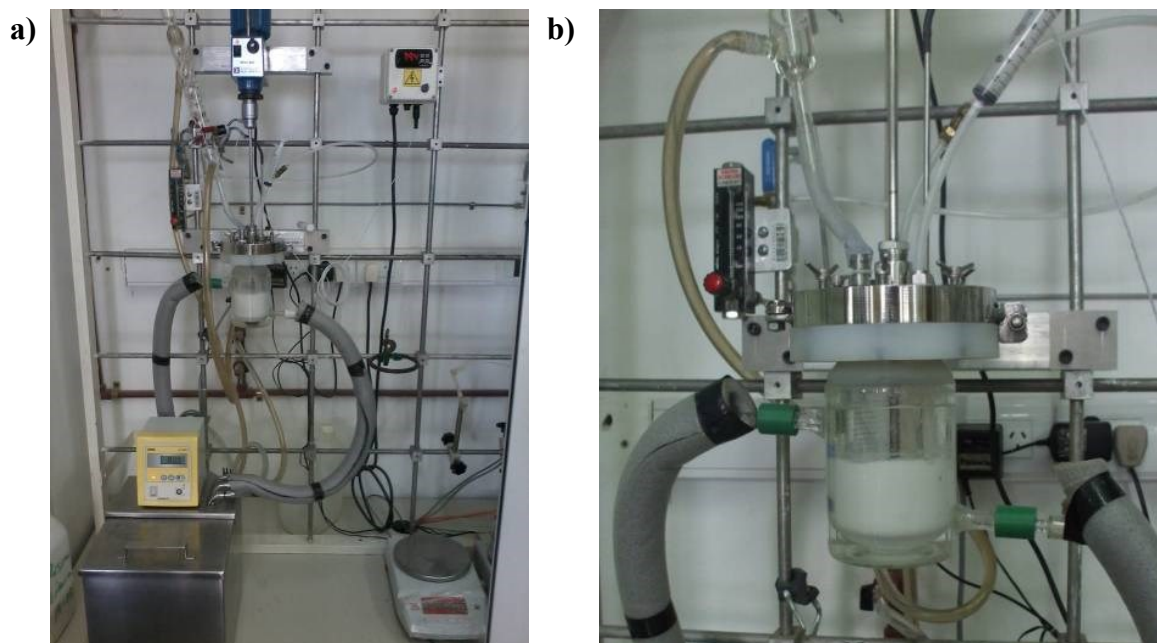


Figura 2.5: Fotografías del sistema de polimerización empleado. Sistema de reacción (a), y reactor con sus conexiones (b).

Por otra parte, cuando no resultó necesario realizar un estudio cinético detallado, las polimerizaciones se llevaron a cabo en un “polimerizador de botellas” (Figura 2.6), el cual nos permite preparar simultáneamente hasta 8 reacciones con un volumen de 50 mL.

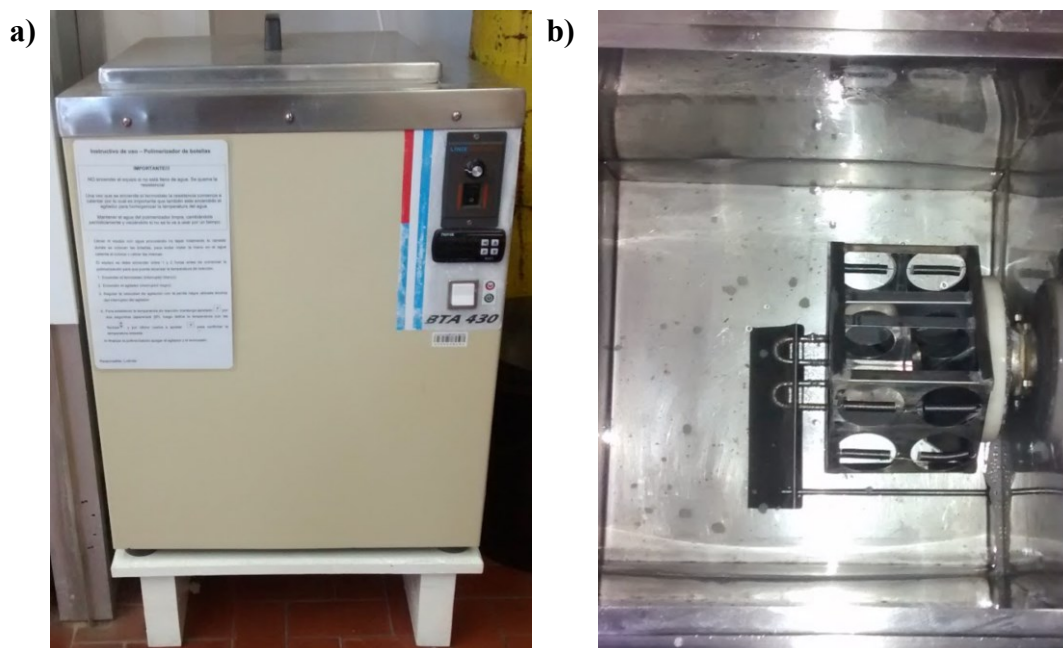


Figura 2.6: Fotografías del “polimerizador de botellas”. Cuerpo completo (a), y vista interior (b).



## 2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.3.1. Análisis de la miniemulsión

#### 2.3.1.1. Tamaño medio de gotas por dispersión de luz dinámica

Los diámetros medios de gotas de la miniemulsión ( $\bar{d}_d$ ) se midieron por dispersión de luz dinámica (DLS) a 30 °C y a un ángulo de detección de 90 °, en un fotómetro de dispersión de luz marca Brookhaven con un láser de He-Ne (632,8 nm) polarizado verticalmente, y un correlador digital (Modelo BI-2000 AT). Para evitar la dispersión múltiple, la concentración de las partículas se ajustó hasta obtener una intensidad de luz dispersada, en fotones por unidad de tiempo, equivalente a  $1,8 - 2,2 \times 10^5$  cuentas/s.

Las muestras se diluyeron en una solución saturada en St, MMA y en el emulsificante utilizado en la preparación de la miniemulsión, para evitar la desestabilización de las nanogotas por degradación de las mismas por difusión del monómero y/o desorción del emulsificante (Chern y Chen, 1997).

El  $\bar{d}_d$ , se calculó a través del método de los cumulantes cuadrático (Koppel, 1972), a partir de las funciones de autocorrelación medidas. Además, las Distribuciones de Tamaños de Gotas (DSD), en intensidad o número, se obtuvieron por inversión numérica de las funciones de autocorrelación (Clementi et al., 2010).

El número de gotas por litro de látex ( $N_d$ ) se determinó a partir de las mediciones de  $\bar{d}_d$  obtenidas por DLS. Para el cálculo, se consideró a la distribución de tamaños como monodispersa y que el volumen de gotas es la suma de los volúmenes,  $V_i$ , de sus componentes: monómero y polímero preformado (MMA, BA, St, HEMA, AA y MF), según la Ecuación 2.3 donde  $V_{total}$  es el volumen de la miniemulsión total presente en el reactor.

$$N_d(\text{gotas/L}) = \frac{6}{\pi \bar{d}_d^3} \frac{(V_{MMA} + V_{BA} + V_{St} + V_{HEMA} + V_{AA} + V_{MF})}{V_{total}} \quad 2.3$$

### 2.3.1.2. Estabilidad de la miniemulsión

La estabilidad de las miniemulsiones se evaluó mediante mediciones de “dispersión de luz múltiple”, técnica que emplean los equipos Turbiscan, y que tiene la ventaja de no requerir la dilución de la miniemulsión, que podría afectar el equilibrio del sistema.

La medición se basa en la irradiación de la muestra sobre un tubo vertical con una fuente de luz infrarroja de 880 nm de longitud de onda. La luz extinguida/dispersada por las gotas que conforman la miniemulsión se detecta a  $180^\circ$  (detector de transmisión) y a  $45^\circ$  (detector de retrodispersión o “backscattering”) con respecto a la fuente de luz. El detector de transmisión recibe el flujo de luz transmitida a través de la muestra, mientras que el detector de “backscattering” mide la luz retrodispersada. El cabezal de detección explora toda la altura de la muestra (aproximadamente 55 mm) adquiriendo datos de transmisión y de “backscattering” con un paso de 40  $\mu\text{m}$ . Una representación del equipo se muestra en la Figura 2.7. Las curvas que se obtienen proporcionan el porcentaje de luz transmitida o retrodispersada como una función de la altura de la muestra a diferentes tiempos. Esta técnica permite una visualización muy temprana de “creaming”, sedimentación y coalescencia/floculación. El “creaming” se puede detectar fácilmente debido a que la intensidad de “backscattering” disminuye en la parte inferior de la muestra (proceso de clarificación) y aumenta en la parte superior debido al aumento en la concentración de la fase dispersa. En el caso de la sedimentación, el “backscattering” aumenta en la parte inferior de la muestra. Por otra parte, la coalescencia/floculación de las gotas produce un aumento de su tamaño y reducción de su concentración, lo que conduce a una variación (por lo general una disminución) del “backscattering” en toda la altura de la muestra. En la Figura 2.7 se esquematizan las señales de “backscattering” y transmitancia para una separación total de la miniemulsión por “creaming”.

Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo Turbiscan TMA2000, a temperatura ambiente, durante 180 min. Cada 5 min, se realizó un escaneo de la luz dispersada a lo largo de la altura del vial, el cual contenía aproximadamente un volumen de miniemulsión equivalente a 5 cm de altura. Aunque la adquisición de datos se realizó cada 5 min, los resultados que se presentan gráficamente muestran menos perfiles de “backscattering” (dentro de los 240 min de análisis), para simplificar su representación gráfica.

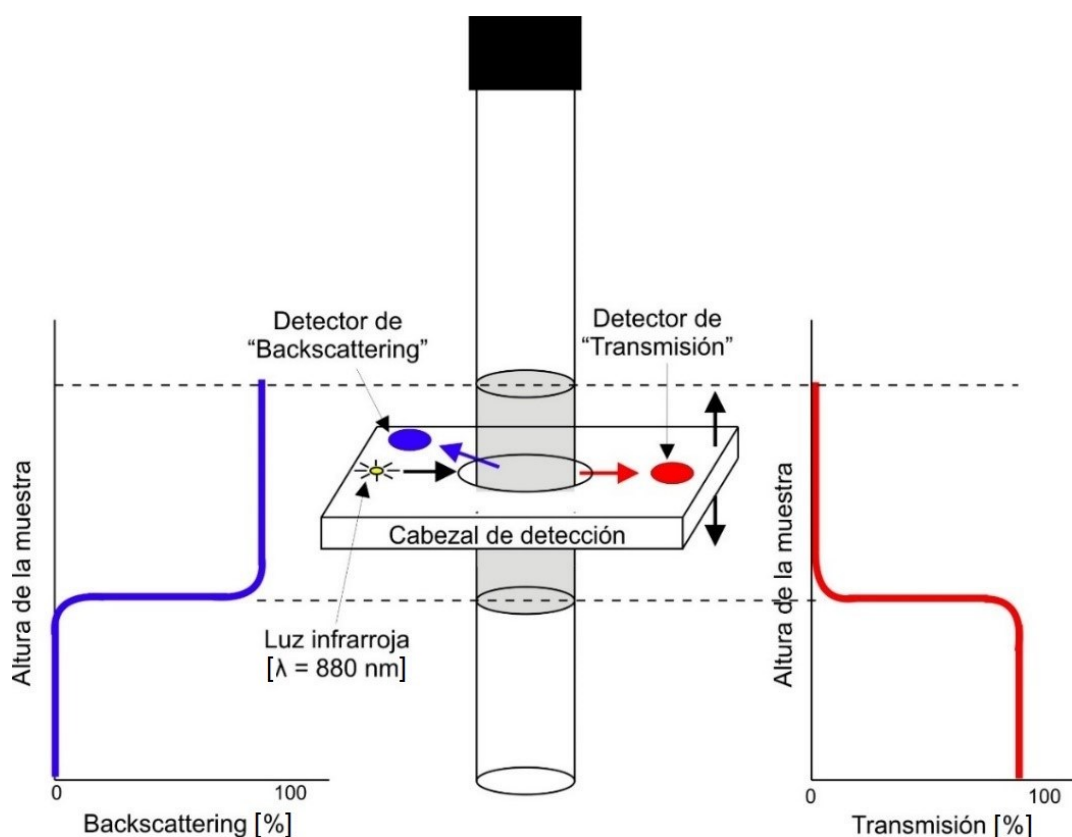


Figura 2.7: Esquema del principio de detección de un Turbiscan.

### 2.3.1.3. Tensión superficial

Una forma de determinar la presencia de micelas es a través de mediciones de la tensión superficial ( $\gamma$ ) de la miniemulsión y su comparación con la curva de  $\gamma$  en función de la concentración del emulsificante. La Figura 2.8 muestra una curva típica de  $\gamma$  de una solución acuosa de emulsificante en función del logaritmo de la concentración del mismo. Como se puede observar,  $\gamma$  del agua pura es 72,8 mN/m; y en la medida que aumenta la concentración de emulsificante,  $\gamma$  disminuye hasta alcanzar un valor constante correspondiente a la

Concentración Micelar Crítica (CMC). Una vez que la solución alcanza la CMC, esta queda saturada y el emulsificante adicional forma micelas, motivo por el cual  $\gamma$  es prácticamente constante. Por lo tanto, midiendo  $\gamma$  de la miniemulsión es posible determinar si la concentración de emulsificante libre en la fase acuosa es baja (región *a* de la Figura 2.8), cercana a la CMC (región *b*) o si en la misma hay presencia de micelas (región *c*).

Las mediciones se realizaron con un tensiómetro de anillo Krüss K8. El método implica levantar lentamente un anillo de platino desde la superficie de un líquido. La fuerza,  $F$ , necesaria para elevar el anillo desde la superficie del líquido, en el punto donde éste se desprende del líquido, se mide y se relaciona con  $\gamma$  del líquido, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$F = 2\pi(r_i + r_e) \gamma \quad 2.4$$

donde  $r_i$  y  $r_e$  son los radios interno y externo, respectivamente, del anillo (Figura 2.9).

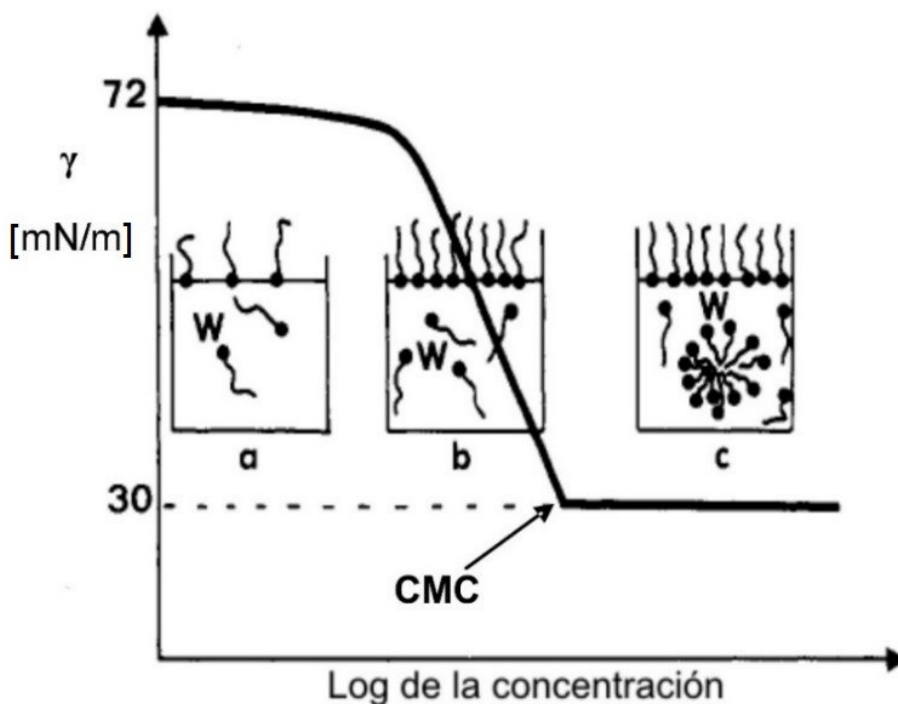


Figura 2.8: Curva esquemática de la tensión superficial de una solución de emulsificante en función de su concentración.

Antes de medir la tensión de la miniemulsión, el anillo se lavó y se quemó con un mechero de alcohol etílico para eliminar todo tipo de impurezas que puedan interferir sobre la medición. Previo a cualquier medición, se comprobó el estado del anillo midiendo la tensión superficial de agua desmineralizada, la cual debe ser cercana a 72,8 mN/m.

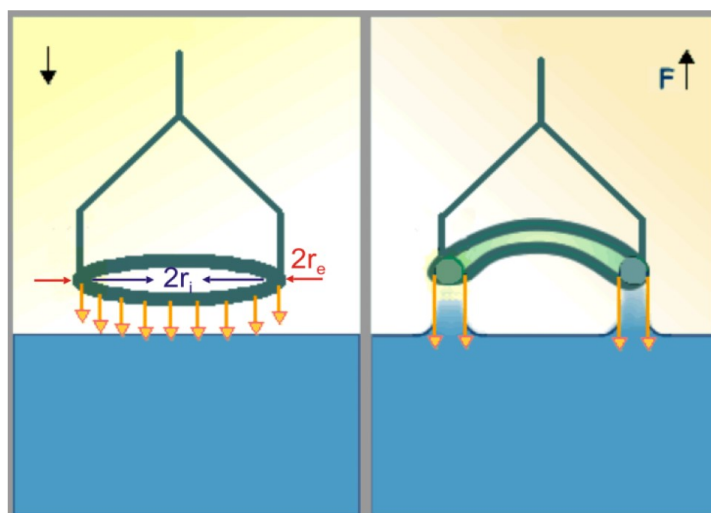


Figura 2.9: Imagen esquemática de la medición de tensión interfacial a través del método del anillo.

La curva de  $\gamma$  en función de la concentración del emulsificante utilizado, Dowfax 2EP, a 25 °C se muestra en la Figura 2.10 (Ronco, 2015).

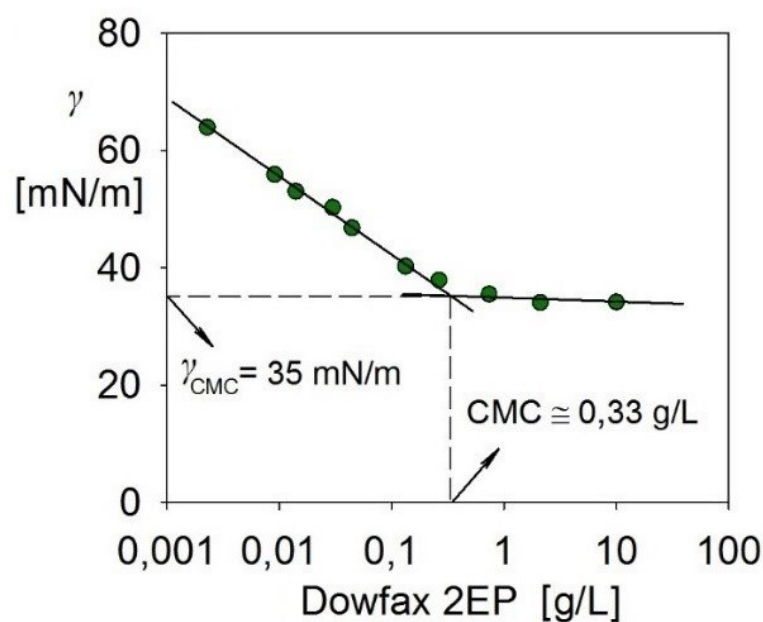


Figura 2.10: Curva de tensión superficial en función de la concentración de emulsificante en solución acuosa de Dowfax 2EP (Ronco, 2015).

## 2.3.2. Caracterización de los látex

### 2.3.2.1. Conversión de monómeros por gravimetría

La conversión global de los monómeros ( $x$ ) durante las polimerizaciones, se determinó por gravimetría. Para ello, las muestras de látex, tomadas a distintos tiempos durante la reacción, se pesaron y secaron en estufa a 70 °C con circulación de aire hasta peso constante. En cada muestra (de aproximadamente 2 gr.), se detuvo la reacción por agregado de unas gotas de solución de hidroquinona al 1 %. El “*peso de la muestra seca*” no sólo contiene la masa de polímero formado durante la reacción sino también de los otros “*sólidos y compuestos no volátiles*” como iniciador, buffer, coestabilizante, emulsificante y agente de curado (MF). La conversión global se calculó mediante la siguiente expresión:

$$x = \frac{\text{peso de la muestra seca} - \text{peso de otros sólidos y comp. no volátiles}}{\text{peso de monómeros inicial}} \quad 2.5$$

donde el término “*peso de monómeros inicial*” hace referencia a la sumatoria de las masas de MMA, BA, St, HEMA y AA, al comienzo de la polimerización.

### 2.3.2.2. Tamaño de partículas por dispersión de luz dinámica

Los diámetros medios de partículas del látex ( $\bar{d}_p$ ) se midieron en las mismas condiciones que el ( $\bar{d}_d$ ) de la miniemulsión (Sección 2.3.1.1). El  $\bar{d}_p$ , se calculó a través del método de los cumulantes cuadrático (Koppel, 1972), a partir de las funciones de autocorrelación medidas. Además, las Distribuciones de Tamaños de Partículas (PSD), en intensidad, se obtuvieron por inversión numérica de las funciones de autocorrelación (Clementi et al., 2010).

### 2.3.2.3. Cálculo del número de partículas

El número de partículas por litro de látex ( $N_p$ ) se obtuvo a partir de los datos de  $x$  y de las mediciones de  $\bar{d}_p$  por DLS. Para el cálculo se consideró a la PSD como monodispersa y que

el volumen de las partículas es la suma de los volúmenes ( $V_i$ ) de los monómeros sin reaccionar, de los monómeros polimerizados y del agente de reticulación (MF), según la Ecuación 2.6, donde  $V_{total}$  es el volumen del látex total presente en el reactor.

$$N_p(\text{partículas}/L) = \frac{6}{\pi \bar{d}_p^3} \frac{(V_{\text{monómero residual}} + V_{\text{reticulante}} + V_{\text{monómero polimerizado}})}{V_{\text{total}}} \quad 2.6$$

Es importante remarcar, que  $N_d$  y  $N_p$  presentan cierta incertidumbre ya que para su cálculo a través de las Ecuaciones 2.3 y 2.6 se consideró: i) gotas y partículas esféricas y monodispersas en tamaño, ii) diámetros medios obtenidos por DLS como  $\bar{d}_d$  y  $\bar{d}_p$  y iii) el volumen de la fase gotas o partículas, como suma de los volúmenes correspondientes a los componentes mayoritarios, despreciando cambios de volumen por mezcla. Nótese que pequeños errores en la medición de los diámetros se traducen en importantes incertidumbres en los números (de gotas o partículas) calculadas a través de las Ecuaciones 2.3 y 3.6.

#### 2.3.2.4. Coágulo

Se denomina coágulo al polímero que se adhiere a las paletas del agitador, insertos (sonda de temperatura, tubo para toma de muestras y tubo para burbujeo de  $N_2$ ), a las paredes u otras superficies presentes en el reactor, como también a aglomerados de partículas que se forman durante la polimerización. Para obtener el coágulo, los látex sintetizados se pasaron por un filtro de nylon de 85  $\mu\text{m}$  y además se recolectaron los adheridos a las superficies del reactor. La Figura 2.11 muestra fotos del coágulo adherido sobre las superficies internas del reactor, sobre el agitador e insertos y recolectado por filtrado del látex. El contenido de coágulo se cuantificó gravimétricamente, y se calculó su porcentaje con relación al total de miniemulsión cargada al reactor al comienzo de la polimerización.

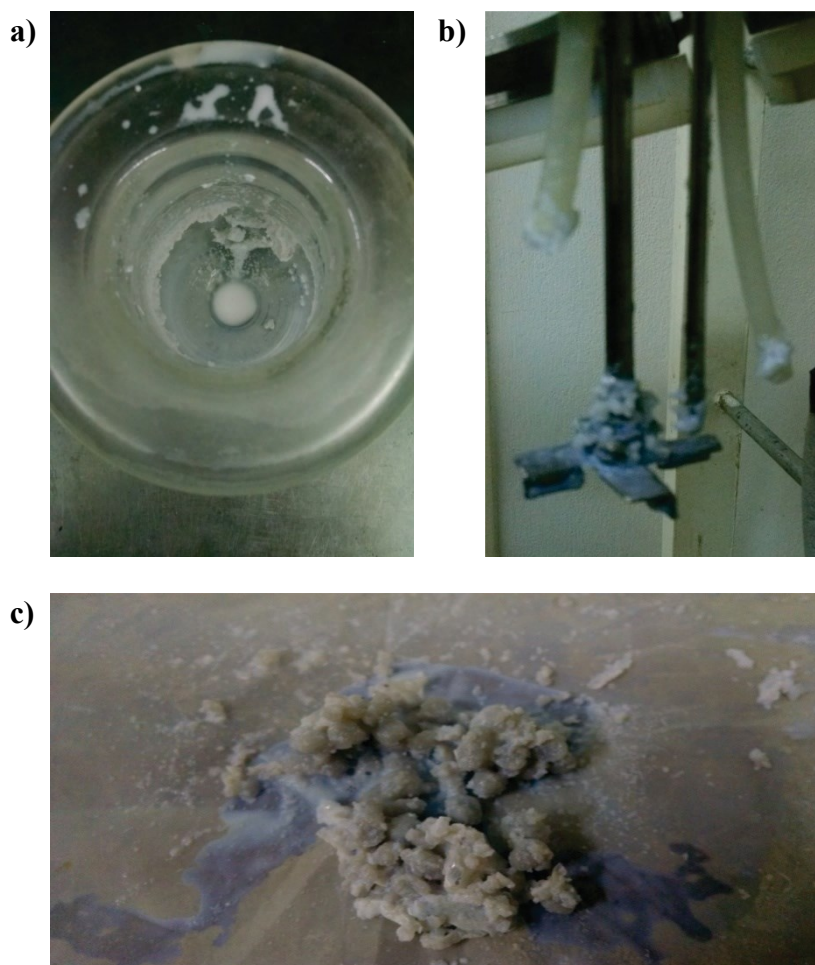


Figura 2.11: Coágulo obtenido durante una polimerización, en el reactor (a), en agitador, sensor de temperatura y tubo toma muestra (b) y el recolectado por filtrado del látex (c).

### 2.3.3. Caracterización de la microestructura molecular y de la morfología de las nanopartículas

#### 2.3.3.1. Fracción insoluble

El contenido de gel, definido como la fracción insoluble de los látex, se determinó por dilución directa de 0,3 g de látex ( $W_L$ ) en 12 g de THF, en un tubo para centrífuga de 15 mL ( $W_i$ ). La mezcla se mantuvo bajo agitación durante 24 h. Luego, la mezcla se centrifugó a 6000 rpm durante 2 h para separar el polímero insoluble (Figura 2.12.a). El precipitado de la primera extracción ( $W_{P1}$ ) fue nuevamente extraído siguiendo el mismo procedimiento con 12 g de THF fresco (Figura 2.12.b). Finalmente, el precipitado obtenido en la segunda extracción ( $W_{P2}$ ) se pesó, determinándose la fracción de gel porcentual o insolubles ( $Ins$ ) sobre la base del



contenido de sólidos del látex ( $SC$ ) y la conversión total de los monómeros ( $x$ ), según la Ecuación 2.7.

$$Ins[\%] = \frac{(W_t + W_{P2}) - W_t}{SC \times x \times W_L} \times 100 \quad 2.7$$

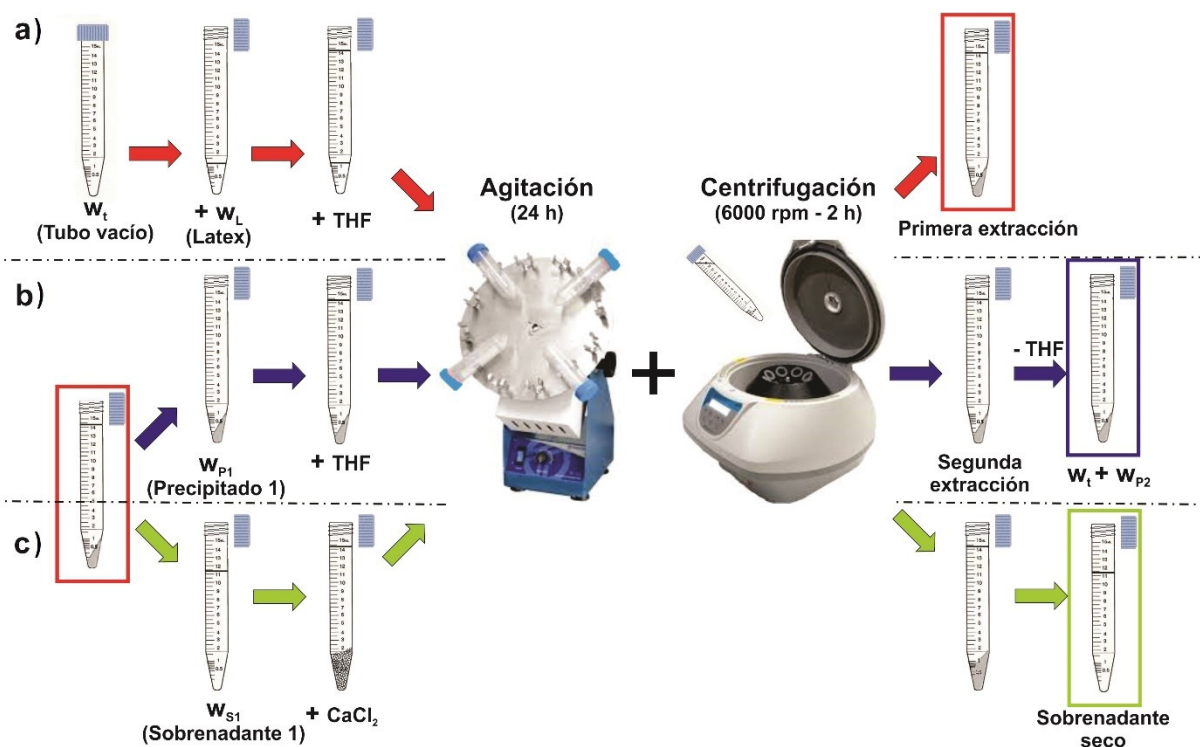


Figura 2.12: Proceso de separación de fracción insoluble y soluble de los látex. Primera extracción (a); segunda extracción (b) y obtención de fracción soluble en THF para su caracterización por SEC (c).

### 2.3.3.2. Pesos moleculares

Las distribuciones de pesos moleculares (MWD) y los pesos moleculares medios en número ( $\bar{M}_n$ ) y en masa ( $\bar{M}_w$ ) de la fracción soluble, se determinaron por Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC). Las mediciones se llevaron a cabo en un cromatógrafo Waters 1515, equipado con un refractómetro diferencial (DR, Waters 2414), un fotómetro UV a 254 nm y 280 nm (Waters 440), y 4 columnas de poli(estireno-divinilbenceno) (HR6, HR5, HR4 y HR1 de Waters Corp.) con rango de fraccionamiento entre  $10^2$  y  $10^7$  g/mol. Para la calibración se empleó un conjunto de 9 patrones angostos de PS (Shodex) en el rango de  $10^3 - 10^6$  g/mol. Como eluyente se utilizó THF. Las muestras utilizadas fueron el primer sobrenadante obtenido (conteniendo la fracción soluble) en el procedimiento de separación de

la fracción insoluble (Figura 2.12.c). Previamente a su caracterización, se eliminó el agua proveniente del látex con cloruro de calcio anhidro ( $\text{CaCl}_2$ ) y bajo agitación por 24 h. Luego, este nuevo sobrenadante se filtró (con filtro de  $0,2 \mu\text{m}$ ) antes de su inyección en el cromatógrafo.

#### 2.3.3.3. Morfología de las nanopartículas

La técnica de Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM) de campo claro se empleó para observar la morfología de las partículas de látex. Las imágenes se obtuvieron en un microscopio JEOL 100 CX (100 kV) del Laboratorio de Microscopía del CCT-Bahía Blanca. Las muestras fueron teñidas en 2 etapas. Primero se trató el látex diluido al 0,01 % con  $10 \mu\text{L}$  de solución al 2 % de ácido fosfotúngstico (PTA) durante 30 min, a temperatura ambiente para obtener una tinción negativa de las superficies de las partículas. Posteriormente, se colocaron cuatro gotas sobre rejillas de cobre cubiertas con polivinil formal (Formvar<sup>®</sup>, Fluka) y se tiñeron con vapores de  $\text{RuO}_4$  en recipiente cerrado durante 15 min. El  $\text{RuO}_4$  reacciona con los grupos amino de la MF, observándose un contraste más oscuro de esta fase. Las micrografías se tomaron en distintas zonas de la rejilla a diferentes magnificaciones, dependiendo del tamaño de las partículas.

#### 2.3.4. **Formación de película**

##### 2.3.4.1. Tiempo abierto (“Open time”)

El tiempo abierto, o en inglés “open time”, describe el período después de la aplicación del recubrimiento, durante el cual la movilidad de las partículas es suficientemente alta para permitir correcciones sobre la película, mediante un pincel o rodillo, sin que quede defecto en el recubrimiento como el recorrido de los cerdas del pincel o líneas de superposición de capas de película, visibles en el recubrimiento seco final (Ludwig et al., 2009). Para definir un tiempo abierto correctamente habría que definir en forma restringida y exacta las condiciones de

aplicación, mientras que en la práctica se presentan condiciones de aplicación muy diversas y contrarias (temperatura, humedad, etc.) (Schweigger, 2005).

En condiciones controladas del laboratorio es posible utilizar una técnica de espectroscopia de ondas de difusión multimoteado (“multispeckle diffusing-wave spectroscopy” o MS-DWS) (Amalvy et al., 2001; Viasnoff et al., 2002; Zakharov et al., 2006) para estudiar la formación de películas de recubrimientos. La espectroscopia de ondas de difusión es una extensión de la difusión (o dispersión) de luz dinámica clásica (DLS o PCS: espectroscopía de correlación de fotones) (Clark et al., 1970) a medios concentrados y opacos (Maret, 1997; Scheffold et al., 2004). El principio básico de la dispersión de luz dinámica es iluminar una muestra con un haz coherente de luz (láser) y medir las fluctuaciones temporales en el patrón de moteado resultante de la luz dispersada (imagen “speckle”). Las fluctuaciones temporales de la luz dispersada están directamente relacionadas con el movimiento de las partículas dentro de la muestra, cuyo movimiento está directamente relacionado con las propiedades viscoelásticas del medio (Figura 2.13).

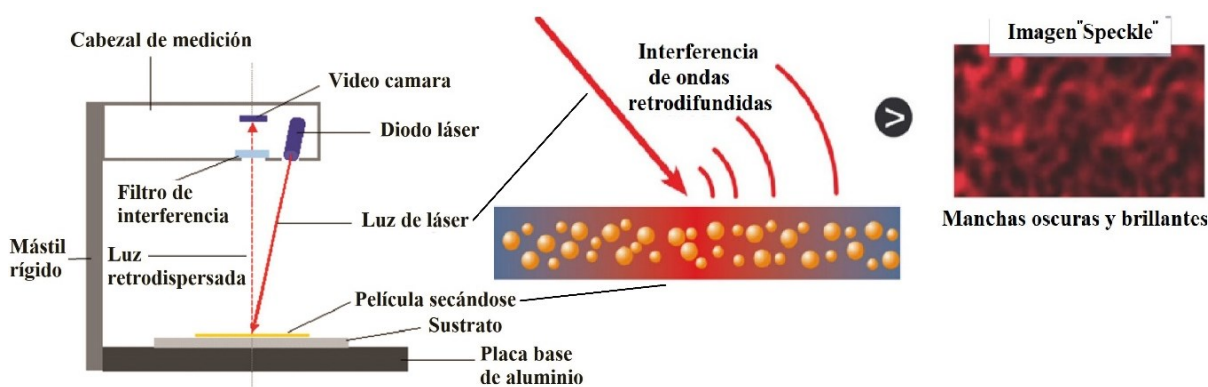


Figura 2.13: Configuración de “hardware” del equipo Horus®.

Este procesamiento comercialmente disponible desde 2006 y patentado, se denomina Interferometría Adaptativa de Imagen de Moteado o A.S.I.I. (“Adaptive Speckle Imaging Interferometry”) (Aguirreurreta et al., 2015; Brun et al., 2006 y 2008; Dihang y Brunel, 2009). El mismo fue aplicado a látex sintetizados durante esta Tesis en un equipo Analizador de Formación de Película Horus®, de la Universidad del País Vasco, San Sebastián (España), en

el cual aplicó una película de 90  $\mu\text{m}$  de espesor húmedo de látex, mediante un aplicador cuadrangular (filmógrafo extendedor de pinturas de espesores constante, NEURTEK®). La Figura 2.13 muestra la configuración del equipo utilizado, que cuenta con un láser de potencia 0,9 mW y longitud de onda 655 nm y una cámara sin lente, con un sensor estándar de  $320 \times 240$  píxeles con una velocidad de fotogramas máxima de 30 imágenes/s.

La imagen moteada se compone de áreas oscuras y brillantes (los puntos moteados) que resultan respectivamente de interferencias destructivas y constructivas de las ondas retrodispersadas. Cuando la muestra experimenta una actividad dependiente del tiempo, tal como el movimiento browniano de partículas dentro de un fluido o el índice de refracción cambia, esta actividad provoca fluctuaciones temporales en la luz retrodispersada y consecuentemente cambios de intensidad de luz en la imagen moteada. (velocidad de "speckle") (Arizaga et al., 2006; Breugem et al., 2005).

Durante el análisis de secado y formación de la película, se puede observar diferentes fases en el reordenamiento y empaque de las partículas del recubrimiento, correlacionadas con cambios en la frecuencia de moteado. El movimiento de los dispersores dentro de la muestra parece correlacionarse bien con lo que se describe en la bibliografía como formación de película (Sección 1.2.2). La Figura 2.14 da una representación esquemática y la interpretación de las diferentes fases observadas en la cinética de secado de un látex para adhesivo PSA:

- I) Concentración de las partículas durante la evaporación de gran parte del agua;
- II) Reordenamiento y empaquetado de partículas; claro cambio en la cinética, con una fuerte disminución de la señal, característica de un aumento significativo de la viscosidad del sistema. Este tiempo,  $T_1$ , corresponde a la definición del "tiempo abierto", etapa en la que la viscosidad alcanza un valor crítico (Keddie, 1997).

III) Deformación de partículas por evaporación de agua intersticial; al comienzo de esta fase, se puede suponer que el contenido de agua corresponde sólo al agua intersticial que queda en la película y se reduce hasta la totalidad.

IV) Procesos de interdifusión/coalescencia entre las partículas de la emulsión; puede durar días (T<sub>4</sub>).

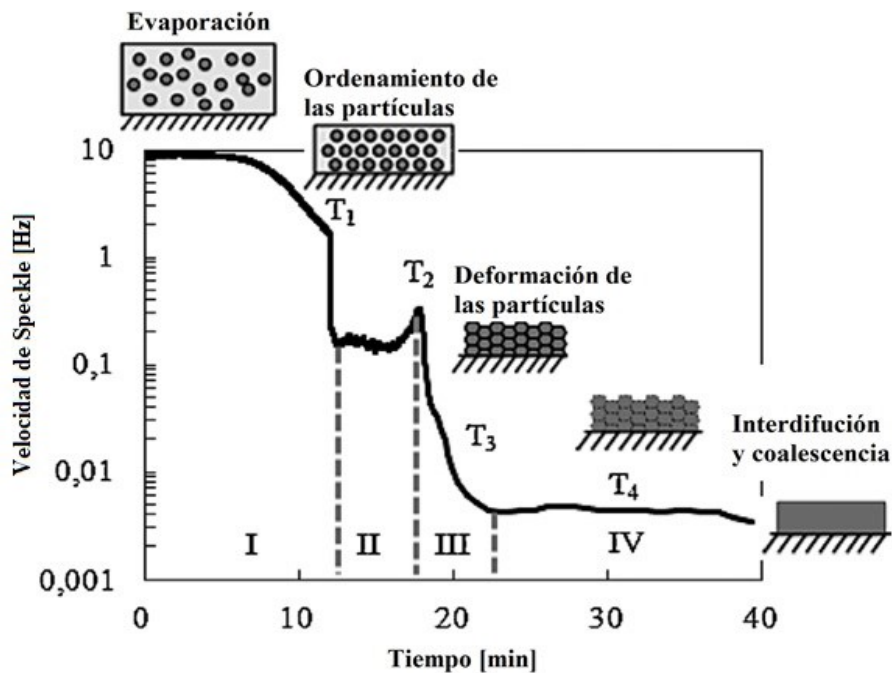


Figura 2.14: Cinética de secado de un látex para su aplicación como adhesivo sensible a la presión (PSA) tal como se interpreta en las notas de la aplicación del equipo Horus (<http://www.formulaction.com/microrheology-horus.html>).

#### 2.3.4.2. Temperatura mínima de formación de película

La Temperatura mínima de formación de película (MFFT) de los látex se determinó empleando un método óptico, el cual involucra la evaluación del cambio en la transparencia de la película formada a partir de un látex, luego de ser aplicado sobre una placa de acero inoxidable que posee un gradiente de temperatura (Keddie, 1997). La temperatura a la cual se observó una transición en la transparencia de la película, indicando la ausencia de coalescencia de las partículas, fue considerada como la MFFT. En la Figura 2.15 se muestra una imagen del equipo utilizado para tal medición. El mismo consta de una placa de acero inoxidable de superficie rectificada, presentando en uno de sus extremos una resistencia eléctrica, mientras

que en el otro extremo se dispone de un intercambiador de calor de aluminio por el que circula un fluido refrigerante, permitiendo establecer un gradiente de temperatura entre ambos extremos. El perfil de temperatura es adquirido mediante 16 termorresistencias (Pt100) colocadas en el cuerpo de placa equidistantes a pocos milímetros de la superficie de aplicación.



*Figura 2.15: Equipo utilizado para la determinación visual de la MFFT.*

Antes de realizar las determinaciones, se aseguró la estabilización del equipo, de modo que el gradiente de temperatura fuera invariante en el tiempo. Posteriormente se aplicó una película de 60  $\mu\text{m}$  de espesor húmedo de látex, mediante un aplicador cuadrangular (filmógrafo extendedor de pinturas de espesores constante, NEURTEK<sup>®</sup>).

### **2.3.5. Caracterización de las películas**

Para realizar las caracterizaciones que se describen a continuación, las películas fueron obtenidas secando el látex en moldes de silicona, a una temperatura de 22 °C y humedad del 55 %, durante 14 días. El espesor de las películas fue en todos los casos de alrededor de 1 mm. Además, se midieron las propiedades de las películas tratadas a 150 °C para evaluar el curado a alta temperatura.

### 2.3.5.1. Contenido de gel

El contenido de gel de la película se define como su fracción de polímero insoluble (FIF) en un buen solvente (Tetrahidrofurano, THF), y se determinó por extracción en soxhlet como se esquematiza en la Figura 2.16. Para ello, aproximadamente 0,5 g ( $W_2$ ) de película seca se colocó en un cartucho construido con papel de filtro de peso conocido ( $W_1$ ) y previamente secado en estufa a 70 °C. La extracción por soxhlet se realizó durante 24 h bajo recirculación continua de THF. Después de este período, el cartucho que contiene el polímero insoluble, se retiró del soxhlet, se secó en estufa a 70 °C y se registró su peso ( $W_3$ ). Finalmente, el contenido de gel extraído por soxhlet ( $Gel_s$ ), expresado en % en peso, se calculó como la relación entre la masa de polímero insoluble y la masa total de polímero inicial de acuerdo con la Ecuación 2.8.

$$Gel_s[\%] = \frac{W_3 - W_1}{W_2} \times 100 \quad 2.8$$

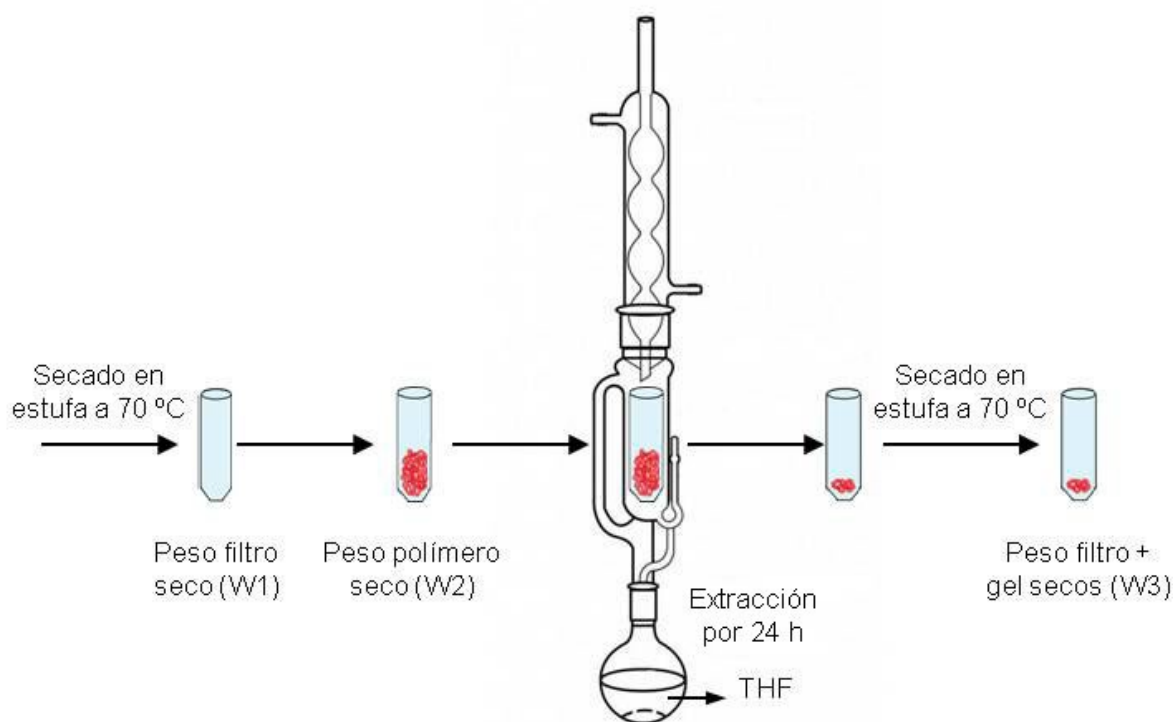


Figura 2.16: Esquema del método de determinación del contenido de fracción insoluble en la película por extracción soxhlet.

### 2.3.5.2. Caracterización de la morfología de las películas

La morfología de las películas se caracterizó mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). En esta técnica, una palanca flexible, “cantilever”, con una punta muy fina en su extremo (10 – 30 nm) se emplea para barrer la superficie de la muestra. El “cantiléver” está compuesto de silicio o nitrito de silicio. Éste recibe una señal de excitación que provoca su oscilación. Por otro lado, un láser se apunta hacia él y su reflejo incide en un detector, generando una señal de oscilación real del “cantiléver”. La Figura 2.17.a esquematiza el funcionamiento del equipo de AFM.

Uno de los métodos más ventajosos de AFM es el modo de contacto intermitente (o modo “tapping”). En éste, el “cantiléver” es inducido a oscilar hacia arriba y abajo cerca de su frecuencia de resonancia por un pequeño elemento piezoeléctrico montado en el sujetador de la punta; con una amplitud de oscilación cercana a los 100 – 200 nm.

A medida que la punta se aproxima a la superficie de la muestra se generan fuerzas de Van der Waals entre la punta y la muestra. La amplitud, fase y frecuencia de resonancia de la oscilación se modifican debido a dichas fuerzas de interacción. Esos cambios en la oscilación real, con respecto a la oscilación de excitación, proveen información acerca de las características de la muestra. Generalmente, la muestra se coloca en un portamuestra piezoeléctrico que puede desplazarse en las tres direcciones espaciales: el movimiento en z empleado para mantener la fuerza constante, y el movimiento en xy para realizar el barrido a lo largo de la superficie. El mapa resultante del área de la muestra,  $f(x,y)$ , representa la topografía de la misma.

Adicionalmente, la variación en la fase de la oscilación del cantiléver con respecto a la aplicada externamente por el piezoeléctrico es, parcialmente, una función de las propiedades viscoelásticas de la superficie (Figura 2.17.b). Este tipo de información se muestra en un modo



secundario que deriva del modo “tapping”, y que se denomina imagen de fase, lo que da una idea de las propiedades del material o de su composición.

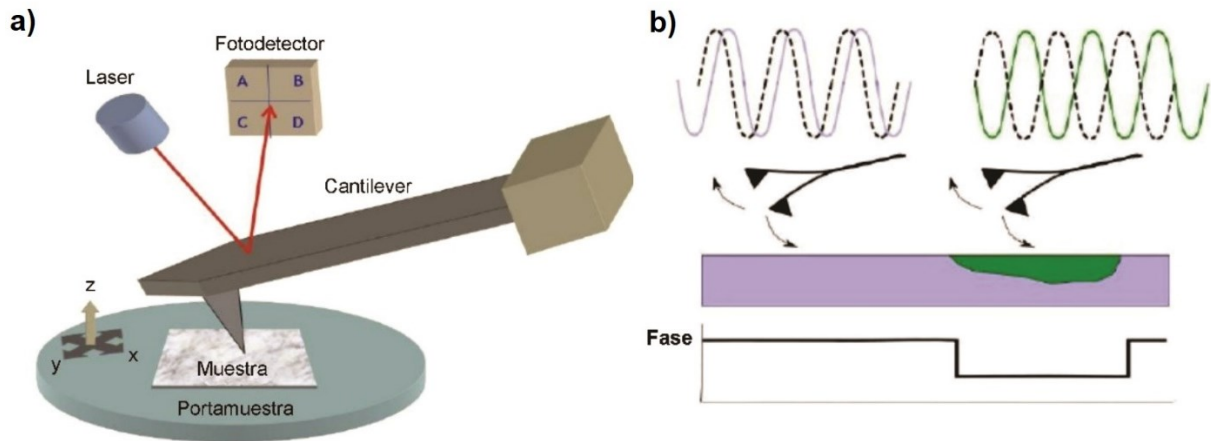


Figura 2.17: Representación esquemática del equipo de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) (a), y su funcionamiento en modo fase (b).

A lo largo de la presente Tesis se analizaron tanto las superficies de los materiales como su morfología interna. En éste último caso, la superficie a analizar se obtuvo por un corte transversal realizado a un trozo del “film”. Previo al corte la muestra fue congelada por inmersión en N<sub>2</sub> líquido. Para ello, el trozo de película se sujetó sobre una mordaza especial (Figura 2.18), que facilitó el corte y el montaje en el portamuestra del AFM.



Figura 2.18: Mordaza empleada para sujetar la muestra y realizar el corte para observación de la superficie en AFM.

Las mediciones se llevaron a cabo en modo “tapping”, en un sistema comercial Nanotec Electronic equipado con cantilevers “All-In-One-AI” (Budget Sensors, Sofía, Bulgaria) contruidos de silicio y recubiertos por una capa de Al de 30 nm, radio de punta

< 10 nm, frecuencia de resonancia  $150\pm 80$  kHz (más precisamente 144 kHz), y constantes de resorte de  $k = 7,4$  N/m. Todas las mediciones de AFM se realizaron en aire a temperatura ambiente usando una velocidad de escaneo de 1 Hz, obteniéndose imágenes de topografía y de fase para distintas muestras de los materiales sintetizados en el Laboratorio de Física de Superficies e Interfaces, del Instituto de Física del Litoral (IFIS Litoral). Para la adquisición y el procesamiento de las imágenes se utilizó el software libre WSxM (Horcas et al., 2007).

#### 2.3.5.3. Ensayos térmicos y termomecánicos

La estabilidad térmica de los materiales fue estudiada por análisis termogravimétrico (TGA). Para ello, 5 mg de muestra fueron calentados desde temperatura ambiente hasta  $600$  °C con una velocidad de calentamiento de  $10$  °C/min bajo atmósfera de  $N_2$ , utilizando un equipo Q500 de TA Instruments en el Laboratorio de Análisis Térmicos (LAT) de INTEC. La temperatura de descomposición máxima ( $T_{dmax}$ ) se determinó como la temperatura a la cual la derivada de la pérdida de peso presentó el pico máximo de degradación.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de las películas poliméricas fue determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC), utilizando un equipo Q2000 de TA Instruments en el LAT - INTEC. Las mediciones se llevaron a cabo, en ciclos de calentamiento/enfriamiento/calentamiento. El primer calentamiento fue desde  $-60$  °C hasta  $110$  °C y el último desde  $-60$  °C hasta  $220$  °C, con una velocidad de calentamiento de  $10$  °C/min. La  $T_g$  fue determinada como la temperatura correspondiente al punto medio del cambio de la capacidad calorífica observado durante la segunda etapa de calentamiento.

Para determinar el comportamiento de relajación de los nanocompuestos de acrílico/melamina, se sometió a las películas al análisis termomecánico dinámico (DMA). A tal efecto, películas de 1 mm de espesor fueron analizadas en modo flexión (“single cantilever”) a una frecuencia de 1 Hz, usando un equipo Q800 DMA de TA Instruments en el LAT – INTEC.

Las mediciones se llevaron a cabo en modo rampa desde temperatura ambiente hasta 300 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Los resultados de TGA, DSC y DMA se analizaron utilizando el software TA Universal Analysis.

#### 2.3.5.4. Ensayos de tracción y dureza

Para los ensayos de tracción se cortaron probetas de las películas con forma de hueso, de acuerdo a la norma ASTM D882, siendo las dimensiones de la zona de elongación de 9,53 mm de longitud con una sección transversal de  $3,18 \times 1 \text{ mm}^2$ .

Las pruebas se realizaron en un equipo de ensayos universal INSTRON 3344, siguiendo la norma ASTM D882, en condiciones controladas de temperatura (23 °C) y humedad (50 %), a una velocidad de elongación de 25 mm/min. Se ensayaron al menos 5 probetas por cada muestra, y los resultados de las propiedades en tracción de estas mediciones se reportaron como la media aritmética, junto a la desviación estándar.

Los análisis de dureza también se llevaron a cabo con la máquina de ensayos universal INSTRON 3344 del Laboratorio de Ensayos Físicos de Pastas, Papeles y Cartones, Instituto de Tecnología Celulósica (ITC), utilizando un indentador cilíndrico de punta plana. El test fue realizado con una celda de carga de 1.000 N en condiciones controladas de temperatura (23 °C) y humedad (50 %), sobre muestras de 2 mm de espesor. El valor de dureza fue medido como la fuerza máxima en compresión cuando la película fue penetrada 1 mm con el indentador, cuyo diámetro fue adecuadamente seleccionado para evitar sobrecargas en la celda de carga y obtener una correcta sensibilidad. Se empleó un indentador de 2 mm. El inicio de la penetración se tomó cuando se detectó sobre la superficie de la muestra una fuerza de 0,5 N.

En la Figura 2.19 se muestran las imágenes de los ensayos de tracción (a) y de dureza (b).

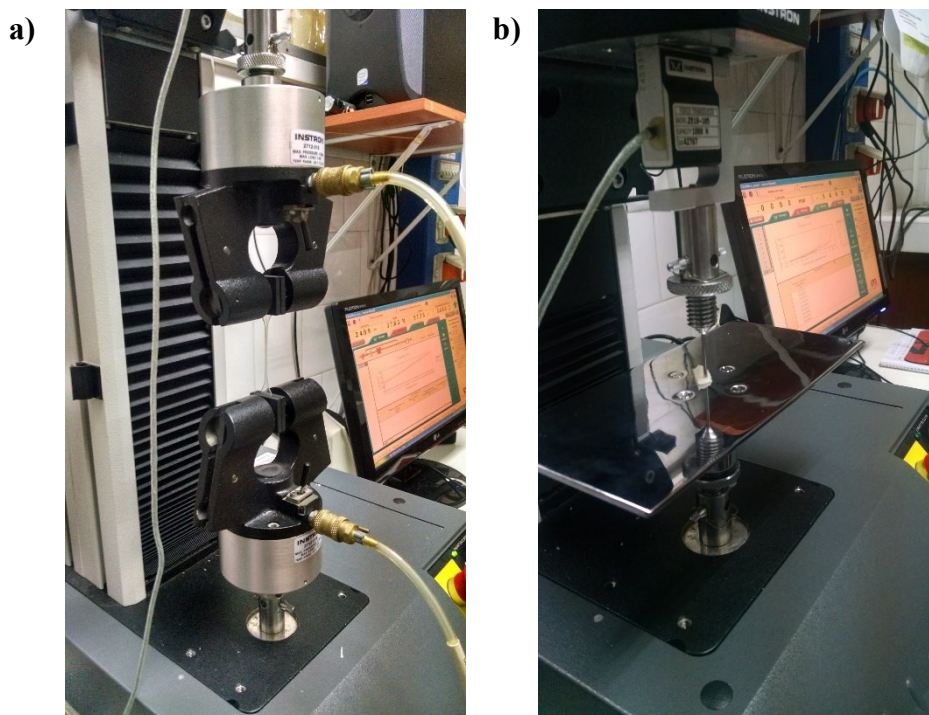


Figura 2.19: Imágenes de los ensayos de tracción (a) y dureza (b).

#### 2.3.5.5. Adhesión al sustrato

Para evaluar la adherencia al sustrato se aplicó el “Método de prueba estándar para la clasificación de adherencia mediante la prueba de la cinta” ASTM D3359–17 (“tape test”, método de Ensayo B). En este ensayo, se aplicó una película de 60  $\mu\text{m}$  de espesor húmedo sobre el sustrato, la cual se dejó secar 16 h a  $23\pm 2$  °C y  $50\pm 5$  humedad relativa (HR). Se realizaron cortes con patrón de trama, un enrejado en ángulo recto, con una herramienta Neurtek® con cuchilla de paso 1 mm de 6 cortes (Figura 2.20), con el fin de producir bordes a partir de los cuales el recubrimiento puede ser pelado del adherente. Luego, se aplicó una cinta adhesiva sobre el área de corte que fue fuertemente presionada y adherida a la superficie del recubrimiento. Después de 5 min, la cinta se despegó de manera paralela a la superficie y si algún fragmento del recubrimiento se retira del sustrato, la fuerza de adhesión se considera imperfecta (Figura 2.21). El área de prueba se examinó con una lupa y la fuerza de adhesión se clasificó de acuerdo con la fracción de recubrimiento que fue eliminada (Tabla 2.4).



Figura 2.20: Mango y cuchillas para corte cruzado Neurtek®.

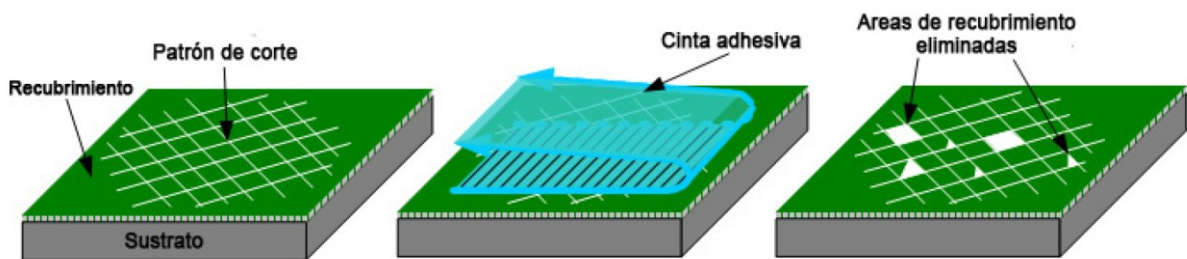


Figura 2.21: Representación esquemática del “tape test”.

Tabla 2.4: Clasificación de los resultados de las pruebas de adhesión. (ASTM D3359-17).

Clasificación	Porcentaje de área eliminada	Superficie del área del corte cruzado desprendida
5B	0 % Ninguno	
4B	Menos que 5 %	
3B	5 – 15 %	
2B	15 – 35 %	
1B	35 – 65 %	
0B	Mayor que 65 %	

#### 2.3.5.6. Opacidad de las películas

La opacidad de los materiales se determinó de acuerdo al método descrito por Irissin-Mangata et al. (2001), el cual consiste en la medición del espectro visible del material a ensayar, definiendo la opacidad como el área bajo la curva de absorbancia, expresada en Unidades de Absorbancia [AU] por longitud de onda [nm], dividida por el espesor de la muestra [mm].

Con este fin, se cortaron películas con un espesor de aproximadamente 1 mm y con forma rectangular. El espesor fue medido con un calibre digital con una precisión de 0,01 mm. Luego, la muestra se colocó en la celda de un espectrofotómetro UV-visible Perkin-Elmer Lambda 25, y se obtuvo su espectro de absorbancia entre 400 y 800 nm, tomando como referencia la absorbancia del aire. Se realizaron al menos 3 mediciones por cada muestra, reportándose como resultado el promedio de éstas mediciones, y la desviación estándar.

#### 2.3.5.7. Resistencia al bloqueo de las películas

Para evaluar la resistencia al bloqueo de las películas se siguió la norma ASTM D4946-89. Para ello, los látex fueron aplicados sobre papel sellante (una capa de 120  $\mu\text{m}$  de espesor) y secados a temperatura ambiente por 48 h. Luego del secado, el papel sellante se cortó en secciones de 38 mm  $\times$  38 mm y fueron colocadas cara a cara, ejerciéndose una presión de 127  $\text{g}/\text{cm}^2$  a una temperatura de 60  $^{\circ}\text{C}$ , por 30 min para provocar el bloqueo entre ambas superficies. Las muestras se dejaron enfriar por 30 min a temperatura ambiente, y se procedió a la separación de las secciones. La dificultad con que las secciones son separadas resulta un indicativo de la capacidad de anti-bloqueo de las películas. El test fue realizado por triplicado para cada muestra y los resultados fueron correlacionados a una escala de 0 - 10 como se define en la norma ASTM D4946-89, Tabla 2.5. En la Figura 2.22 se muestra una imagen ilustrativa del test.

Tabla 2.5: Escala de resistencia al bloqueo (ASTM D4946-89).

Escala Numérica	Tipo de Separación	Desempeño
10	No pegajoso	Perfecto
9	Trazas de pegosidad	Excelente
8	Muy ligeramente pegajoso	Muy bueno
7	Muy ligeramente a ligeramente pegajoso	Bueno – muy bueno
6	Ligeramente pegajoso	Bueno
5	Moderadamente pegajoso	Pegajoso
4	Muy pegajoso, no sellante	Pobre – aceptable
3	5 a 25 % sellante	Pobre
2	25 a 75 % sellante	Pobre
1	50 a 75 % sellante	Muy pobre
0	75 a 100 % sellante	Muy pobre

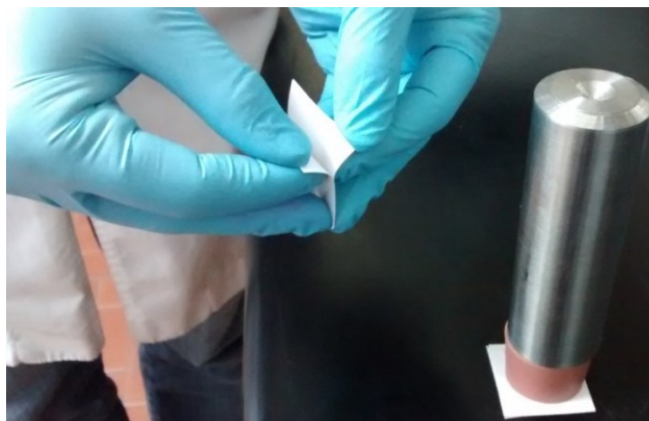


Figura 2.22: Imagen ilustrativa del test de resistencia al bloqueo.

#### 2.3.5.8. Ángulo de contacto

El Ángulo de Contacto (CA) de la superficie de las películas fue determinado utilizando un goniómetro construido durante la presente Tesis Doctoral (Figura 2.23). El equipo consta de una cámara Point Grey modelo BFLY-PGE-05S2M-CS, con una lente macro Edmund Optics #68-678 con una magnificación de 6X. Las mediciones se realizaron sobre una película de 120  $\mu\text{m}$  de espesor húmedo aplicada sobre una placa de vidrio, dejándosela secar a temperatura ambiente (RT) por 24 h. A lo largo de la película así obtenida se depositaron gotas de agua de 20  $\mu\text{l}$ . Las gotas fueron analizadas utilizando el método LB-ADSA (Stalder et al.,

2010) y el software gratuito “ImageJ”. Se realizaron al menos 20 mediciones para cada muestra, reportándose un valor promedio y su desviación estándar.

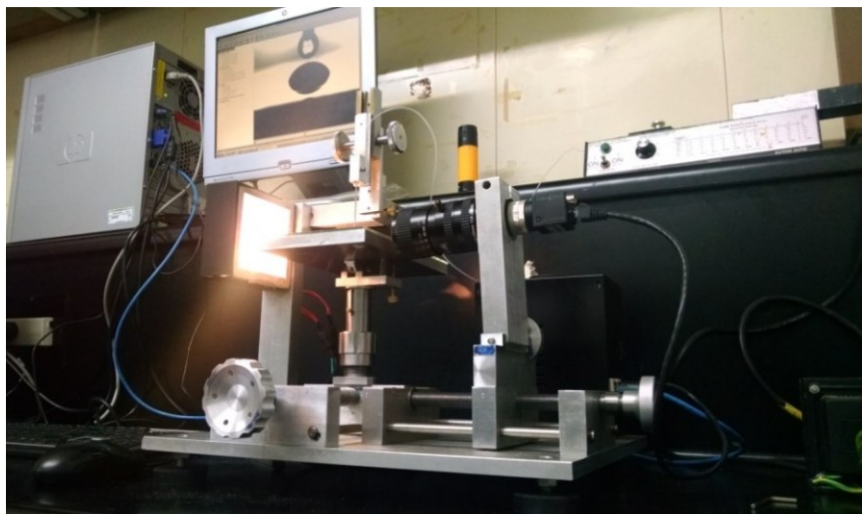


Figura 2.23: Equipo utilizado para la determinación de los CA.

#### 2.3.5.9. Resistencia a solventes

Para determinar la resistencia de los materiales compuestos acrílico-melamina a solventes, se cortaron películas de 6 mm de diámetro, las que fueron inmersas en distintos solventes a RT. Se analizó la resistencia i) al agua; y ii) a un solvente orgánico (MEK). Las muestras fueron extraídas del medio a tiempos regulares, secadas con papel absorbente e inmediatamente pesadas antes de regresarlas al medio de inmersión (Figura 2.24.a). Para facilitar la remoción de la muestra en solvente orgánico se utilizó una canasta de acero inoxidable (Figura 2.24.b). Este procedimiento se repitió por 14 días o hasta que la película presentó daño. En cada caso, se calculó la masa relativa porcentual absorbida ( $A$ , Ecuación 2.9) y la pérdida de peso ( $WL$ ), expresada como el porcentaje de masa disuelta de la película seca (Ecuación 2.10).

$$A[\%] = \frac{M_h - M_0}{M_0} \times 100 \quad 2.9$$

$$WL[\%] = \frac{M_0 - M_{fs}}{M_0} \times 100 \quad 2.10$$



donde  $M_0$ ,  $M_h$  y  $M_{fs}$  representan la masa inicial de la película, la masa de la película luego de cierto período de hinchamiento y la masa final de la película luego de ser secada hasta peso constante, respectivamente.

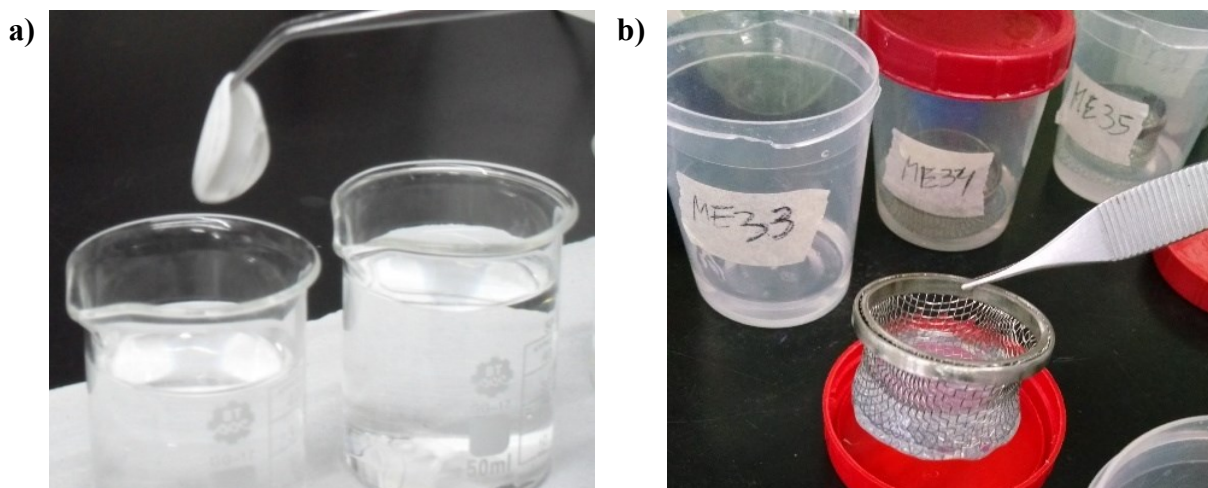


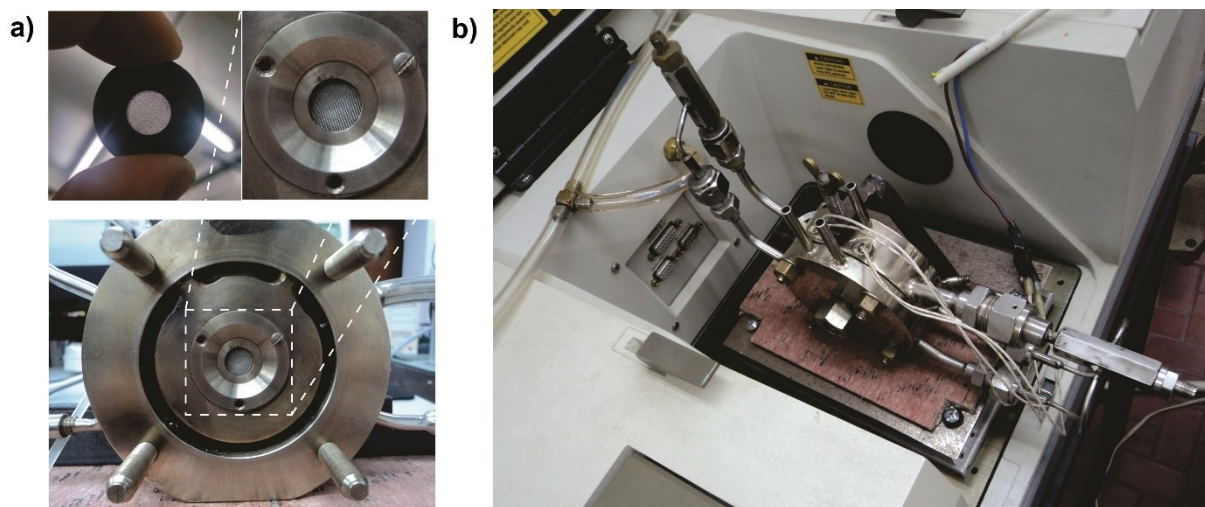
Figura 2.24: Imagen ilustrativa del ensayo de resistencia al solvente: agua (a) y MEK (b).

#### 2.3.5.10. Curado térmico

La ocurrencia de reacciones de reticulación (curado) fue corroborada por espectroscopia IR en modo de transmisión (Wilson y Pfohl, 2000) y por RMN.

En el caso de espectroscopia IR, se preparó una película de muestra, colocando 20  $\mu\text{l}$  de látex sobre una malla de acero inoxidable (80 alambres por pulgada) y secándola a temperatura ambiente durante 30 min (Figura 2.25.a). La muestra resultante se ubicó en una celda de transmisión de acero inoxidable equipada con ventanas de  $\text{CaF}_2$ . Las mediciones se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta 150  $^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y se mantuvo la temperatura final por un lapso de 30 min. La temperatura fue controlada por dos termopares, uno situado en el bloque de calefacción y otro insertado dentro del espacio de la celda, cerca de la muestra (Figura 2.25.b). De esta forma se adquirieron los espectros IR de la película durante el proceso de post-tratamiento por curado térmico que se desea estudiar. Los espectros de transmisión infrarroja se adquirieron con un espectrómetro

FT-IR Nicolet 8700 utilizando un detector MCT-A (resolución  $4\text{ cm}^{-1}$ , 100 exploraciones). El procesamiento de los espectros se realizó con el software Omnic 8.0.



*Figura 2.25: Colocación de la muestra en la celda de transmisión (a) y montaje de la celda, en el espectrómetro FT-IR Nicolet 8700 (b), provista de resistencia interna y dos termopares, para el seguimiento de la reacción de curado a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .*

En el caso del estudio del curado por RMN las muestras de película, antes y después del proceso de curado, se hincharon con  $\text{CDCl}_3$  y se realizaron experimentos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y Correlación Heteronuclear de múltiples enlaces (HMBC) en fase gel (Braunshier y Hametner, 2007). Para ello, se utilizó un espectrómetro Bruker Advance II 300 MHz.

Mediante ensayos térmicos y termomecánicos se realizaron estudios del proceso de curado. Específicamente, mediante la correlación de termogramas DSC y TGA (Sección 2.3.5.3) se pudo identificar temperaturas e intervalos donde las pérdidas de masa, pudieron ser correlacionadas a las reacciones de curado (entrecruzamiento) y a sus productos. Además, mediante estudios por DMA (Sección 2.3.5.3), se pudo determinar parámetros (temperaturas y grado de reticulación) del proceso de curado en función de la concentración de la resina MF y del monómero HEMA en la formulación de las películas.

## CAPÍTULO 3

### Síntesis de Látex Acrílico-Melamina con Bajo Contenido de Sólidos Vía Polimerización en Miniemulsión\*

#### 3.1. INTRODUCCIÓN

La mejora de las propiedades térmicas, mecánicas y fisicoquímicas de los polímeros es un desafío crucial tanto a nivel académico como industrial. En este contexto, los polímeros reticulables ofrecen una buena alternativa para satisfacer estos requisitos, donde se intentan modificar y mejorar los polímeros conocidos en lugar de sintetizar nuevos materiales poliméricos. Esta opción resulta muy atractiva desde el punto de vista científico, económico y medioambiental (Chai et al., 2014). Entre los polímeros reticulables, aquellos con capacidad de formación de película son de alto interés tecnológico para su aplicación como recubrimientos o adhesivos (Tillet et al., 2011).

En un escenario de creciente preocupación por la sustentabilidad y una legislación ambiental más estricta, la demanda de productos "libres de disolventes" resulta imperativo. Por esta razón, la industria de recubrimientos ha cambiado a productos en base acuosa, como las dispersiones acrílicas. Los látex reticulables tienen como objetivo mejorar las propiedades físicas de las películas obtenidas por coalescencia a partir de látex, sobre los niveles alcanzables con los látex termoplásticos, que carecen de dureza, tenacidad y resistencia a disolventes. Desde los primeros artículos de Bufkin y Grawe (1978a, 1978b, 1978c) y Grawe y Bufkin (1978a, 1978b, 1979), los látex reticulables han venido ganando interés. Se usan diferentes tipos de

---

\* Parte de los resultados de este Capítulo se han publicado en C.A. Córdoba, S.E. Collins, S.E. Vaillard, L.M. Gugliotta, R.J. Minari. "Crosslinkable Acrylic-Melamine Latex Produced by Miniemulsion Polymerization", Prog. Org. Coatings Vol. 118, Mayo 2018, pag. 82-90. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.01.013>.

reticulación con factibilidad para aplicaciones de recubrimientos, donde su reactividad y velocidad de reacción de entrecruzamiento pueden ser controladas por diferentes medios (temperatura, radiación y reactantes externos tales como O<sub>2</sub>). Entre los agentes reticulables empleados (o reticulantes), las resinas de melamina-formaldehído (MF) se usan ampliamente en aplicaciones industriales de barnices transparentes con polímeros con funcionalidad hidroxilo, carboxilo y amida (Magami y Guthrie, 2016).

Un procedimiento descrito para preparar látex reticulados de acrílico/melamina implica la síntesis por polimerización en emulsión de un látex acrílico con funcionalidades hidroxilo y/o carboxilo seguido por la inclusión (por mezclado físico) de una resina MF (Bas y Soucek, 2013; Chang, 1988; Han y Zhang, 2011; Liu et al., 2008; Soucek y Pedraza, 2009; Tang et al., 2004). Este procedimiento podría presentar diversas dificultades de heterogeneidad, dependiendo de la resina MF empleada. Así, cuando se utiliza una resina MF soluble en agua, la mayor parte permanece en la fase acuosa del látex (Winnik et al., 1999). Por otra parte, el uso de una resina MF hidrófoba podría promover gotas de MF estabilizadas con emulsificante. Se sabe que los látex que presentan heterogeneidades conducen también a películas heterogéneas (Goikoetxea et al., 2012). En estos casos, una fase separada de MF puede causar una densidad de reticulación no uniforme e inestabilidad en sus propiedades (mecánicas, de resistencia química, etc.). Basándose en estos conceptos, Huang y Jones (1996) sintetizaron un látex acuoso reticulable mediante polimerización en emulsión de monómeros acrílicos en presencia de resinas MF monoméricas solubles en agua eterificadas con metanol, del tipo comercial HMMM (Hexametoximetilmelamina), o parcialmente solubles eterificadas con mezclas de metanol e iso-octanol o metanol y n-butanol. Aunque se encontró que la presencia de resinas MF no interfiere significativamente con la polimerización por radicales libres, estos autores no aseguran su correcta incorporación en las partículas de polímero.

Las razones principales de las propiedades más pobres obtenidas con tales látex en comparación con las contrapartes basadas en disolventes orgánicos, se deben a la heterogeneidad de las películas formadas, lo que no permite una reticulación adecuada de las películas. Los revestimientos reticulables a base de solventes se formulan conteniendo una resina acrílica hidroxilada de baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), junto con una resina MF (soluble en el disolvente). La baja  $T_g$  de la resina acrílica permite una formación adecuada de la película, mejorando las propiedades mecánicas mediante reticulación a alta temperatura (curado) entre los grupos alcoxi de las resinas MF y los hidroxilos de la parte acrílica (Zhang et al., 2010).

La polimerización directa en miniemulsión representa una alternativa para sintetizar látex con la incorporación de un componente hidrófobo en las partículas de polímero, evitando su difusión a través de la fase acuosa. La polimerización en miniemulsión se empleó con éxito para la obtención de nanopartículas alquídicas/acrílicas (Minari et al., 2009b), poliuretano/acrílicas (Lopez et al., 2011) y de polibutadieno/poliestireno (Ronco et al., 2016). Por lo tanto, sería posible la incorporación directa de una resina MF hidrofóbica en partículas poliméricas acrílicas con el fin de sintetizar un nanocompuesto acuoso con aplicación potencial como látex acuoso reticulable, en el que el uso de agua como medio de dispersión y vehículo de aplicación, se convierta en una alternativa más amigable con el medio ambiente que los polímeros reticulables basados en disolventes orgánicos.

En este Capítulo se presentan los resultados de la investigación de la polimerización en miniemulsión de varias formulaciones acrílicas monoméricas en presencia de una resina MF iso-butilada comercial, con el objetivo de sintetizar látex reticulables acrílico/melamina con contenido de sólidos moderados (20 %). Se espera que la polimerización en miniemulsión asegure un contacto íntimo entre los componentes con el fin de alcanzar una reticulación

controlada y homogénea en la película formada. Se estudió exhaustivamente la influencia de los monómeros funcionales sobre la reticulación tanto durante la formación de la película a temperatura ambiente, como después del post-tratamiento a alta temperatura, y sobre las propiedades finales de las películas de nanocompuesto.

## **3.2. TRABAJO EXPERIMENTAL**

La descripción detallada de los materiales, la especificación de los equipos, y los métodos de síntesis y caracterización, que fueron empleados a lo largo del trabajo experimental de esta Tesis, se han incluido en el Capítulo 2. Por esta razón, a continuación se hará referencia sólo a los aspectos del trabajo experimental que se aplican particularmente a este Capítulo.

### **3.2.1. Miniemulsificación**

La siguiente formulación fue común a todas las miniemulsiones: a) 20 % en peso de sólidos; b) 0,2 % w/w (peso basado en agua) de  $\text{NaHCO}_3$  como buffer; y c) 4 % w/w (peso basado en monómero) de co-estabilizador (OA). El contenido de MF fue del 15 % w/w en todas las miniemulsiones, con la excepción de una miniemulsión sin melamina, tomada como referencia. La formulación monómera acrílica completa, incluyó BA/MMA/St/HEMA/AA en relación 100,0/97,6/26,8/16,3/3,2 (Tang et al., 2004); resultando a conversión total de los monómeros un polímero con una  $T_g$  teórica de 16,5 °C (Ecuación 1.4). Se usaron dos concentraciones diferentes de emulsificante ( $Em$ ) para obtener las miniemulsiones (6 y 2 % w/w, peso basado en la fase orgánica) (Ronco et al., 2015b).

Se produjeron miniemulsiones con diferentes composiciones, donde se varió la cantidad de AA y HEMA en las formulaciones de monómero. Los monómeros AA y HEMA tienen funcionalidades carboxilo e hidroxilo, respectivamente, que pueden reaccionar con los grupos metilo e iso-butoxi de la MF (reacción de curado), formando una estructura reticulada

(Sección 1.3.2.1). Los detalles del proceso de miniemulsificación se presentaron en la Sección 2.2.1 del Capítulo 2.

### **3.2.2. Polimerización**

El procedimiento de polimerización empleado fue el siguiente. La miniemulsión se cargó en el reactor (Figura 2.5), y el sistema se mantuvo bajo agitación y burbujeo de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura de reacción ( $T_r = 70$  u  $80$  °C).

Se usaron dos iniciadores diferentes: KPS (experimentos K) y BPO (experimentos B). Cuando se empleó KPS como iniciador, éste se disolvió en agua (parte de la receta) y se inyectó al reactor al comienzo de la polimerización, mientras que cuando se usó BPO, se disolvió en la fase orgánica antes de la miniemulsificación. Se debe tener en cuenta que el KPS genera radicales en la fase acuosa, mientras que el BPO produce radicales hidrofóbicos en la fase orgánica. Por lo tanto, los radicales BPO están restringidos a un pequeño volumen de fase que incrementa la terminación bimolecular, disminuyendo la eficiencia de esos radicales con respecto a aquellos solubles en agua producidos por el KPS (Autran et al., 2007). Por esta razón, los experimentos B se llevaron a cabo a temperaturas más altas ( $80$  °C) que los experimentos K ( $70$  °C), y a concentraciones de iniciador más altas (1,5 % wbm) con respecto a los experimentos K (0,8 % wbm) (Ronco et al., 2013a). El tiempo de polimerización total fue de 3 horas en todos los casos y el burbujeo de nitrógeno se mantuvo a lo largo de las reacciones.

### **3.2.3. Caracterización**

#### **3.2.3.1. Caracterización de la miniemulsión y del látex**

Utilizando las metodologías descritas en la Sección 2.3.1 del Capítulo 2, las miniemulsiones se caracterizaron por: a) tensión superficial ( $\gamma$ ) utilizando un tensiómetro Krüss K8; b) estabilidad mediante un Turbiscan TMA2000; c) diámetro medio de las gotas ( $\bar{d}_d$ )

por dispersión de luz dinámica (DLS), en un fotómetro Brookhaven BI-9000 AT, con un ángulo de detección de 90 °.

Sobre la base de muestras tomadas a lo largo de las reacciones, se realizaron las siguientes mediciones: a) conversión total de monómeros ( $x$ ), por gravimetría; y b) diámetro medio de las partículas ( $\bar{d}_p$ ) por DLS. Para evitar la desestabilización de miniemulsiones y látex durante las mediciones de DLS, las muestras se diluyeron con una solución de agua saturada con emulsificante, MMA y St. También se calcularon el número de gotas ( $N_d$ ) y partículas ( $N_p$ ) y su relación ( $N_p/N_d$ ), a partir de las mediciones de  $x$ ,  $\bar{d}_d$  y  $\bar{d}_p$ , utilizando las Ecuaciones 2.3 y 2.6 descritas en el Capítulo 2.

El contenido final de gel del látex, es decir, su fracción insoluble (Sección 2.3.3.1), se determinó por dilución directa de los látex en THF durante una noche y bajo agitación. A continuación, la fracción insoluble se separó, por centrifugación, como un precipitado; y se repitió el procedimiento sobre el precipitado extraído con THF fresco. El precipitado final se secó en estufa a 70 °C hasta peso constante, y la fracción de gel se determinó teniendo en cuenta el contenido en sólidos y la  $x$  del látex (Ecuación 2.7).

La morfología de las partículas se determinó mediante TEM, en un equipo JEOL 100 CX (100 kV). Las muestras de látex diluido se tiñeron con solución de ácido fosfotúngstico (PTA) y vapores de RuO<sub>4</sub> según el procedimiento descrito en la Sección 2.3.3.3 del Capítulo 2.

### 3.2.3.2. Caracterización de las películas

Se determinó la temperatura mínima de formación de la película (MFFT) de los látex sintetizados empleando el método descrito en Sección 2.3.4.2 del Capítulo 2.

Las películas estudiadas se prepararon por secado de los látex en moldes de silicona de ángulo recto a 22 °C y 55 % de humedad relativa, según se describe en la Sección 2.3.5. Las



películas obtenidas tienen un espesor final de aproximadamente 1 mm. Además, se midieron las propiedades de estas películas luego de ser tratadas a 150 °C durante 60 min, con el fin de evaluar el efecto del curado a alta temperatura.

La morfología de las películas se determinó mediante el uso de un Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica (AFM). Las mediciones se llevaron a cabo en modo “tapping”, en un sistema comercial Nanotec Electronic, según las especificaciones de la Sección 2.3.5.2.

Siguiendo los procedimientos descritos en el Capítulo 2, se analizaron las siguientes propiedades: a) la fracción insoluble (FIF) de las películas por extracción de Soxhlet con THF durante 24 h y utilizando la Ecuación 2.8; b) la resistencia de las películas al agua y a un solvente orgánico, por inmersión en agua destilada y en MEK, calculando respectivamente, la masa relativa absorbida y la pérdida de peso (Ecuaciones 2.9 y 2.10); c) ángulo de contacto según el procedimiento descrito en la Sección 2.3.5.8; d) la opacidad de las películas se determinó mediante el procedimiento detallado en la Sección 2.3.5.6 con un espectrofotómetro UV-Visible Perkin-Elmer Lambda 25; e) ensayos de tracción, según norma ASTM D638, de probetas de las películas con forma de hueso según norma ASTM D882; y f) dureza como la fuerza máxima en compresión cuando la película fue penetrada 1 mm con el indentador cilíndrico plano. Los análisis e) y f) se realizaron en una máquina de ensayos universal (INSTRON 3344), en las condiciones descritas en la Sección 2.3.5.4 del Capítulo 2.

La aparición de reacciones de reticulación fue corroborada por espectroscopia infrarroja de transmisión in situ. Se preparó la muestra y colocó en la celda de transmisión como se detalla en la Sección 2.3.5.10 en un espectrómetro FT-IR Nicolet 8700. Las mediciones se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta 150 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, manteniéndose la temperatura final por un lapso de 30 min. El procesamiento de los espectros se realizó con el software Omnic 8.0. También se obtuvieron otras evidencias de

reticulación por RMN sobre películas obtenidas a partir de un látex preparado ad hoc, que contenía solamente BA/HEMA en la formulación de monómeros. Los experimentos de RMN,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y Correlación Heteronuclear  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (HMBC), se realizaron en muestras de películas hinchadas con  $\text{CDCl}_3$  en un espectrómetro Bruker Advance II 300 MHz.

### 3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3.1. Miniemulsificación

La Tabla 3.1 resume los resultados del efecto de la formulación de monómeros sobre las características de la miniemulsión, la cinética de polimerización y la microestructura polimérica. Los códigos de los experimentos contienen: i) el tipo de iniciador empleado, designando al KPS con la letra “K”, y al BPO con la letra “B”; ii) la abreviación “e” con el subíndice indicando el contenido de emulsificante (Dowfax 2EP) en % wbo; y iii) las abreviaciones: “M” que se incluye cuando se empleó la resina MF; “S” cuando St es parte de la formulación; “H” y “A” para la presencia de los monómeros funcionales HEMA y AA, respectivamente. Por ejemplo: K.e<sub>6</sub>M.S.H se llevó a cabo con KPS como iniciador, 6 % wbo de emulsificante, en presencia de MF, St y HEMA; y en ausencia de AA.

Se encontró que todas las miniemulsiones son estables a temperatura ambiente (RT), presentando perfiles de retrodispersión inalterados durante las 3 horas de medición por Turbiscan. A manera de ejemplo, en la Figura 3.1 se presentan los perfiles de “backscattering” de 2 miniemulsiones, preparadas con 20 % de sólidos y 6 % wbm de emulsificante, K.e<sub>6</sub>M.S.H.A (a) y B.e<sub>6</sub>M.S.H.A (b) donde la diferencia entre ambas miniemulsiones es que B.e<sub>6</sub>M.S.H.A incluye el iniciador BPO disuelto. Como se puede observar en la Figura 3.1, no hay separación de fases en la miniemulsión a lo largo del vial, indicando que las mismas permanecieron estables durante las 4 h de medición.

Tabla 3.1: Síntesis de látex a base de melamina. Efecto de la formulación de monómeros sobre las principales características del producto.

Exp.	$\bar{d}_d$ [nm]	$\gamma$ [mN/m]	$x$ [%]	pH [-]	$\bar{d}_p$ [nm]	$N_p/N_d$ [-]	Gel [%]
K.e <sub>6</sub> S.H.A	143	35,8	95	4,7	86	4,6	1,3
K.e <sub>6</sub> M.S.H.A	133	34,6	79	5,2	69	7,4	16,4
K.e <sub>6</sub> M.S	122	-	83	7,9	64	7,0	6,5
K.e <sub>6</sub> M.S.A	161	38,0	83	5,3	78	8,7	14,4
K.e <sub>6</sub> M.S.H	115	33,7	90	8,2	64	5,8	2,2
K.e <sub>2</sub> M.S.H	159	39,7	89	9,0	104	3,6	2,6
B.e <sub>6</sub> M.S.H.A	142	34,1	82	5,1	86	4,5	31,6
B.e <sub>6</sub> M.S.H	131	35,2	89	7,5	77	4,9	0,8
B.e <sub>2</sub> M.S.H	149	38,4	81	7,4	121	1,9	0,5

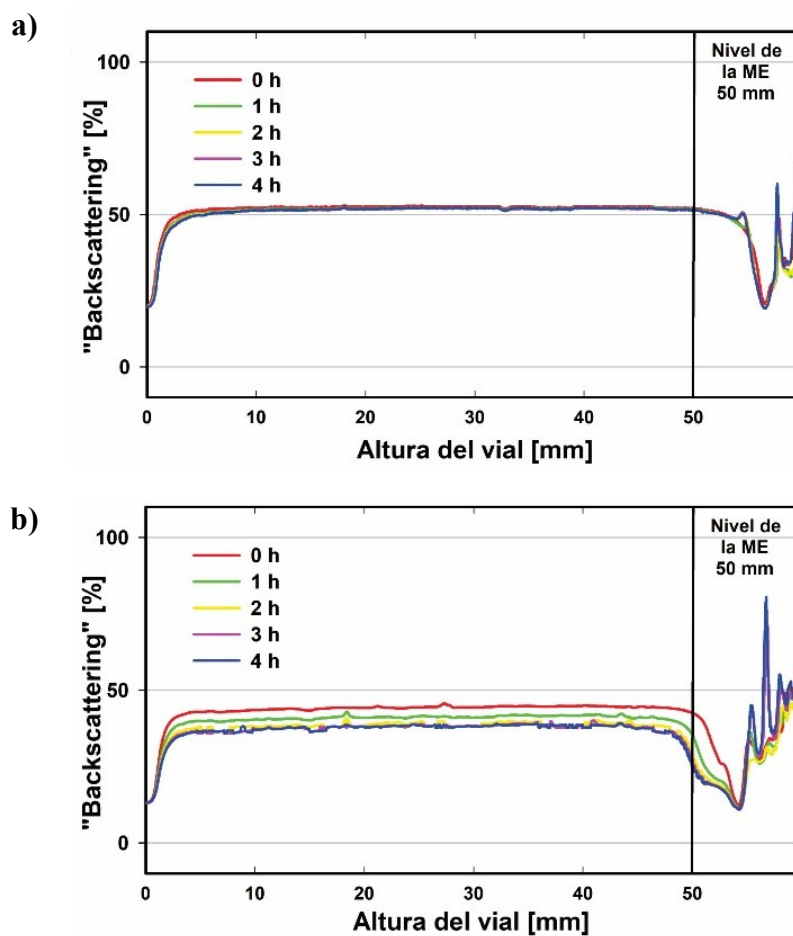


Figura 3.1: Señales de “backscattering” en función de la altura del vial, obtenidas a diferentes tiempos (entre 0 y 4 h) y a temperatura ambiente, para las miniemulsiones de los experimentos K.e<sub>6</sub>M.S.H.A (a) y B.e<sub>6</sub>M.S.H.A (b).

### 3.3.2. Síntesis de látex reticulables

Además de los resultados resumidos en la Tabla 3.1, la Figura 3.2 presenta la evolución de la conversión total de monómeros y del tamaño medio de partícula a lo largo de las polimerizaciones en miniemulsión.

Cuando se utilizó la concentración más alta de emulsificante ( $Em = 6\%$  wbm), predominó la nucleación secundaria, con una importante disminución de  $\bar{d}_p$  a lo largo de la polimerización y un  $N_p/N_d$  final superior a 4,5, independientemente del tipo de iniciador y de la formulación de monómeros. La micrografía de TEM del látex K.e<sub>6</sub>M.S.H.A (Figura 3.3.a) confirma la presencia de una gran fracción de partículas acrílicas homogéneas (claras) formadas a partir de nucleación secundaria, junto con algunas partículas núcleo-coraza, donde el núcleo oscuro teñido positivamente con tetróxido de rutenio indica una fase rica en melamina.

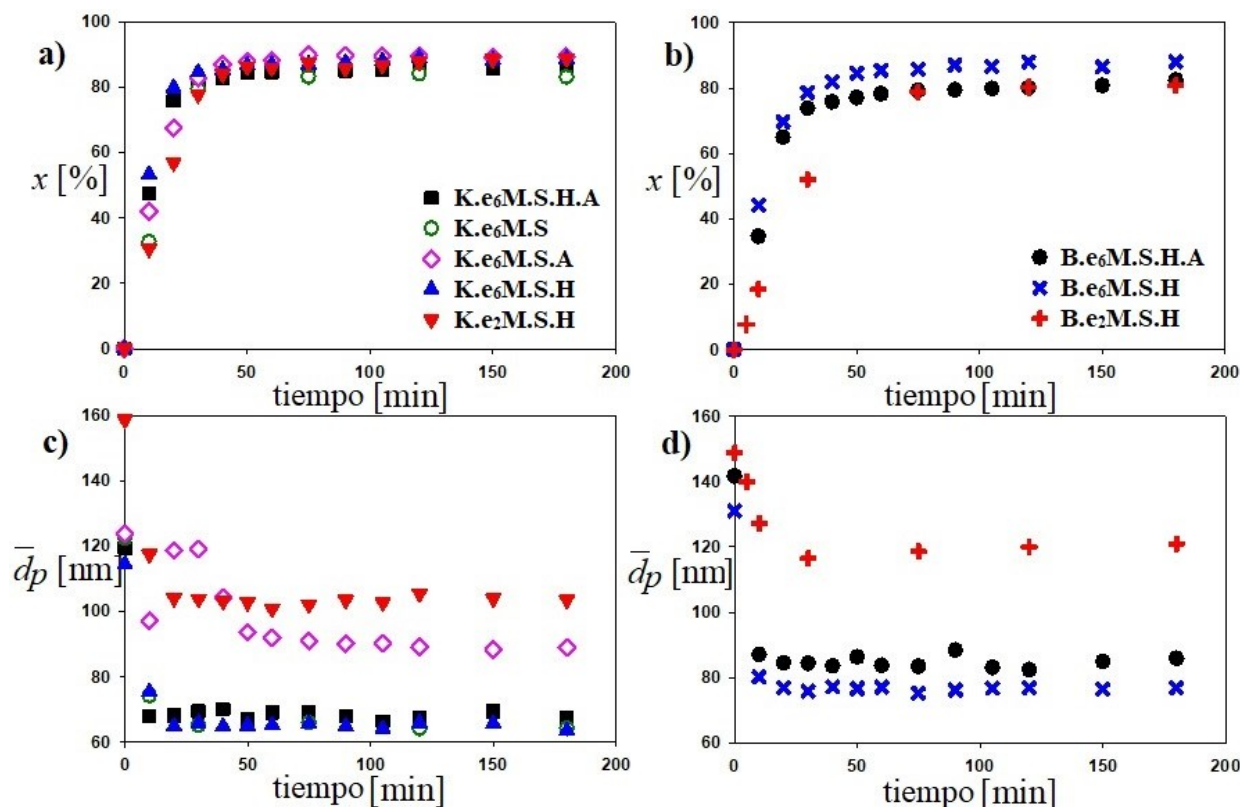


Figura 3.2: Evolución de la conversión de monómeros (a, b) y del diámetro medio de partícula (c, d).

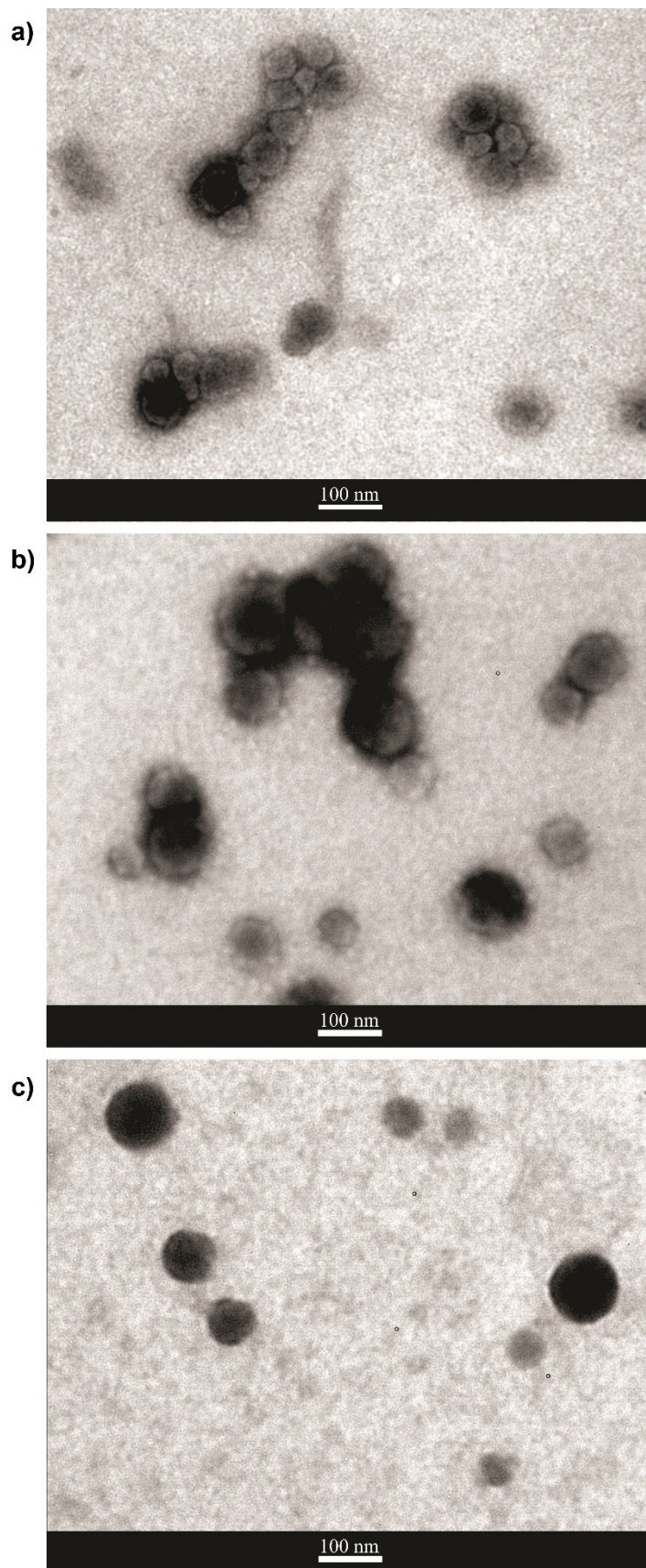


Figura 3.3: Imágenes TEM obtenidas de los látex  $K.e_6M.S.H.A$  (a),  $K.e_2M.S.H$  (b) y  $B.e_2M.S.H$  (c).

Se espera que el uso de una concentración reducida de emulsificante favorezca la nucleación de las gotas miniemulsionadas (Hecht et al., 2012), como consecuencia de una reducción en la presencia de micelas, indicada como un incremento en  $\gamma$  (la CMC del Dowfax 2EP es igual a 35 mN/m). Mientras que las gotas fueron el sitio principal de la nucleación cuando se empleó BPO y baja concentración de emulsificante ( $N_p/N_d = 1,9$  para la polimerización B.e<sub>2</sub>M.S.H), la contribución a la nucleación secundaria aumentó cuando se usó el KPS, soluble en agua ( $N_p/N_d = 3,6$  para la polimerización K.e<sub>2</sub>M.S.H). Estos resultados son coincidentes con los observados por Ronco et al. (2015a), donde los iniciadores solubles en agua promovieron la nucleación secundaria en la polimerización en miniemulsión de St con 20 % de contenido de sólidos. Las Figuras 3.3.b-c muestran las micrografías de TEM para los látex K.e<sub>2</sub>M.S.H y B.e<sub>2</sub>M.S.H. Se puede observar que la mayoría de las partículas contienen una fase oscura interna rica en MF, mientras que la fracción de partículas homogéneas (es decir, acrílicas puras y sin MF) se redujo significativamente en comparación con la imagen de TEM del látex K.e<sub>6</sub>M.S.H.A. Esto confirma que las gotas de la miniemulsión se convirtieron en el sitio predominante de nucleación cuando la concentración de emulsificante se redujo de 6 % wbm a 2 % wbm.

Si bien la conversión final de los monómeros no se vio demasiado influenciada por los cambios en su composición, se observó una reducción de la velocidad de polimerización y un aumento del tamaño de partícula ( $> 100$  nm, Tabla 3.1) en los experimentos donde se redujo la concentración de emulsificante. Dicho cambio está asociado a una disminución del número de partículas por litro de látex sintetizado (Tabla 3.2). La disminución de  $N_p$  con la reducción de la concentración de  $Em$  está relacionado con la predominancia de la nucleación en gotas discutida en el párrafo anterior. De esta manera la reducción de la nucleación secundaria, redundando en una disminución del número de partículas final en el látex.

Tabla 3.2: Disminución del número de partículas por reducción de la concentración de emulsificante.

<b>Exp</b>	<b>Em</b> [% wbm]	<b>N<sub>p</sub></b> [partículas/L]
K.e <sub>6</sub> M.S.H	6	5,66 × 10 <sup>+14</sup>
K.e <sub>2</sub> M.S.H	2	1,32 × 10 <sup>+14</sup>
B.e <sub>6</sub> M.S.H	6	1,67 × 10 <sup>+14</sup>
B.e <sub>2</sub> M.S.H	2	0,40 × 10 <sup>+14</sup>

La polimerización en miniemulsión sigue los mecanismos cinéticos de las polimerizaciones radicalarias en emulsión y la velocidad total de polimerización  $R_p$ , contempla la existencia de partículas de polímero donde los radicales libres se encuentran compartimentalizados. La velocidad de polimerización se puede expresar mediante la Ecuación 3.1, donde  $k_p$  es la pseudo-constante de velocidad de propagación,  $[M]_p$  la concentración total de monómeros en las partículas de polímero,  $\bar{n}$  el número promedio de radicales libres por partícula,  $N_A$  el número de Avogadro y  $N_p$  es el número de partículas de polímero por volumen de látex (Meyer y Keurentjes, 2005).

$$R_p = k_p [M]_p \frac{\bar{n}}{N_A} N_p \quad 3.1$$

La reducción en la concentración de emulsificante en los experimentos K.e<sub>2</sub>M.S.H y B.e<sub>2</sub>M.S.H, provoca la disminución del  $N_p$  de los látex y esto a su vez, afecta la velocidad de polimerización, disminuyéndola en este caso en comparación con los experimentos realizados con mayor concentración de emulsificante (Figura 3.2.a-b).

La formulación monomérica tiene cierto efecto sobre el contenido de polímero insoluble (gel) de las partículas de látex. Por ejemplo, la presencia de monómeros que contienen una funcionalidad reactiva con MF, tal como H y A, podría promover la formación de una estructura reticulable durante la polimerización, la cual podría ser identificada por la aparición

de una fracción de polímero insoluble en las partículas del látex. Obsérvese que cuando se utilizó la formulación completa de monómeros (MMA/BA/St/HEMA/AA), como en los látex K.e<sub>6</sub>M.S.H.A y B.e<sub>6</sub>M.S.H.A, se obtuvieron mayores contenidos de gel (resultando 16,4 y 31,6 %, respectivamente). En el otro extremo, la ausencia de ambos monómeros reactivos (HEMA y AA) en el látex K.e<sub>6</sub>M.S produjo un bajo contenido de gel, comparable al del látex K.e<sub>6</sub>S.H.A libre de melamina. La simple eliminación de H, de la formulación de monómero, pero manteniendo A (látex K.e<sub>6</sub>M.S.A) produjo un contenido de gel similar al observado en K.e<sub>6</sub>M.S.H.A. La situación opuesta se obtuvo con una formulación de monómeros en la que sólo se eliminó A (látex K.e<sub>6</sub>M.S.H-K.e<sub>2</sub>M.S.H y B.e<sub>6</sub>M.S.H-B.e<sub>2</sub>M.S.H). Tales látex presentaron un bajo contenido de gel, comparable al del látex sin melamina.

Los resultados antedichos indican que la presencia de A origina la formación de partículas con algunas estructuras reticuladas durante la polimerización. La presencia de A en la formulación monomérica también dio lugar a látex con un pH inferior a 7 (Tabla 3.1), que podría catalizar la reticulación de melamina a temperatura ambiente o moderada (Benson, 2003; Mistry et al., 2014; Natu y Van De Mark, 2015), mediante los mecanismos descritos en la Sección 1.3.2.1 del Capítulo 1.

### **3.3.3. Propiedades de la película y su curado por post-tratamiento a alta temperatura**

La Tabla 3.3 resume los resultados de temperatura mínima de formación de película (MFFT) para los látex sintetizados, además de la fracción insoluble (FIF) y la opacidad de las películas formadas a RT y después de su curado, post-tratamiento a 150 °C durante 60 min. Como puede verse en la Figura 3.4, todos los látex formaron películas transparentes a temperatura ambiente, con una MFFT por debajo de 12 °C en todos los casos. Se observa que las películas que contienen melamina son altamente transparentes, con opacidad comparable a la obtenida para K.e<sub>6</sub>S.H.A sin MF (34,7 AU nm/mm), lo que indica la ausencia de grandes



fases segregadas en el nanocompuesto, que pueden favorecer la dispersión de la luz generando opacidad.

Tabla 3.3: MFFT, FIF y Opacidad de películas que contienen melamina.

Película	MFFT [°C]	Película a RT		Película después del curado a 150 °C	
		FIF [%]	Opacidad [AU nm/mm]	FIF [%]	Opacidad [AU nm/mm]
K.e <sub>6</sub> M.S.H.A	9,9	93,9	29,8	94,7	31,8
K.e <sub>6</sub> M.S	11,2	2,0	105,3	55,0	94,1
K.e <sub>6</sub> M.S.A	10,5	46,0	32,3	70,0	39,8
K.e <sub>6</sub> M.S.H	7,8	6,7	49,5	92,4	44,1
K.e <sub>2</sub> M.S.H	8,6	10,2	116,9	92,1	119,6
B.e <sub>6</sub> M.S.H.A	8,5	88,2	33,8	90,6	45,6
B.e <sub>6</sub> M.S.H	4,7	7,0	132,5	96,4	225,9
B.e <sub>2</sub> M.S.H	2,5	4,2	217,2	96,5	717,9



Figura 3.4: Películas K.e<sub>6</sub>M.S.H.A (a), B.e<sub>6</sub>M.S.H.A (b) y K.e<sub>6</sub>S.H.A (c).

La importante influencia de la composición de monómeros sobre el contenido de gel del látex se informó previamente en la Sección 3.3.1. Una vez que se obtuvieron las películas, se determinaron los valores de FIF como un parámetro del nivel de reticulación producido durante la formación de la película a RT y después del curado, por tratamiento a 150 °C durante 60 min. Por lo tanto, se obtiene un valor de FIF comparable al contenido de gel del látex, cuando se produce un bajo nivel de reticulación durante la formación de la película o post-tratamiento. Por otra parte, cuando se considere el proceso de post-tratamiento térmico, la aparición de la reacción de curado aumenta el grado de reticulación del material y a su vez debería incrementar

los valores de FIF con respecto al contenido de gel de los látex, o con respecto a la FIF de la película coalescida a RT.

Las películas obtenidas a RT a partir de los látex K.e<sub>6</sub>M.S.H.A y B.e<sub>6</sub>M.S.H.A, donde se usó la receta monomérica completa, fueron casi insolubles, con valores de FIF de 93,9 y 88,2 %, respectivamente. En el látex K.e<sub>6</sub>M.S, la ausencia de H y A en la formulación monomérica (es decir, los monómeros reactivos con MF), produjo una película con un valor de FIF bajo, similar al del contenido de gel del látex. La simple eliminación de H de la formulación en el látex K.e<sub>6</sub>M.S.A permitió mantener cierta capacidad de reticulación durante la formación de la película a RT, obteniéndose una película con un valor FIF cercano al 50 %. Sin embargo, cuando A se eliminó de la formulación monomérica, los látex K.e<sub>6</sub>M.S.H-K.e<sub>2</sub>M.S.H y B.e<sub>6</sub>M.S.H-B.e<sub>2</sub>M.S.H formaron películas acrílico/melamina prácticamente sin reticulación adicional (es decir, con valores de FIF similares a los contenidos de gel de los látex). Por lo tanto, estas películas deberían conservar la capacidad de curado para un futuro post-tratamiento a alta temperatura. Por consiguiente, la presencia de A en la formulación monomérica podría ser una oportunidad para obtener látex acrílico/melamina con capacidad de curado a RT, de acuerdo con la catálisis de reticulación de la melamina anteriormente descrita a baja/moderada temperatura, debido a la presencia de ácidos (Sección 1.3.2.1).

Se observó que en las películas en las que la reticulación se produjo a RT durante el proceso de secado (látex K.e<sub>6</sub>M.S.H.A y B.e<sub>6</sub>M.S.H.A), tanto la opacidad como la FIF no se modificaron notablemente mediante tratamiento posterior a 150 °C durante 60 min. Por otra parte, la aparición de reticulación a alta temperatura produjo cambios importantes en los valores de FIF para películas obtenidas a partir de látex sin la capacidad de curar a RT (sin A). También se aprecia que los niveles de FIF alcanzados cuando la reticulación ocurrió fueron alrededor del

90 %, independientemente de la temperatura a la que se llevó a cabo esta reacción (RT o 150 °C).

El valor de FIF obtenido en la película K.e<sub>6</sub>M.S.A luego del tratamiento térmico fue 70 %, inferior al obtenido en otras películas que contienen MF, a causa de la menor disponibilidad de monómero reactivo (solo AA). En el caso de la película K.e<sub>6</sub>M.S, donde el polímero acrílico no contiene monómeros funcionales, la reacción de auto-curado de la MF a 150 °C produjo un valor de FIF del 55 %.

La presencia de reticulación fue corroborada por espectrometrías IR y RMN. La Figura 3.5 muestra, la evolución de los espectros de IR por transformada de Fourier del látex K.e<sub>6</sub>M.S.H, durante el calentamiento desde la RT hasta 150 °C (a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min) y después de 30 min de post-tratamiento a 150 °C. Los espectros se normalizaron con el grupo carbonilo (C=O) de los monómeros acrílicos MMA, BA y HEMA (1.652 – 1.772 cm<sup>-1</sup>). Este pico permaneció constante y no fue afectado por otros picos de absorción durante la reacción de curado. La Figura 3.5.b muestra una vista detallada de la banda de vibración de los grupos hidroxilo (O-H) (3.119 – 3.650 cm<sup>-1</sup>). En dicha figura puede observarse que durante los primeros 20 min, la principal contribución a la disminución de la intensidad en esta banda se debió a la evaporación del H<sub>2</sub>O residual. La Figura 3.5.c muestra una banda alrededor de 2.865 cm<sup>-1</sup> que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos alifáticos -CH<sub>3</sub> y -CH<sub>2</sub> (Yu et al., 2014). La disminución de la altura de los picos de absorción mostrados en las Figuras 3.5.b-c indica que el hidroxilo (OH del HEMA) y los grupos iso-butoxi ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O- de la MF) participaron en la reacción de reticulación (esquemática en la Figura 1.7.b del Capítulo 1), dando lugar a la formación de una estructura de red tridimensional.

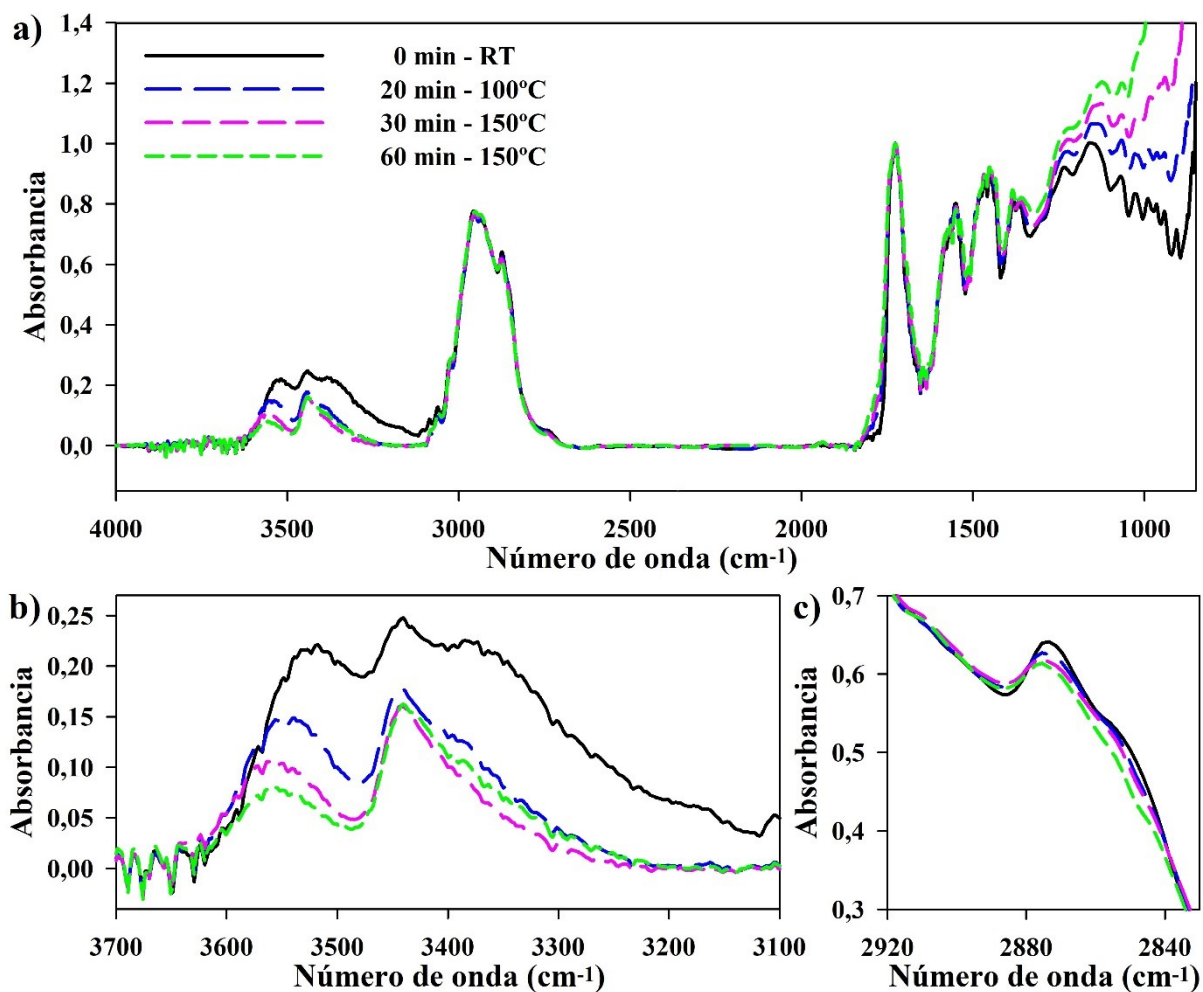


Figura 3.5: Espectros IR por transformada de Fourier de la película de acrílico/melamina K.e.M.S.H durante el proceso de curado (a). Banda de vibración de grupos O-H (b) y banda de vibración de estiramiento de grupos alifáticos -CH<sub>3</sub> y -CH<sub>2</sub> (c).

Otras evidencias de la reacción de reticulación en la película se obtuvieron mediante HMBC de muestras de películas que corresponden a un látex preparado ad hoc (K\*). Con el fin de simplificar la caracterización por RMN, dicho látex contiene solamente BA/HEMA en su formulación monomérica. Se empleó el mismo procedimiento y concentración de MF que el descrito en la Sección 3.2. En la Tabla 3.4 se resumen las características principales de este látex.

La Figura 3.6 muestra el espectro de 2D HMBC para la película formada a RT (en verde) y después del curado (en rojo). Se pudo observar que los picos cruzados del grupo iso-butoxi de MF se reducen considerablemente (y algunos desaparecen) cuando se compara la película

post-tratada térmicamente con la obtenida por coalescencia a temperatura ambiente. Este resultado sugiere que la reducción de la cantidad de grupos iso-butoxi en la película curada es consecuencia de la liberación de iso-butanol como subproducto en la reacción de reticulación (Figura 1.7.b), que implica la reacción entre el hidroxilo de las unidades HEMA del polímero acrílico y los grupos iso-butoxi de la resina MF.

Tabla 3.4: Principales características del látex empleado en la caracterización RMN.

Exp.	Composición	$E_m$ [% wbm]	$\gamma$ [mN/m]	$x$ [%]	pH [-]	$\bar{d}_p$ [nm]	$N_p/N_d$ [-]	Gel [%]
K*	M//BA/H	3	37,3	93	9,2	88	3,9	8,6

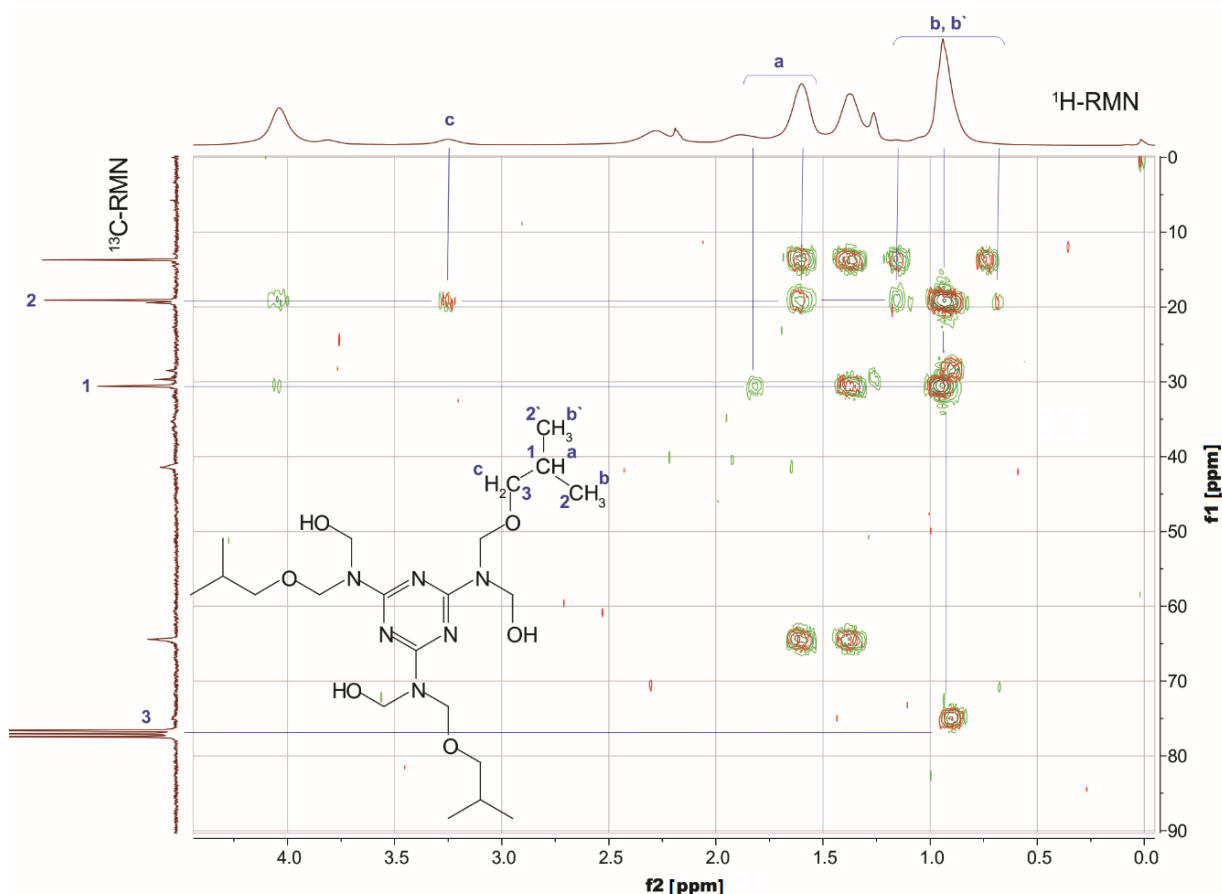


Figura 3.6:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR HMBC (región seleccionada) de la película K\* formadas a RT (verde) y después de curada 1 h a 150 °C (rojo). Designación de picos de C (números) y de H (letras) del grupo iso-butoxi de la resina MF.

La Figura 3.7 muestra las imágenes de fase de AFM de la sección transversal de las películas K.e<sub>6</sub>M.S.H.A y K.e<sub>2</sub>M.S.H antes y después del post-tratamiento a 150 °C durante

60 min. Por brevedad, solo se presentan imágenes de fase ya que proporcionan un mayor contraste de imagen entre la fase blanda (en color oscuro) y los dominios duros, regiones altamente reticuladas, (en color claro).

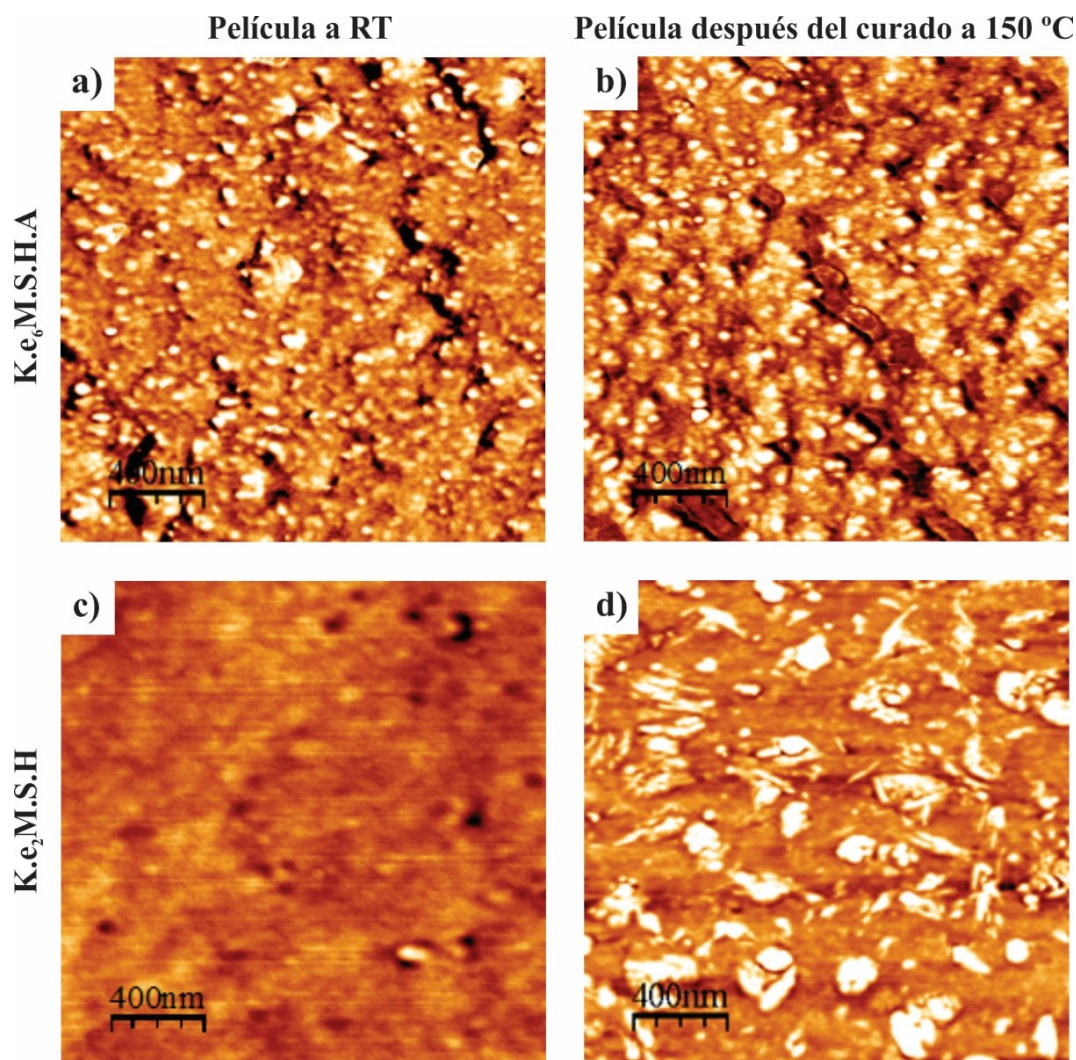


Figura 3.7: Imágenes de fase de AFM ( $2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$ ) de la sección transversal de las películas K.e<sub>6</sub>M.S.H.A (a, b) y K.e<sub>2</sub>M.S.H (c, d), antes y después del tratamiento térmico.

En la película K.e<sub>6</sub>M.S.H.A formada a RT (Figura 3.7.a), se observa principalmente la presencia de una fase continua con pequeños dominios duros, que coinciden en tamaño con las partículas observadas por TEM en la Figura 3.3.a. Además, estos dominios duros concuerdan con la observación de la aparición de reticulación temprana durante la formación de la película. Por otro lado, la película K.e<sub>2</sub>M.S.H formada a RT (Figura 3.7.c) demostró ser un material casi

homogéneo. Cuando se aplicó el tratamiento térmico (60 min a 150 °C), ambas películas se endurecieron al incrementarse los dominios claros (Figuras 3.7.b y 3.7.d). Se pudo notar la aparición de 3 fases identificables en la película K.e<sub>6</sub>M.S.H.A después del post-tratamiento: i) pequeños dominios duros que podrían ser consecuencia de una alta concentración local de melamina; ii) partículas blandas (algunas de ellas coalescidas) con bajo contenido (o ausencia) de melamina; y iii) una fase continua coalescida con una rigidez intermedia y un grado de reticulación reducido con respecto a los dominios duros pequeños. En la película curada K.e<sub>2</sub>M.S.H (Figura 3.7.d), se observó la aparición de partículas duras (que concordaron en tamaño con la imagen TEM de la Figura 3.3.b) en una fase continua coalescida con menor rigidez. Vale la pena señalar que se observó una mayor incidencia del curado en la película K.e<sub>2</sub>M.S.H que en la película K.e<sub>6</sub>M.S.H.A, como se esperaba a partir de los resultados de FIF (Tabla 3.3).

### 3.3.4. Resistencia al disolvente de las películas

La resistencia a los solventes de las películas, medida como la masa relativa absorbida, se resume en la Tabla 3.5. Como se esperaba, está fuertemente influenciada por el grado de reticulación. La película acrílica pura (K.e<sub>6</sub>S.H.A) mostró una absorción de agua de aproximadamente el 50 % después de 14 días de inmersión, mientras que se desintegró en MEK durante el ensayo (indicado con una X). Se observó un rendimiento similar en películas que contienen melamina, sin reticulación apreciable a RT y sin curado térmico (películas K.e<sub>6</sub>M.S.H-K.e<sub>2</sub>M.S.H y B.e<sub>6</sub>M.S.H-B.e<sub>2</sub>M.S.H). La Figura 3.8 muestra las fotografías durante el ensayo (al inicio, día = 0, y al final del mismo, día = 14) de resistencia a los solventes. Estas películas presentaron una moderada absorción de agua con una muy mala resistencia al solvente orgánico MEK, donde las películas K se disolvieron en MEK (indicado con una X), mientras que las películas B resistieron a los ensayos en MEK (es decir, 14 días de inmersión) pero con

un alto nivel de absorción del solvente orgánico de alrededor de 1.000 % (Tabla 3.5 y Figura 3.8).

Tabla 3.5: Resistencia a solventes (absorción de agua y MEK) de películas que contienen melamina, formadas a RT y después del curado a 150 °C.

Película	Película a RT		Película después del curado a 150 °C	
	Agua [%]	MEK [%]	Agua [%]	MEK [%]
K.e <sub>6</sub> S.H.A	53,2	X*	--	--
K.e <sub>6</sub> M.S.H.A	11,6	112,8	22,8	60,0
K.e <sub>6</sub> M.S.A	8,2	182,6	1,0	143,5
K.e <sub>6</sub> M.S.H	81,4	X	39,9	467,6
K.e <sub>2</sub> M.S.H	44,5	X	18,7	352,3
B.e <sub>6</sub> M.S.H.A	5,4	89,8	11,3	60,0
B.e <sub>6</sub> M.S.H	72,7	1.148,1	26,0	240,3
B.e <sub>2</sub> M.S.H	51,4	836,8	22,4	151,0

\* X: películas desintegradas durante el ensayo.

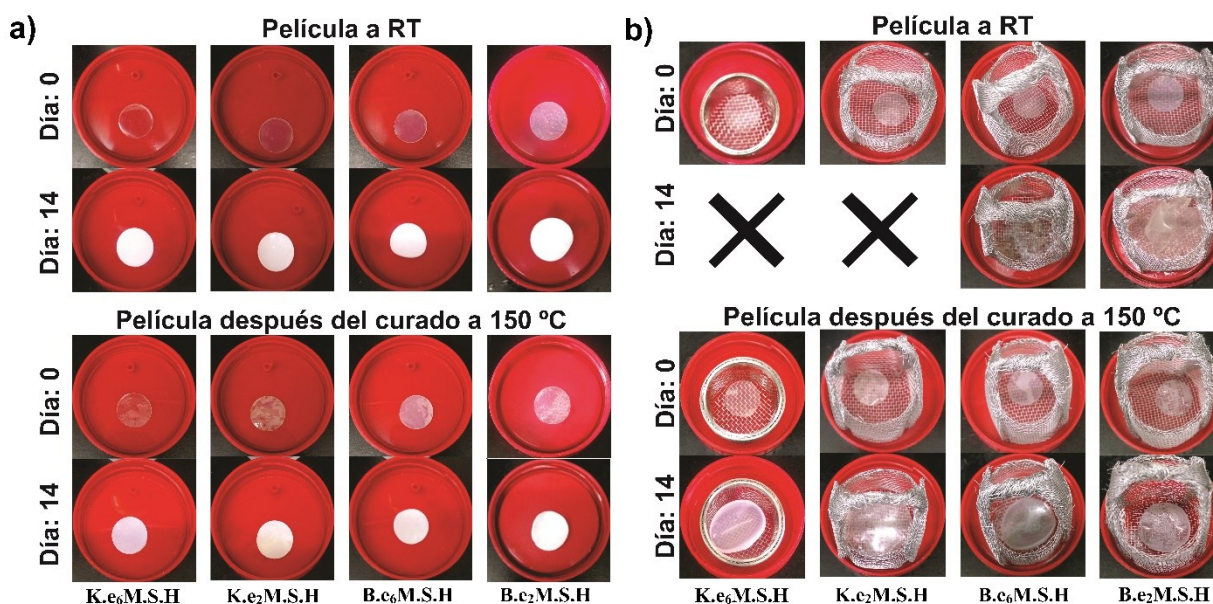


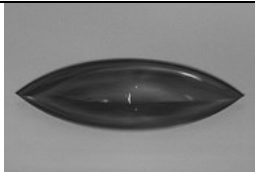
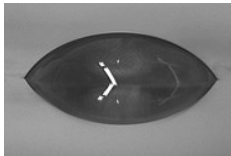
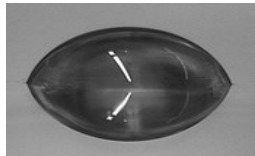
Figura 3.8: Resistencia a solventes agua (a) y MEK (b) de películas que contienen melamina, formadas a RT y después del curado a 150 °C.

Se observó que el aumento del grado de reticulación en la matriz acrílica mejoraba la resistencia al solvente. Las películas que contienen AA en su formulación (K.e<sub>6</sub>M.S.H.A y



B.e<sub>6</sub>M.S.H.A), y curadas a RT, presentaron una alta resistencia al agua y un bajo porcentaje de hinchamiento durante la inmersión en MEK. Además, se obtuvo una mejor resistencia a los solventes para las películas K.e<sub>6</sub>M.S.H-K.e<sub>2</sub>M.S.H y B.e<sub>6</sub>M.S.H-B.e<sub>2</sub>M.S.H después de curar a 150 °C por 60 min, esto es una indicación adicional del incremento del grado de reticulación. Se observa que las películas K.e<sub>2</sub>M.S.H y B.e<sub>2</sub>M.S.H exhibieron una mejora de la resistencia a los disolventes en comparación con sus homólogos K.e<sub>6</sub>M.S.H y B.e<sub>6</sub>M.S.H, respectivamente. Podría ser una consecuencia de la predominante nucleación en las gotas de los látex K.e<sub>2</sub>M.S.H y B.e<sub>2</sub>M.S.H, lo que promovió una reticulación más homogénea de las películas. Se observó además que mientras los valores de FIF de las películas K.e<sub>6</sub>M.S.H.A y B.e<sub>6</sub>M.S.H.A prácticamente no cambiaron después del post-tratamiento, estas películas mostraron una mejorada resistencia al solvente MEK, indicando que la densidad de reticulación se incrementó durante el horneado.

Tabla 3.6: Influencia de la formulación de las películas de 20 % de contenidos de sólidos sobre el CA.

Película	K.e <sub>6</sub> S.H.A	K.e <sub>6</sub> M.S.A	K.e <sub>6</sub> M.S
CA [°]	 34,9±4,7	 53,3±4,5	 67,0±4,7

El aumento del ángulo de contacto del agua está asociado a la hidrofobicidad de la película. En la Tabla 3.6 se puede observar los ángulos de contacto (CA) obtenidos sobre las películas obtenidas a RT, utilizando gotas de 20 µL de agua. La presencia o ausencia de componentes en la formulación de las películas influyen sobre el CA. La ausencia de resina MF otorga la mayor hidrofobicidad a la película K.e<sub>6</sub>S.H.A y a medida que se eliminan los monómeros con funcionalidad -OH, (AA y HEMA), las películas van perdiendo afinidad por el agua, aumentando sus valores de CA, desde 34,9 ° para la película K.e<sub>6</sub>S.H.A hasta 53,3 °

para la película K.e<sub>6</sub>M.S.A (sin HEMA) y llegando a un ángulo de 67 ° para la película K.e<sub>6</sub>M.S (sin AA y HEMA).

### 3.3.5. Comportamiento mecánico de las películas

La Tabla 3.7 muestra los resultados del comportamiento mecánico de las películas que contienen MF, formadas a RT y después del tratamiento posterior a 150 °C durante 60 min. Además las curvas de tensión-deformación para las películas formadas a RT y para aquellas obtenidas después del curado térmico, se presentan en la Figura 3.9.

Tabla 3.7: Propiedades mecánicas de las películas.

Película	Película a RT			Película después del curado a 150 °C		
	UTS [MPa]	Elongación a la rotura [%]	Dureza [N]	UTS [MPa]	Elongación a la rotura [%]	Dureza [N]
K.e <sub>6</sub> S.H.A	9,1±0,6	360±24,6	71,6±7,2	--	--	--
K.e <sub>6</sub> M.S.H.A	13,4±2,1	121,7±7,2	126,6±19,1	20,5±0,6	165,4±3,8	221,9±8,4
K.e <sub>6</sub> M.S.H	8,1±0,8	297,9±48,2	80,1±5,8	12,9±4,1	283,0±2,2	135,7±5,6
K.e <sub>2</sub> M.S.H	8,6±0,7	332,6±40,4	142,2±7,9	11,8±1,3	294,6±22,3	144,4±6,5
B.e <sub>6</sub> M.S.H.A	7,7±0,8	143,5±8,8	107,7±4,8	18,5±1,1	157,8±18,8	247,2±20,2
B.e <sub>6</sub> M.S.H	9,6±0,5	400,4±38,3	98,2±4,8	12,3±0,7	225,5±17,2	110,1±7,9
B.e <sub>2</sub> M.S.H	6,2±0,9	345,1±81,0	44,5±12,1	6,7±0,8	81,7±37,2	64,2±4,6

La película K.e<sub>6</sub>M.S.H.A con reticulación temprana durante su formación a RT mostró una mayor resistencia a la rotura por tracción (“Ultimate Tensile Strength”, UTS) y dureza, con una capacidad de alargamiento reducida comparada con la película K.e<sub>6</sub>S.H.A. Por otro lado, las películas K.e<sub>6</sub>M.S.H-K.e<sub>2</sub>M.S.H y B.e<sub>6</sub>M.S.H-B.e<sub>2</sub>M.S.H, formadas sin reticulación a RT, presentaron un comportamiento mecánico comparable (UTS, elongación a la ruptura y dureza) con la película que no posee MF (K.e<sub>6</sub>S.H.A). Tanto la UTS y la dureza de la película B.e<sub>2</sub>M.S.H fueron más bajas que los de la película B.e<sub>6</sub>M.S.H homóloga. Esto, podría ser una

consecuencia del menor peso molecular del polímero acrílico que se espera para B.e<sub>2</sub>M.S.H, debido a que la polimerización sucedió bajo condiciones “pseudo-bulk”, con una nucleación en gotas predominante y un iniciador soluble en fase orgánica.

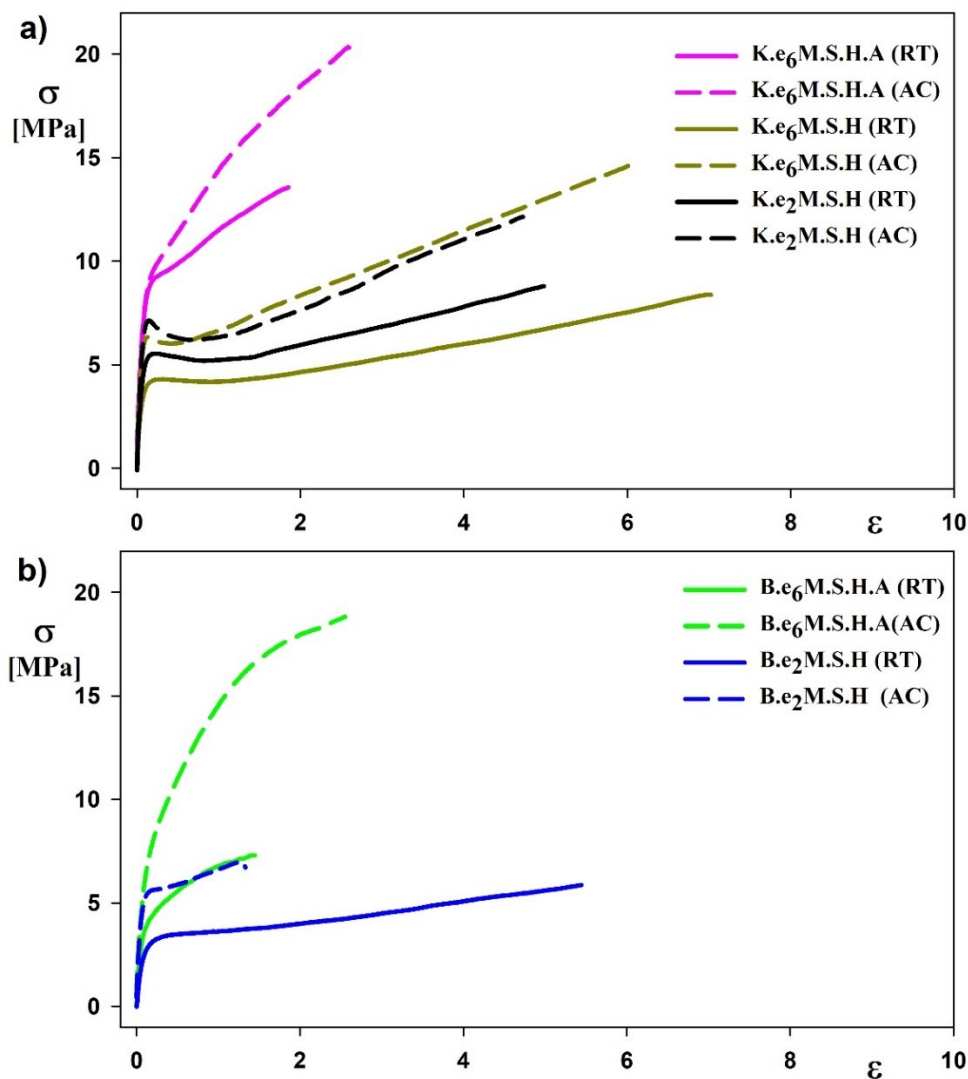


Figura 3.9: Curvas de tensión ( $\sigma$ ) - deformación ( $\epsilon$ ) para muestras de películas formadas a RT (en línea continua e indicada como RT), y después de curar a 150 °C durante 60 min (en línea de trazos e indicada como AC). Iniciador KPS (a) y BPO (b).

La aparición de reticulación en las películas por post-tratamiento a 150 °C durante 60 min incrementó tanto la dureza como la UTS y redujo la elongación de rotura. Además, el post-tratamiento de las películas K.e<sub>6</sub>M.S.H.A y B.e<sub>6</sub>M.S.H.A mejoró la UTS y la dureza, sin afectar prácticamente a su capacidad de alargamiento. Esto es otro indicio de que la máxima

densidad de reticulación no se alcanzó durante la coalescencia de la película a RT. Obsérvese que las películas post-tratadas K.e<sub>6</sub>M.S.H-K.e<sub>2</sub>M.S.H y B.e<sub>6</sub>M.S.H-B.e<sub>2</sub>M.S.H mostraron una menor UTS y una mayor capacidad de elongación que las obtenidas para las películas K.e<sub>6</sub>M.S.H.A y B.e<sub>6</sub>M.S.H.A. Esto se puede deber a que los látex K.e<sub>6</sub>M.S.H.A y B.e<sub>6</sub>M.S.H.A cuentan con los dos monómeros con funcionalidades reactivas con la MF, A y H, mientras que en las dispersiones K.e<sub>6</sub>M.S.H-K.e<sub>2</sub>M.S.H y B.e<sub>6</sub>M.S.H-B.e<sub>2</sub>M.S.H la simple eliminación de A reduce directamente los puntos de entrecruzamiento del polímero acrílico. Es decir, originaría una película con menor capacidad total de entrecruzamiento.

### 3.4. CONCLUSIONES

En este Capítulo se discutió la síntesis con bajo contenido de sólidos mediante polimerización en miniemulsión de nanocompuestos acrílico/melamina en base agua con capacidad de post-reticulación. La compatibilidad de los materiales se varió mediante la adopción de dos tipos de iniciadores (BPO y KPS) y dos concentraciones diferentes de emulsificante (Dowfax 2EP). La nucleación secundaria fue predominante cuando se utilizó la concentración más alta de emulsificante, independientemente del tipo de iniciador. Cuando se redujo la concentración de emulsificante, las gotas de la miniemulsión se convirtieron en el principal sitio de nucleación, obteniéndose mayoritariamente partículas con un núcleo rico en MF y coraza de polímero acrílico.

La composición acrílica mostró una influencia significativa sobre el grado de reticulación y las propiedades finales de las partículas del nanocompuesto acrílico/melamina, sobre la película formada a temperatura ambiente y después de ser curada a alta temperatura (150 °C). La presencia de ácido acrílico produjo látex con pHs ácidos moderados, lo que catalizó la reticulación de la melamina con los acrílicos funcionales a temperatura ambiente. Por lo tanto, estos látex ácidos presentaron contenidos en gel moderados, que podrían promover

la formación de películas coalescidas a temperatura ambiente con alto grado de reticulación, resistencia a disolventes y propiedades mecánicas mejoradas. Estos resultados ofrecen la oportunidad de obtener látex reticulables basados en melamina para producir películas coalescidas curadas a temperatura ambiente. Por otra parte, las formulaciones acrílicas que sólo contenían funcionalidad hidroxilo (sin ácido acrílico) produjeron látex con bajos contenidos de gel y películas con bajo grado de reticulación. Tales películas coalescidas tienen la posibilidad de curarse en un tratamiento posterior a alta temperatura, observándose que la reticulación mejora la resistencia a los solventes y la resistencia mecánica de las películas. En todos los casos los látex formaron películas transparentes demostrando compatibilización de los materiales durante el proceso de coalescencia y formación de película por encima de 12 °C.

Este Capítulo permitió demostrar que la polimerización en miniemulsión podría ser un proceso prometedor para obtener nanocompuestos acrílico/melamina en base agua con una capacidad de post-reticulación variada para su aplicación potencial como recubrimiento. La creciente preocupación por la sustentabilidad y la legislación medioambiental cada vez más estricta motiva la necesidad de producir alternativas a base acuosa de los actuales recubrimientos a base solvente. Es por ello que un incremento del contenido de sólidos haría que este método pueda resultar una alternativa industrialmente atractiva para su uso en revestimientos de bajos VOCs. Por consiguiente en los siguientes Capítulos se investigará el incremento del contenido de sólidos hasta un 50 % con el objeto de obtener látex reticulables acrílico-melamina acuosos industrialmente atractivos para su aplicación como recubrimientos horneables.



## CAPÍTULO 4

### **Obtención de Nanopartículas Compuestas Acrílico/Melamina por Polimerización en Miniemulsión con Alto Contenido de Sólidos**

#### **4.1. INTRODUCCIÓN**

La obtención de látex con altos sólidos es un aspecto industrialmente importante, porque permite incrementar la capacidad productiva y reducir los costos de transporte. La principal limitación para alcanzar un elevado contenido de sólidos es la viscosidad del látex resultante. Para un mismo contenido de sólidos, la polidispersidad en los tamaños de partículas es el principal parámetro que gobierna la viscosidad del látex. Así, una elevada polidispersidad permite el acomodamiento de las partículas más pequeñas en los espacios huecos que quedan entre las partículas de mayor tamaño, lo que favorece la reducción de la viscosidad del látex. Debido a los largos períodos de nucleación que normalmente presentan las polimerizaciones en miniemulsión, se obtienen látex con distribuciones de tamaños de partículas (PSD) más anchas (y de mayor polidispersidad), que las observadas en los látex sintetizados por emulsión convencional (Blythe et al., 1999; Miller et al., 1995).

Se han estudiado diferentes estrategias de miniemulsificación y polimerización para obtener látex con alto contenido de sólidos. López et al. (2008) investigaron las condiciones de miniemulsificación, evaluando diferentes equipos de homogenización, para preparar miniemulsiones con 50 % de contenido de sólidos, a partir de una fase orgánica compuesta por monómeros acrílicos y 50 % wbop de una resina alquídica, y con el objetivo de obtener diámetros de gotas cercanos a 100 nm. Se determinó que el tipo de homogenizador es el factor determinante del diámetro final de gotas, siendo el homogeneizador de alta presión el equipo

más eficiente para obtener diámetros de gotas pequeños (100 nm), para dicha miniemulsión con alto contenido de sólidos y formada por una fase orgánica de elevada viscosidad. Unzué y Asua (1993) obtuvieron un látex terpolimérico de metacrilato de metilo, acrilato de butilo y acetato de vinilo, con 65 % de contenido de sólidos y baja viscosidad (0,44 Pa s), mediante polimerización en miniemulsión semicontinua; comenzando la reacción con una carga inicial de miniemulsión con 55 % de contenido de sólidos y alimentando otra miniemulsión con 66 % de contenido de sólidos. Leiza et al. (1997) desarrollaron un procedimiento para preparar látex con contenidos de sólidos mayores a 60 %, que involucró dos etapas de polimerización. En la primera se sintetizó un látex con un contenido de sólidos medio y PSD ancha mediante polimerización semicontinua en miniemulsión, y en la segunda etapa, el látex sintetizado anteriormente se usó como siembra para incrementar los sólidos hasta 60 – 70 %, mediante polimerización batch o semibatch. Goikoetxea et al. (2009) sintetizaron nanopartículas híbridas acrílico/alquídicas por polimerización en miniemulsión, con el fin de obtener un recubrimiento libre de solventes orgánicos, con altos contenidos de sólidos (50 %), analizándose también la estructura molecular del polímero híbrido resultante (Minari et al., 2009a). Ronco, et al. (2015b) investigaron la obtención de nanopartículas híbridas de poliestireno y cauchos de polibutadieno (PB) con altos contenidos de sólidos (50 %), que hagan al proceso de interés industrial, para su potencial aplicación como reforzadores de impacto. En este último caso, las miniemulsiones fueron obtenidas mediante ultrasonido de alta potencia. Se observó además que tanto la morfología y microestructura molecular de las nanopartículas y del material, como su desempeño mecánico como polímero resistente al impacto, están gobernados por el tipo de iniciador empleado.

Ha habido varios intentos por sintetizar recubrimientos horneables de altos contenidos de sólidos y de base acuosa, mediante la polimerización en emulsión de monómeros acrílicos.



Así, Huang y Jones (1996) realizaron polimerizaciones en emulsión (40 % de contenido de sólidos) en presencia de varias resinas MF. Las resinas MF utilizadas fueron: i) resina MF monomérica y eterificada con aproximadamente cinco moles de metanol y un mol de iso-octanol, que resulta hidrófoba; ii) resina monomérica MF eterificada completamente con metanol, que es más hidrofílica; y iii) resina MF polimérica eterificada con butanol, que resultó menos miscible en copolímeros acrílicos. Los mejores resultados fueron obtenidos con la resina MF monomérica y eterificada con iso-octanol, debido a que las restantes presentan baja compatibilidad con el polímero acrílico. Otros autores incorporaron látex acrílicos, mediante mezclado físico, a resinas MF solubles en agua, para obtener látex entrecruzables con contenidos de sólidos entre 40 – 50 % (Han y Zhang, 2011; Liu et al., 2008; Tang et al., 2004). Los principales motivos de las inferiores propiedades resultantes con respecto a sus homólogos en base solvente fueron la heterogeneidad de las películas, la irregularidad en sus propiedades, y el peor desempeño luego del curado debido al empleo de una resina MF hidrofílica. Por tal motivo, se cree que la polimerización en miniemulsión de monómeros acrílicos en presencia de una resina MF eterificada con un alcohol de mayor peso molecular e insoluble en fase acuosa, puede permitir la mejora en la compatibilidad del sistema, como se investigó en el Capítulo previo. Por lo tanto, es esperable que la estrategia ya empleada pueda ser escalada a altos contenidos de sólidos.

En este Capítulo, se consideró la producción de látex compuestos acrílico-melamina con contenido de sólidos de 50 %, con el objetivo que el proceso estudiado en esta Tesis sea escalable y tenga interés a nivel industrial. Primero, se analizó el proceso de miniemulsión para determinar el volumen y el tiempo de sonicación, que permitan obtener miniemulsiones estables con diámetros de gotas reducidos. Posteriormente se realizó un estudio modificando la formulación monomérica y las concentraciones de buffer y emulsificante, para incidir en el

contenido de coágulo y en el pH final de los látex sintetizados. Este último, afecta notablemente la estabilidad del látex durante el almacenamiento. Además, se analizó la microestructura y la morfología de los látex y de las películas formadas a partir de los mismos, conjuntamente con el estudio de las principales propiedades de las películas y su capacidad de curado a alta temperatura.

## **4.2. TRABAJO EXPERIMENTAL**

La descripción detallada de los materiales, la especificación de los equipos, métodos de síntesis y caracterización, empleados a lo largo del trabajo experimental de esta Tesis, se detallaron en el Capítulo 2. Por esta razón, a continuación se hará referencia sólo a los aspectos del trabajo experimental que se aplican específicamente a este Capítulo.

### **4.2.1. Miniemulsificación**

En los experimentos de este Capítulo, que involucraron altos contenidos de sólidos, fue necesario realizar el proceso de homogenización por ultrasonido sobre un volumen pequeño de miniemulsión (70 – 80 ml) y aumentar la energía entregada al sistema para reducir el diámetro de las gotas hasta obtener miniemulsiones estables (Sección 2.2.1 del Capítulo 2).

La sonicación se realizó con una secuencia de pulsos de ultrasonido, 20 s “on” – 5 s “off” y 80 % de amplitud, ajustándose el tiempo total de sonicación para obtener el menor diámetro de gotas. Las características del sistema de miniemulsificación empleado se detallaron en la sección 2.2.1 del Capítulo 2.

Para todas las formulaciones, se utilizó 4 % wbm de co-estabilizador (OA) y entre 0,2 a 0,4 % wbw de buffer. El contenido de MF fue de 15 % wbm, con la excepción de una miniemulsión sin melamina, tomada como referencia. En los experimentos en los que se empleó

BPO como iniciador, éste se disolvió en la fase orgánica previamente a su mezcla con la fase acuosa.

La misma formulación monómera acrílica utilizada en el Capítulo 3 (BA/MMA/St/HEMA/AA = 100,0/97,6/26,8/16,3/3,2) con 20 % de contenido de sólidos, resultó en una miniemulsión inestable al aumentar el contenido de sólidos a 50 %, debido al aumento en la concentración de AA en la fase acuosa (1,3 % wbm), lo que provocó una reducción en el pH (a 4,5). Por este motivo, en las formulaciones con 50 % de contenido de sólidos, cuando se incluyó AA, su concentración se disminuyó hasta 0,32 % wbm, tal que en fase acuosa, se obtenga la concentración de las miniemulsiones con 20 % de SC. Además, en todas las formulaciones monoméricas estudiadas se mantuvo la relación BA/MMA.

#### **4.2.2. Polimerización**

La miniemulsión se cargó en el reactor, y el sistema se mantuvo bajo agitación y burbujeo de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura de reacción ( $T_r = 70 - 80$  °C). Cuando se empleó KPS (0,8 % wbm) como iniciador, éste se inyectó al reactor disuelto en agua para dar comienzo a la polimerización una vez alcanzada la temperatura de reacción de 70 °C; mientras que el BPO (1,5 % wbm) se disolvió en la fase orgánica antes de la preparación de la miniemulsión y se consideró el inicio de la polimerización cuando el reactor alcanzó la  $T_r = 80$  °C. El tiempo total de polimerización fue de 3 h para todos los experimentos. En la Sección 2.2.2 del Capítulo 2 se detalló el sistema de polimerización empleado.

#### **4.2.3. Caracterización**

##### **4.2.3.1. Caracterización de la miniemulsión y del látex**

Utilizando las metodologías descritas en la Sección 2.3.1 del Capítulo 2, las miniemulsiones se caracterizaron por: a) tensión superficial ( $\gamma$ ), utilizando un tensiómetro

Krüss K8; y b) diámetro medio de gotas ( $\bar{d}_d$ ), por DLS, en un fotómetro Brookhaven BI-9000 AT, con un ángulo de detección de 90 °.

Sobre la base de muestras tomadas a lo largo de las reacciones, se realizaron las siguientes mediciones: i) conversión de monómero ( $x$ ), por gravimetría; y ii) diámetros medios de partículas ( $\bar{d}_p$ ), por DLS. El número de gotas y partículas por litro de látex ( $N_d$  y  $N_p$ ) se obtuvieron a partir de los datos de  $x$  y de las mediciones de  $\bar{d}_d$  y  $\bar{d}_p$  utilizando las Ecuaciones 2.3 y 2.6 del Capítulo 2.

Al final de cada polimerización, el coágulo fue recolectado de las superficies del reactor y por filtrado del látex con un filtro de nylon de 85  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, este se secó hasta peso constante, se lo cuantificó por gravimetría, y se lo caracterizó por  $^1\text{H}$  RMN en fase gel, empleando un equipo Brüker Avance 300 a 300,14 MHz. Para esto último, las muestras de coágulo fueron hinchadas con Cloroformo Deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

El contenido final de gel del látex, es decir, su fracción insoluble (Sección 2.3.3.1), se determinó por dilución directa de los látex en THF durante una noche y bajo agitación. A continuación, la fracción insoluble se separó por centrifugación, como un precipitado. Luego, se repitió el procedimiento sobre el precipitado extraído con THF fresco. El precipitado final se secó en estufa a 70 °C hasta peso constante, y la fracción de gel se determinó teniendo en cuenta el contenido de sólidos y la conversión de monómeros en el látex (Ecuación 2.7). El primer sobrenadante obtenido en el procedimiento anterior, se utilizó para la caracterización por SEC una vez tratado con un agente deshidratante y posterior centrifugado, como se describió en la Sección 2.3.3.2 del Capítulo 2. El equipo de SEC empleado consta del cromatógrafo Waters 1515, un refractómetro diferencial (DR, Waters 2414), y un fotómetro UV a 254 nm y 280 nm (Waters 440).

La morfología de las partículas se determinó mediante TEM en un equipo JEOL 100 CX (100 kV). Las muestras de látex diluido se tiñeron con solución de ácido fosfotúngstico (PTA) y vapores de RuO<sub>4</sub> según el procedimiento descrito en la Sección 2.3.3.3 del Capítulo 2. El RuO<sub>4</sub> reacciona con los grupos amino de la resina MF, produciendo una tinción positiva de la fase rica en MF.

#### 4.2.3.2. Caracterizaciones de las películas

El estudio de la cinética de secado y formación de la película se realizó mediante el procedimiento mencionado en la Sección 2.3.4.1 del Capítulo 2, utilizando un equipo Horus<sup>®</sup>. Además se determinó la MFFT de los látex sintetizados empleando el método descrito en Sección 2.3.4.2 y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los copolímeros acrílico-melamina por calorimetría diferencial de barrido (DSC), como se describe en la Sección 2.3.5.3, utilizando un equipo Q2000 de TA Instruments.

Las películas de polímero utilizadas se prepararon por secado de los látex sobre moldes de silicona de ángulo recto; a 22 °C y 55 % de humedad relativa según se describe en la Sección 2.3.5. Las películas de polímero secas de espesor final de aproximadamente 1 mm se caracterizaron antes y después de ser tratadas a 150 °C durante 60 min con el fin de evaluar el efecto del curado a alta temperatura.

Siguiendo los procedimientos descritos en el Capítulo 2 sobre las películas obtenidas se analizaron las siguientes propiedades: a) morfología mediante el uso de microscopia de fuerza atómica (AFM), siguiendo los procedimientos descritos en la Sección 2.3.5.2; b) la fracción insoluble (FIF) de las películas por extracción de soxhlet con THF durante 24 h y utilizando la Ecuación 2.8; c) la resistencia de las películas al agua y a disolvente orgánico, por inmersión en agua destilada y MEK, calculando la masa relativa absorbida y la pérdida de peso mediante las Ecuaciones 2.9 y 2.10; d) desempeño mecánico mediante ensayos de tracción,

según norma ASTM D638, de probetas de las películas con forma de hueso, según norma ASTM D882; y e) dureza, como la fuerza máxima en compresión cuando la película fue penetrada 1 mm con el indentador cilíndrico plano. Los análisis d y e se realizaron en una máquina universal de ensayo (INSTRON 3344) y en las condiciones descritas en la Sección 2.3.5.4 del Capítulo 2.

### 4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.3.1. Miniemulsificación con alto contenido de sólidos

Para incrementar el contenido de sólidos, se realizó un estudio del proceso de miniemulsificación, determinando el volumen y el tiempo de sonicación, que permitieran obtener miniemulsiones estables con diámetros de gotas reducidos. El volumen de las fracciones, de 50 % de contenido de sólidos, a sonicar fue de 70 – 80 mL, lo que permitió una buena agitación dentro del vaso de vidrio encamisado, mejorando la homogenización y la transferencia de calor.

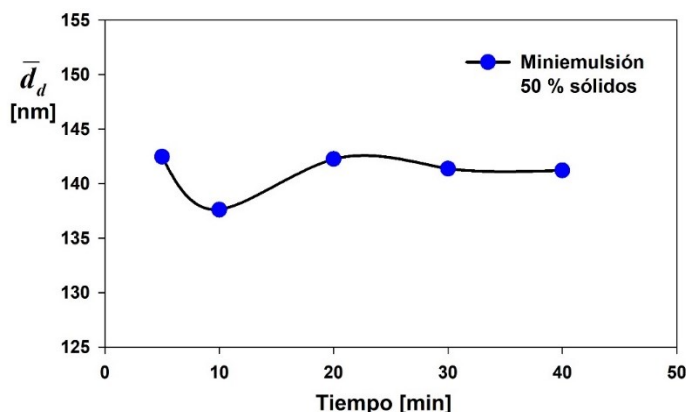


Figura 4.1: Evolución del diámetro medio de gotas durante el proceso de sonicación de la miniemulsión.

En la Figura 4.1 se muestra la evolución, durante el proceso de sonicación, del diámetro medio de gotas de una miniemulsión con una formulación monomérica sin AA. Se observa que el diámetro medio de gota se estabiliza luego de los 30 min de sonicación, en aproximadamente 140 nm. Por lo tanto, el tiempo de sonicación para la mezcla final de ambas

fracciones se incrementó de 20 a 30 min, en comparación al proceso utilizado en el Capítulo 3 para miniemulsiones con 20 % de contenido de sólidos. En todos los casos, la temperatura de la miniemulsión durante la sonicación se controló por debajo de 35 °C.

#### **4.3.2. Síntesis de látex acrílico/melamina con alto contenido de sólidos mediante polimerización en miniemulsión**

En la Tabla 4.1 se resumen los resultados globales de los experimentos de polimerización en miniemulsión formulados con 50 % de contenido de sólidos. Los códigos de los experimentos contienen: i) el tipo de iniciador empleado, designando al KPS con la letra “K”, y al BPO con la letra “B”; ii) la abreviación “e” con el subíndice indicando el contenido de emulsificante (Dowfax 2EP) en % wbop; iii) la abreviación “b” seguido de un subíndice que indica el contenido de buffer expresado en % wbw; y iv) las abreviaciones: “M” que se incluye cuando se empleó la resina MF; “S”, “H” y “A” para la presencia de St y los monómeros funcionales HEMA y AA, respectivamente. Por ejemplo: K.e<sub>3</sub>b<sub>0.4</sub>M.S.H se llevó a cabo con KPS como iniciador, 3 % wbop de emulsificante, 0,4 % wbw de buffer, en presencia de MF, St y HEMA; y en ausencia de AA.

Se usaron 2 concentraciones diferentes de emulsificante ( $Em$ ) para obtener las miniemulsiones (2 y 3 % wbop), obteniéndose diámetros medios de gotas ( $\bar{d}_d$ ) para ambas concentraciones comprendidos entre 130 – 160 nm. Las mediciones de  $\gamma$  dieron como resultado valores alrededor de la CMC del Dowfax 2EP (35 mN/m). Lamentablemente, debido a la complejidad de la formulación de la miniemulsión, la  $\gamma$  no solamente es afectada por el emulsificante sino por todas las moléculas solubles en agua, pudiéndose medir valores de  $\gamma$  por debajo de lo obtenido en la CMC del agente tensioactivo. Esto se puede claramente observar en los valores bajos de  $\gamma$  cuando en las formulaciones se emplea AA, el monómero más soluble en agua.

Tabla 4.1: Efecto de la formulación de monómero sobre las principales características de los látex con 50 % de contenido de sólidos.

Exp.	$\bar{d}_d$ [nm]	$\gamma$ [mN/m]	$x$ [%]	pH <sub>0</sub> [-]	$\bar{d}_p$ [nm]	$N_p/N_d$ [-]	Gel [%]	Coágulo [%]
K.e <sub>2</sub> b <sub>0.2</sub> S.H	136	35,1	95	5,9	156	0,67	3,0	0,4
K.e <sub>2</sub> b <sub>0.2</sub> M.S.H	131	36,3	92	6,2	131	1,00	5,5	1,7
K.e <sub>2</sub> b <sub>0.4</sub> M.S.H	149	33,3	97	8,7	155	0,88	0,9	3,7
K.e <sub>2</sub> b <sub>0.4</sub> M.S.H.A	154	31,2	99	6,4	155	0,98	1,6	3,2
K.e <sub>2</sub> b <sub>0.4</sub> M.H	145	34,0	99	7,8	164	0,69	7,0	6,9
K.e <sub>3</sub> b <sub>0.4</sub> M.S.H	134	35,1	94	7,8	124	1,30	4,7	2,2
K.e <sub>3</sub> b <sub>0.4</sub> M.H	133	34,3	95	8,1	134	0,98	5,0	1,4
K.e <sub>3</sub> b <sub>0.5</sub> M.H.A	138	31,9	97	7,1	131	1,20	4,6	1,4
B.e <sub>2</sub> b <sub>0.2</sub> M.S.H	136	36,8	96	6,5	148	0,79	1,5	6,0
B.e <sub>2</sub> b <sub>0.4</sub> M.S.H	162	34,0	99	6,9	161	1,02	2,8	6,0
B.e <sub>2</sub> b <sub>0.4</sub> M.S.H.A	153	32,0	99	6,3	148	1,09	2,9	7,5

Como se nota en la Tabla 4.1, las conversiones finales obtenidas en la polimerizaciones fueron > 92 % y los diámetros medios de partículas fueron similares a los diámetros medios de gotas, con un  $N_p/N_d$  final comprendido entre 0,7 - 1,3, independientemente del tipo de iniciador y la receta de monómeros. Este resultado indica que la nucleación fue predominantemente en las gotas. Como se observó en el Capítulo 3, el uso de una concentración reducida de emulsificante favorece la nucleación en gotas. Además, el aumento del contenido de sólidos de la miniemulsión favorece la nucleación en gotas como consecuencia del incremento de la concentración y área superficial de las mismas, y por lo tanto el aumento de la probabilidad que las gotas puedan absorber los radicales desde la fase acuosa (Ronco, 2015). La Figura 4.2 presenta la evolución de la conversión total de monómeros y del tamaño medio de partícula a lo largo de las polimerizaciones en miniemulsión estudiadas, observándose que el  $\bar{d}_p$  se mantiene constante, y cercano al valor de  $\bar{d}_d$ , a lo largo de la reacción, indicando relaciones de  $N_p/N_d \approx 1$ .



El incremento de la concentración de emulsificante hasta 3 % wbop en las reacciones K.e<sub>3</sub>b<sub>0.4</sub>M.S.H y K.e<sub>3</sub>b<sub>0.4</sub>M.H provocó la disminución del tamaño de partícula de los látex y esto a su vez, afectó la velocidad de polimerización, aumentándola en este caso en comparación con los experimentos realizados con menor concentración de emulsificante (Figura 4.2.a). Este efecto fue discutido en la Sección 3.3.2 del Capítulo 3.

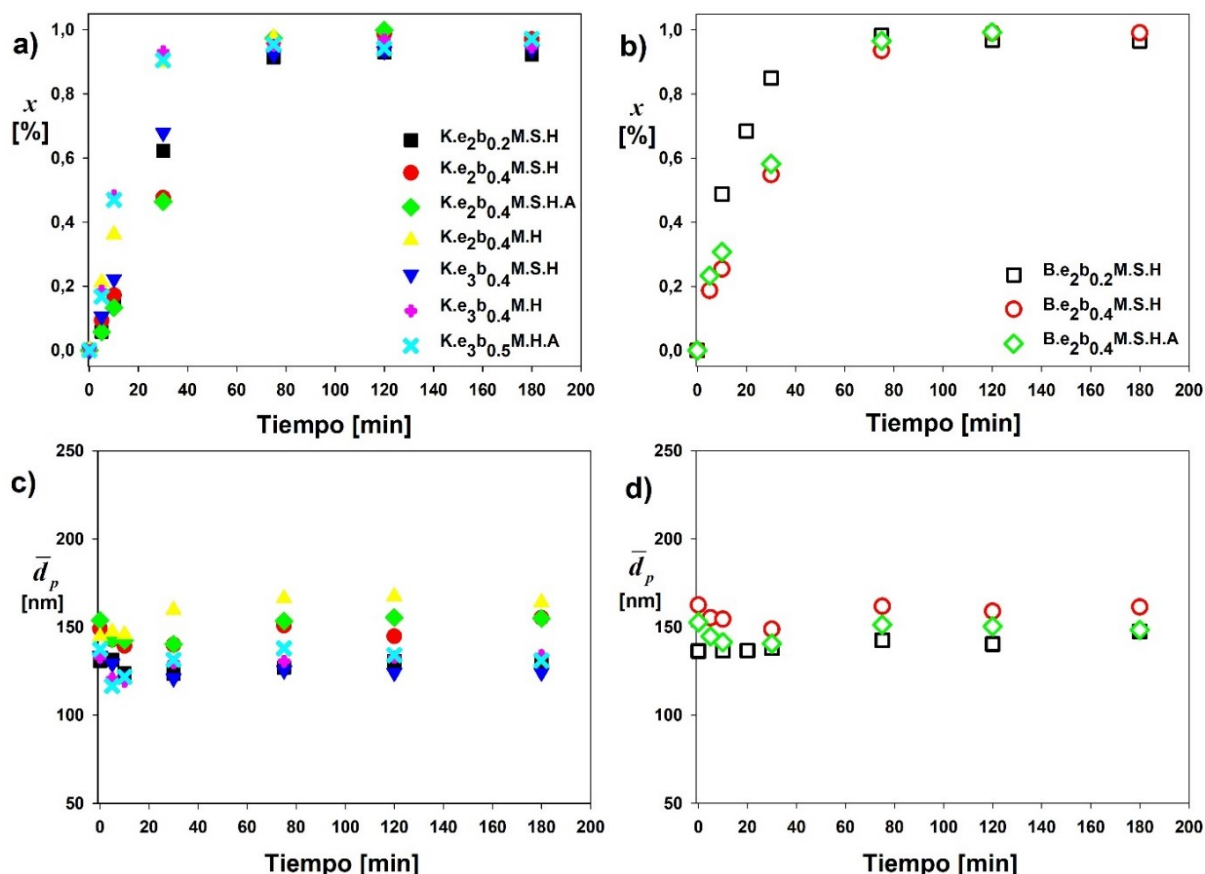


Figura 4.2: Evolución de la conversión de monómeros (a, b) y del diámetro medio de partícula (c, d) durante las polimerizaciones en miniemulsión con 50 % de contenido de sólidos.

Como se discutió en el Capítulo anterior la presencia de AA en la formulación disminuye el pH, pudiendo catalizar la reacción de reticulación durante la formación de película a RT y durante el tratamiento térmico. Este efecto está presente durante su almacenamiento y es importante considerarlo para garantizar la estabilidad del látex antes de su aplicación. Como puede observarse en la Tabla 4.1, los valores de pH de los látex al finalizar la polimerización ( $pH_0$ ), están influenciados por la formulación monomérica y la concentración de buffer

utilizado. El experimento K.e<sub>2</sub>b<sub>0,2</sub>M.S.H presentó un pH<sub>0</sub> = 6,2, y un aumento de la concentración de buffer hasta 0,4 % wbm en las sucesivas formulaciones (experimentos con código b<sub>0,4</sub>), condujo a látex con pH<sub>0</sub> neutros o básicos (Tabla 4.1). En el caso de los experimentos K.e<sub>2</sub>b<sub>0,4</sub>M.S.H.A y B.e<sub>2</sub>b<sub>0,4</sub>M.S.H.A, con presencia de AA, los látex sintetizados aún presentan pH<sub>0</sub> por debajo de 7, es decir 6,4 y 6,3, respectivamente, a pesar del aumento de la concentración de buffer. Nótese que con un nuevo aumento en la concentración de buffer hasta 0,5 % wbm se logra pH<sub>0</sub> = 7,1 en el látex K.e<sub>3</sub>b<sub>0,5</sub>M.H.A.

En la Figura 4.3 se representa la evolución del pH de los látex durante su almacenamiento. El látex K.e<sub>2</sub>b<sub>0,2</sub>M.S.H presentó coagulación total en el recipiente de almacenamiento a pH inferior de 4,5 en 210 días. Como se puede observar en la Figura 4.3, el aumento en la concentración de buffer disminuye la velocidad de decaimiento del pH, previniendo su coagulación total, durante el almacenamiento, y evitando pH < 5 durante los primeros 250 días de almacenamiento. La Tabla 4.2 muestra el cambio promedio del pH por día durante los primeros 200 días, donde se puede observar la menor velocidad de decaimiento del pH con el aumento de la concentración del buffer.

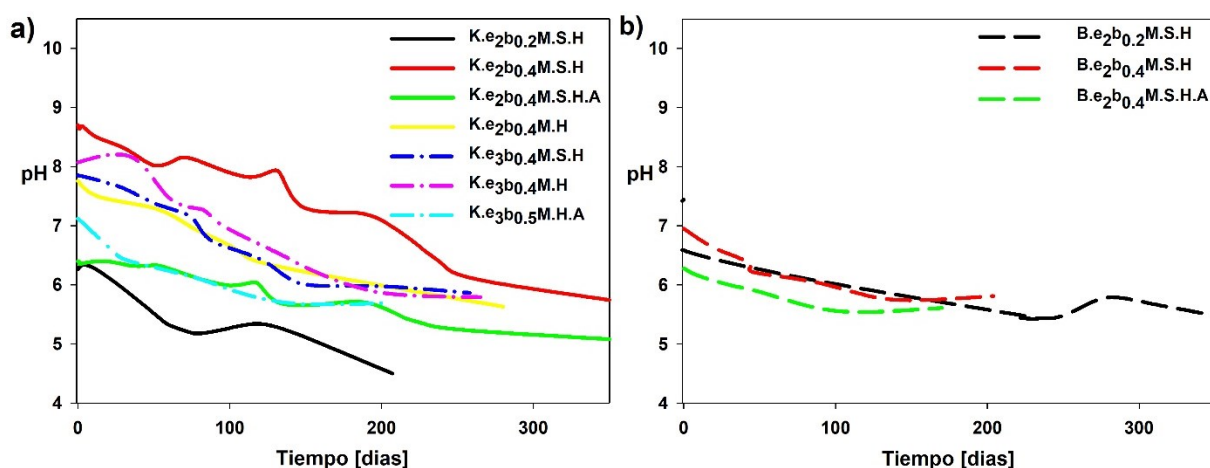


Figura 4.3: Evolución del pH de los látex durante su almacenamiento.

Si bien K.e<sub>2</sub>b<sub>0,2</sub>S.H, K.e<sub>2</sub>b<sub>0,2</sub>M.S.H y B.e<sub>2</sub>b<sub>0,2</sub>M.S.H no poseen en su formulación AA, mostraron pH<sub>0</sub> del látex inicial por debajo de 6,9. Esto se debe principalmente, en los

experimentos cuya denominación comienza con K, al iniciador KPS remanente susceptible a descomposición homolítica; y al aporte del monómero HEMA (reacciones K y B), el cual es susceptible a hidrólisis. Los productos específicos generados en la descomposición homolítica del KPS y en la hidrólisis del HEMA, contribuyen a la disminución del pH de los látex, al finalizar la polimerización y durante el período de almacenamiento (Figura 4.3).

Tabla 4.2: Decaimiento promedio del pH durante los primeros 200 días de almacenamiento ( $\overline{\Delta pH/\Delta t}$ ). Efecto del incremento de la concentración de buffer.

Exp.	$\overline{\Delta pH/\Delta t}$ [día <sup>-1</sup> ]
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,2</sub> M.S.H	$-9,03 \times 10^{-3}$
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H	$-8,06 \times 10^{-3}$
B.e <sub>2</sub> b <sub>0,2</sub> M.S.H	$-4,88 \times 10^{-3}$
B.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H	$-4,34 \times 10^{-3}$

La descomposición homolítica del iniciador KPS (Figura 4.4), produce radicales  $SO_4^{\bullet-}$  solubles en agua.

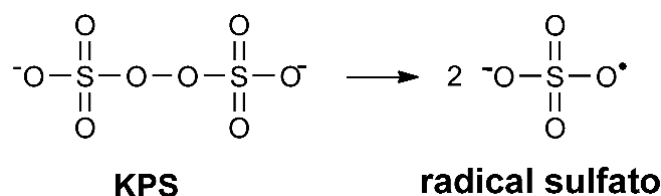
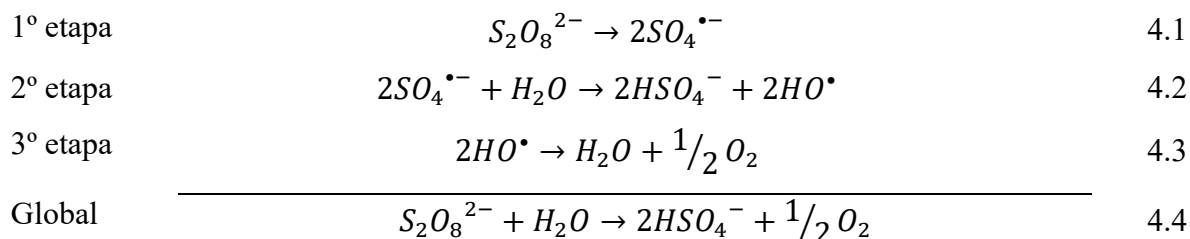


Figura 4.4: Reacciones de formación de radicales libres para el iniciador KPS.

Kolthoff y Miller (1951) propusieron un esquema para la descomposición del persulfato en medio acuoso a  $\text{pH} > 2$ . Los radicales  $SO_4^{\bullet-}$  producidos en la primera etapa (Ecuación 4.1) reaccionan con los monómeros, inhibiendo las etapas siguientes (Ecuaciones 4.2-3). Finalizada la polimerización a conversiones altas, el exceso de iniciador seguirá el mecanismo propuesto con formación de bisulfato ( $H\text{SO}_4^-$ ), anión ácido derivado del ácido sulfúrico.



Por otra parte, la hidrólisis del HEMA y/o polímeros derivados del HEMA en ácido metacrílico y etilenglicol (Figura 4.5), a bajas y altas concentraciones es muy rápida en soluciones alcalinas, mientras que es lenta en soluciones acidas, pero su velocidad se incrementa con el aumento de la temperatura y la concentración de monómero (Kazantsev et al., 2003). Tanto el ácido metacrílico como el bisulfato, productos de la hidrólisis del HEMA y la descomposición homolítica del KPS, respectivamente, contribuyen a la disminución del pH de los látex a valores 5 – 6, tal como se muestra en la Figura 4.3. Además, a bajos pH se puede favorecer la reticulación de la melamina (Sección 3.3.2, Capítulo 3) a temperatura ambiente (Benson, 2003; Mistry et al., 2014; Natu y Van De Mark, 2015).

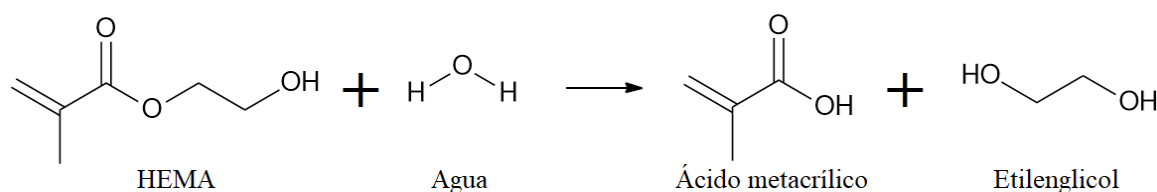


Figura 4.5: Hidrólisis del HEMA en ácido metacrílico y etilenglicol.

En el Capítulo 3 se observó que la formulación de monómero, a 20 % de contenido de sólidos, tiene cierto efecto sobre el contenido en gel de las partículas de látex. La eliminación del monómero A provocó una reducción importante del contenido de gel de las partículas de látex por entrecruzamiento con catalizador ácido (Tabla 3.1). En los resultados reportados en la Tabla 4.1 se observa que cuando se utilizó A en la formulación de monómeros (K.e2b0.4M.S.H.A y B.e2b0.4M.S.H.A), se obtuvieron valores de gel de 1,6 y 2,9 %, respectivamente, en comparación a 0,9 y 2,8 % obtenidos de las formulaciones equivalentes

que no contienen el monómero A (K.e<sub>2</sub>b<sub>0.4</sub>M.S.H y B.e<sub>2</sub>b<sub>0.4</sub>M.S.H). La disminución del contenido de gel no fue significativa, en comparación a la observada en las formulaciones de 20 % de contenido de sólidos, debido a que la cantidad de ácido acrílico empleada fue reducida, por afectar la estabilidad de la miniemulsión (Sección 4.2.1), Aun así, este resultado indica que la presencia de A origina la formación de partículas con estructura más reticulada durante la polimerización.

Además, la conversión resultó mayor a 90 % en todos los casos y la formación de coágulo fue susceptible a la formulación de la miniemulsión empleada. Se observó también que el aumento de buffer para corregir el pH generó un incremento del coágulo, como consecuencia del incremento de la fuerza iónica (carga de sales) en el látex (K.e<sub>2</sub>b<sub>0.2</sub>M.S.H → K.e<sub>2</sub>b<sub>0.4</sub>M.S.H).

La utilización comercial de estireno (St) disminuye el costo de las resinas acrílicas y promueve la dureza, la resistencia al agua y a los álcalis pero simultáneamente incrementan: la *T<sub>g</sub>*, la susceptibilidad al amarillamiento y al tizado de la película (Giudice y Pereyra, 2009). La eliminación del St de las partículas promueve la disminución en la *T<sub>g</sub>* produciendo partículas de látex más blandas y aumentando la movilidad de las cadenas de polímero acrílico, lo que genera mayor probabilidad de contacto entre los grupos funcionales de la resina MF y de los monómeros HEMA y AA. La eliminación del St de la formulación monomérica produjo también un aumento del coágulo hasta un valor cercano al 7 % para el experimento K.e<sub>2</sub>b<sub>0.4</sub>M.H.

En la Figura 4.6 se observan los espectros <sup>1</sup>H RMN del coágulo y del látex obtenidos en el experimento K.e<sub>2</sub>b<sub>0.4</sub>M.H, conjuntamente con los espectros <sup>1</sup>H RMN de la resina MF y de un látex acrílico formulado sin resina MF. Mediante la comparación cualitativa entre los espectros, se confirmó la presencia de polímero acrílico y mayoritariamente de la resina MF en el coágulo.

Para controlar este efecto de pérdida de resina MF en el látex por formación de coágulo, se incrementó la concentración de *Em* de 2 % a 3 % wbop lográndose un mejor control del coágulo en porcentajes aceptables para una polimerización en medio disperso de alto contenido de sólidos (~ 2 %).

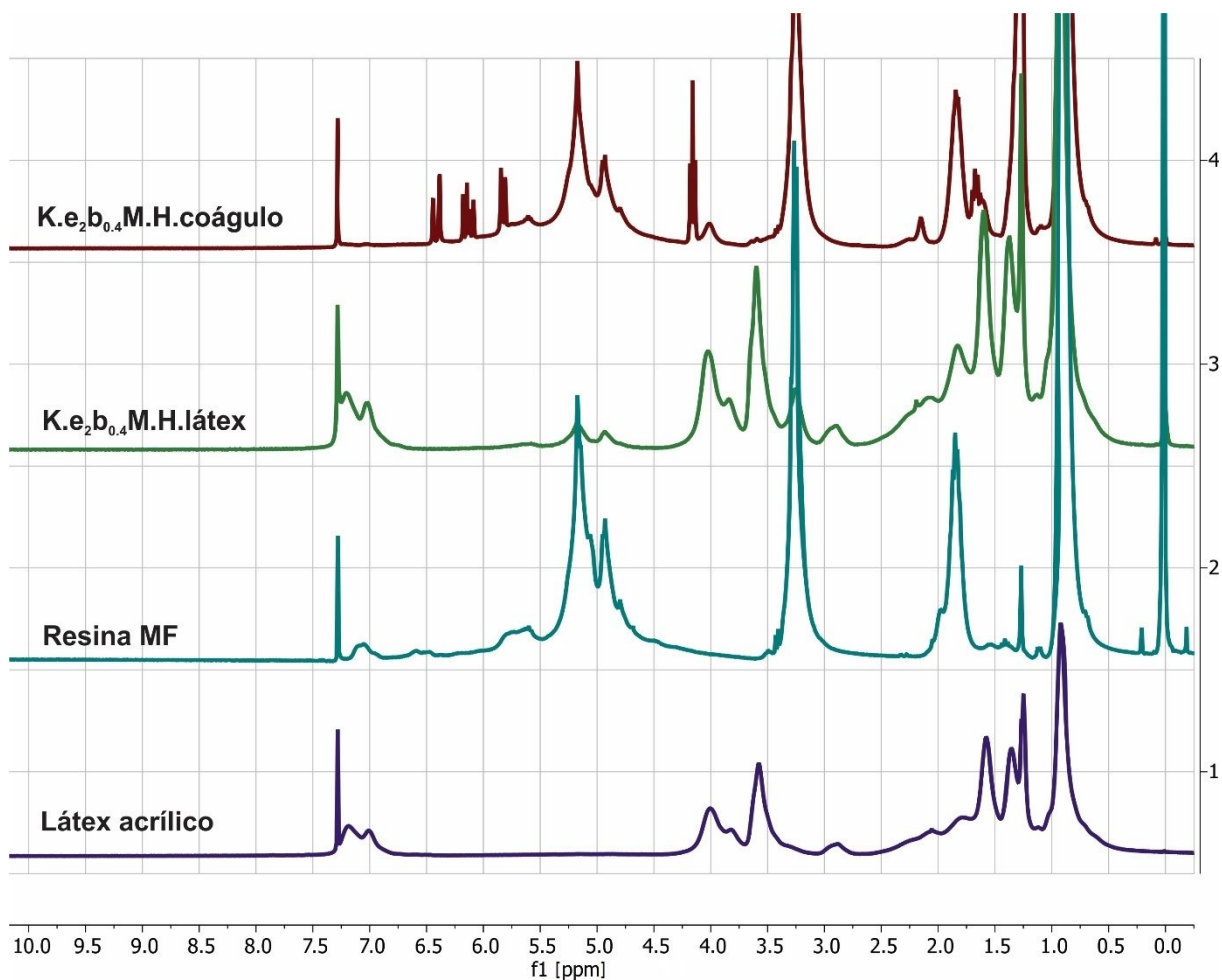


Figura 4.6: Espectros  $^1\text{H}$  RMN: Resina MF (Azul), látex acrílico (Violeta), coágulo (Rojo) y látex  $\text{K.e}_2\text{b}_{0.4}\text{M.H}$  (verde).

#### 4.3.3. Morfología y microestructura molecular de las partículas de látex

En la Figura 4.7 se observa la micrografía obtenida por TEM del látex  $\text{K.e}_2\text{b}_{0.2}\text{M.S.H}$ . Nótese que las partículas presentan morfología núcleo-coraza, donde el núcleo rico en melamina se tiñó positivamente con tetróxido de rutenio. También, en todas las micrografías realizadas, se observa la presencia de muy pocas partículas acrílicas homogéneas que podrían

haberse formado por nucleación secundaria, lo que indicaría que el mecanismo de nucleación en gotas ha sido predominantemente.

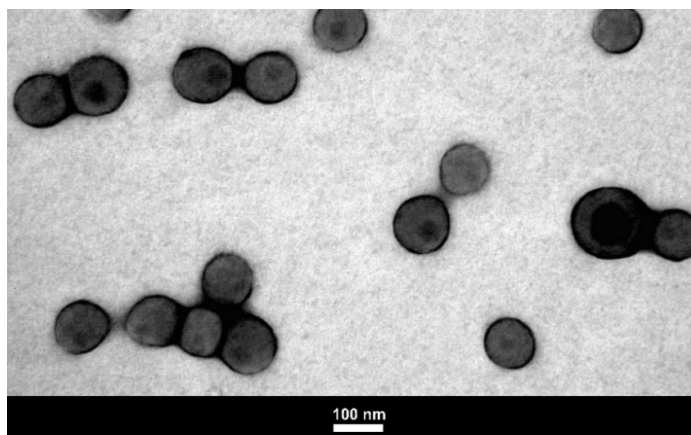


Figura 4.7: Micrografía TEM de las partículas del látex K.e<sub>2</sub>b<sub>0.2</sub>M.S.H.

La estructura molecular de los polímeros se caracterizó por SEC. En la Figura 4.8 se observan, para las muestras K.e<sub>3</sub>b<sub>0.4</sub>M.H (a) y K.e<sub>3</sub>b<sub>0.5</sub>M.H.A (b), los cromatogramas de SEC para las señales de DR y UV a las longitudes de ondas de 254 y 280 nm, corregidos por línea de base y normalizados mediante escalado a partir del valor máximo (“Maximum scaling”). Este procedimiento de normalización de la señal ( $s_n$ ) consiste en reformular las magnitudes de la señal ( $s$ ) en términos de su proporcionalidad, en relación con la señal de mayor intensidad ( $s_{max}$ ) en los datos (Ecuación 4.5). En los casos en que solo se considere de interés la composición relativa dentro de una muestra, este método puede ser suficiente cuando no hay disponibles estándares internos (Bylesjö et al., 2009).

$$s_n = \frac{s}{s_{max}} \quad 4.5$$

Las longitudes de onda utilizadas en el detector UV se obtuvieron luego de analizar los espectros de absorción individuales de la resina MF, el emulsificante (Dowfax 2EP) y el látex K.e<sub>2</sub>b<sub>0.2</sub>S.H. Así, se eligió 280 nm, donde la absorción de la MF es insignificante; y 254 nm donde la diferencia de absorción entre los espectros de la resina MF y del látex acrílico es máxima para la resina MF (relación de absorción a 254 nm: MF/acrílico = 2,24).

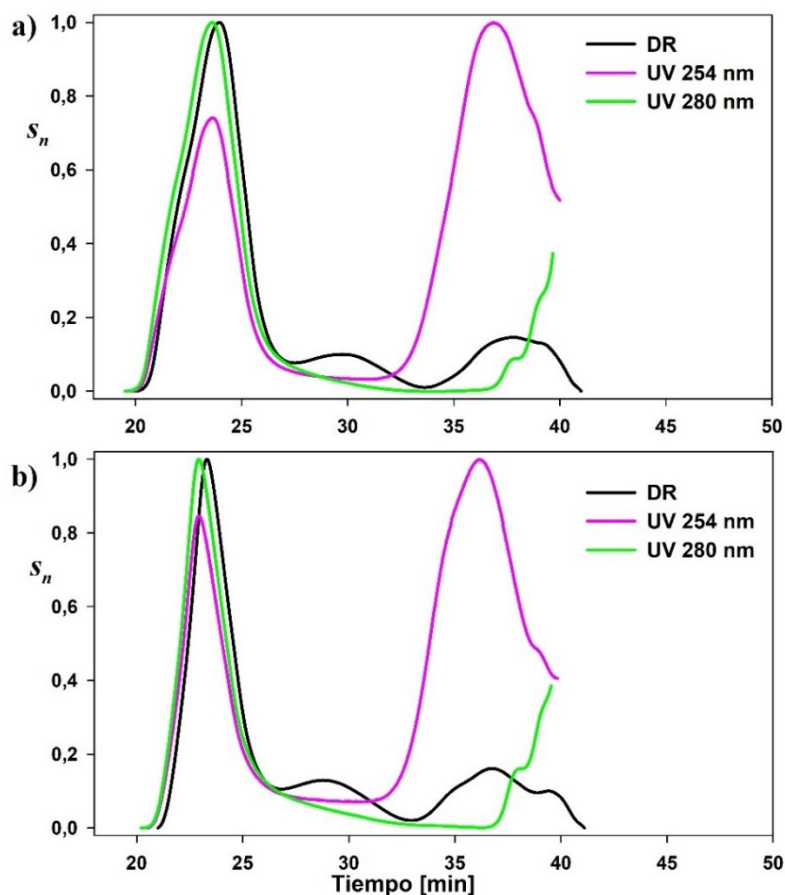


Figura 4.8: Cromatogramas de SEC corregidos por línea de base y normalizados a partir del valor máximo, correspondientes a las señales DR y UV a las longitudes de onda de 254 y 280 nm para las muestras  $K.e_3b_{0,4}M.H$  (a) y  $K.e_3b_{0,5}M.H.A$  (b).

Claramente, el análisis de los cromatogramas muestra 3 modos, de los cuales, los 2 principales, ubicados a los extremos, presentan pesos moleculares muy diferentes. A elevados tiempos de elución se puede inferir que una fracción de la muestra tiene pesos moleculares muy bajos e inferiores a  $1,2 \times 10^3$  g/mol, correspondiente al último estándar de PS que eluye a 39,4 min. Además, se puede observar del análisis de las señales UV, que esta fracción es rica en MF debido a que la resina utilizada es de bajo peso molecular y si bien a 254 nm absorben tanto los acrílicos como la resina MF, esta última lo hace en mayor intensidad (Figura 4.8, línea violeta). A bajos tiempos de elución la fracción mayoritaria de la muestra posee pesos moleculares muy altos, superiores al estándar de PS de mayor peso molecular utilizado en la calibración de  $3,2 \times 10^6$  g/mol (tiempo de elución 25,7 min). Dicha fracción presenta una



importante absorción UV a 280 nm, como así también a 254 nm, lo que permite concluir que está constituida mayoritariamente por polímero acrílico.

Tal como se ha observado, los pesos moleculares obtenidos mediante polimerización en miniemulsión de las formulaciones estudiadas en este Capítulo son muy elevados. Así por ejemplo se puede citar que el látex K.e2b0.2S.H, formulado únicamente con los monómeros acrílicos y en ausencia de MF, presenta masas molares medias, en número ( $\bar{M}_n = 9,1 \times 10^4$  g/mol) y en peso ( $\bar{M}_w = 3,7 \times 10^6$  g/mol) elevadas. Esto se debe a que en ausencia de un agente de transferencia de cadena y la compartimentalización de los radicales promueve la obtención de altos pesos moleculares (Alduncin y Asua, 1994). La compartimentalización de los radicales es especialmente importante cuando los tamaños de partículas son pequeños, como en el caso de los látex de este Capítulo que presentaron diámetros menores a 165 nm.

Por otro lado, es conocido el hecho de que el poliacrilato de n-butilo (n-PBA) o los macroradicales de acrilato de n-butilo (n-BA), por poseer un hidrógeno unido al carbono terciario de su cadena principal, pueden sufrir reacciones de i) transferencia intramolecular o "backbiting" (lo que produce ramificaciones de cadena corta, SCB); y ii) transferencia intermolecular (transferencia al polímero, que da lugar a ramificaciones de cadena larga, LCB), de acuerdo al esquema de la Figura 4.9.a-b. González et al. (2007) establecieron que el mecanismo predominante de formación de ramificaciones en la polimerización de n-BA es el "backbiting". Además, los radicales formados por transferencia al polímero pueden terminar por combinación formando una estructura polimérica de muy alto peso molecular y a veces insoluble, denominada gel, según se esquematiza en la Figura 4.9.c. Esta propiedad del n-PBA, conjuntamente con los altos pesos moleculares obtenidos por la compartimentación de radicales durante la polimerización en miniemulsión y la interdifusión de cadenas poliméricas con

formación de “entanglement” durante la coalescencia de las partículas, podrían dar origen a fracciones insolubles significativas en las películas.

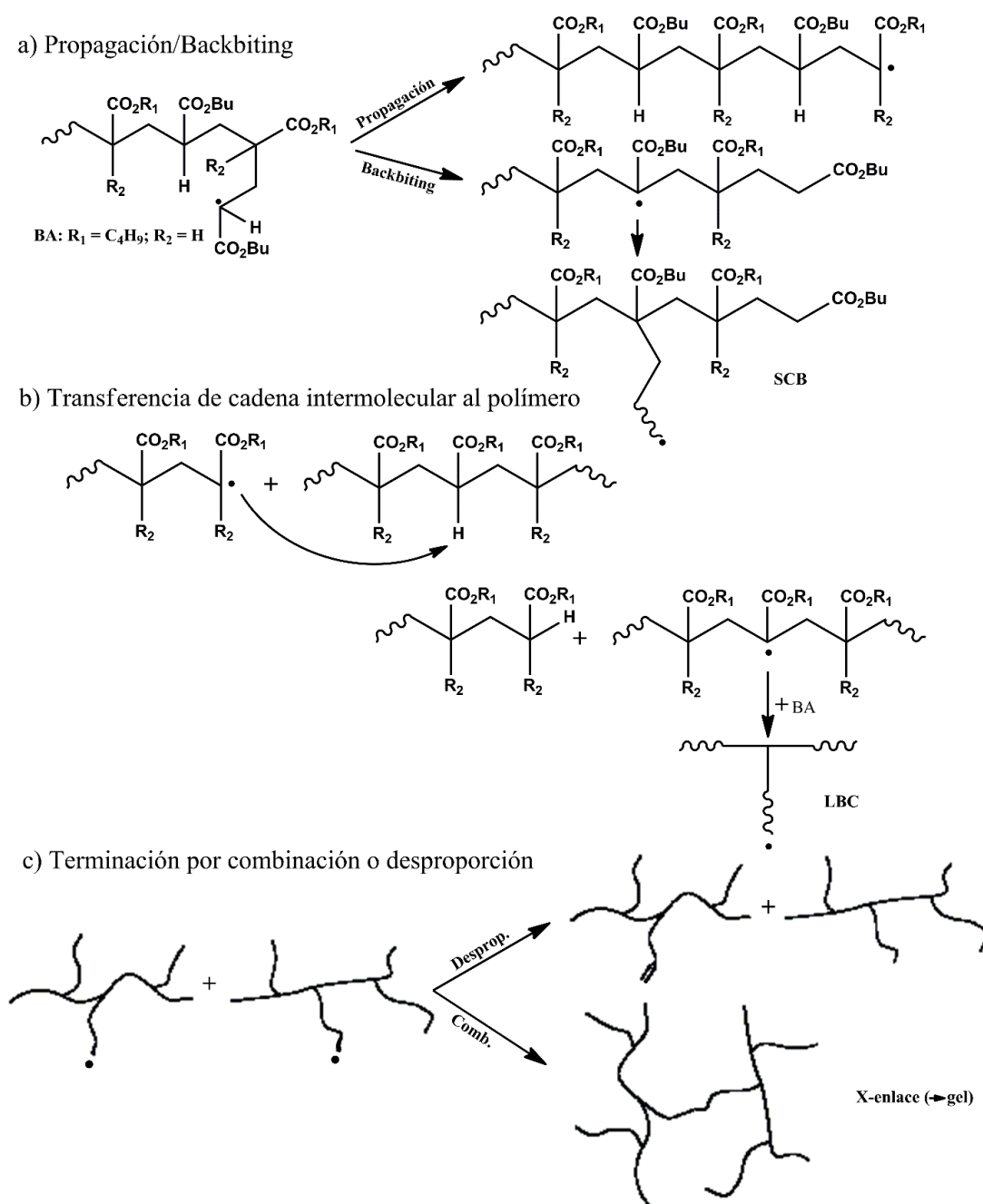


Figura 4.9: Mecanismos de generación de ramificaciones cortas (a) y largas (b) y de gel (c) en la polimerización de *n*-BA (González et al., 2007).

La distribución del peso molecular puede influir fuertemente en muchas propiedades físicas de un polímero de recubrimiento acuoso, como por ejemplo la  $T_g$ , el contenido en gel, el grado de difusión de las cadenas poliméricas durante el período de coalescencia, entre otras.

(Suddaby et al., 1997). Machotova et al. (2016) estudiaron la influencia del peso molecular del polímero de la coraza de partículas núcleo-coraza (“core-shell”) de látex auto-reticulantes, basados en entrecruzamiento de cetohidrazida, preparadas mediante polimerización en emulsión semicontinua de monómeros acrílicos, con núcleo reticulado internamente con metacrilato de alilo. Del análisis de las propiedades de formación de película y de revestimiento, se observó que altos pesos moleculares aumentan sustancialmente la temperatura mínima de formación de película, la dureza y el porcentaje de gel, mejorando las propiedades de deformación frente a la tracción y de resistencia al solvente (MEK).

#### **4.3.4. Caracterización de las películas**

##### 4.3.4.1. Morfología de las películas

Conocer la morfología de las películas es esencial para comprender adecuadamente el comportamiento de los materiales compuestos acrílico-melamina, y por esta razón se llevó a cabo un estudio sobre los materiales obtenidos a partir de la polimerización en miniemulsión con altos contenidos de sólidos. La Figura 4.10 muestra las imágenes de topografía y fase, obtenidas por AFM, de las superficies de las películas K.e<sub>2</sub>b<sub>0.4</sub>M.S.H.A (a, b, c, d) y B.e<sub>2</sub>b<sub>0.4</sub>M.S.H.A (e, f, g, h), formadas a temperatura ambiente (RT) y luego de su tratamiento térmico (AC) a 150 °C por 60 min. Los dominios blandos en la imagen de fase de AFM, se muestran en color oscuro; mientras que los dominios duros se pueden ver de un color claro. En las figuras b y f se observan las películas formadas a temperatura ambiente donde se muestran partículas no coalescidas. Luego del tratamiento térmico a 150 °C durante 60 min, se mejoró la coalescencia de las partículas y disminuyeron las zonas oscuras, indicando el aumento de dureza con la reticulación entre la resina MF y los acrílicos funcionales en la matriz polimérica (d y h). Las imágenes topográficas de la superficie de los “films” muestran la mejora en la coalescencia

de las partículas luego del tratamiento térmico (c y g), mediante una atenuación en los bordes de las partículas y una disminución en el valor de la escala de altura de las superficies, obteniéndose películas más coalescidas y menos rugosas.

#### 4.3.4.2. Influencia de la microestructura en las propiedades del recubrimiento

La flexibilidad de las cadenas del polímero ésta a su vez relacionada con el tamaño de los grupos laterales o pendientes, disminuyendo cuando se introducen átomos voluminosos o grandes grupos atómicos que restringen la rotación molecular. Los grupos pendientes ejercen un gran efecto en la movilidad de la cadena como por ejemplo el anillo bencénico del St. Para evaluar la contribución de la formulación monomérica sobre la  $T_g$  de las películas, se realizaron mediciones de DSC de los látex K.e<sub>2</sub>b<sub>0.2</sub>M.S.H (Figura 4.11.a) y K.e<sub>3</sub>b<sub>0.4</sub>M.H (Figura 4.11.b). Se observó una disminución de aproximadamente 10 °C de la temperatura de transición vítrea, promovida por la eliminación de estireno en la formulación.

El estudio del proceso de formación de película se realizó para el experimento K.e<sub>2</sub>b<sub>0.2</sub>M.S.H, como se observa en la Figura 4.12. El valor de “Open time” ( $T_1$ ) determinado fue de 16 min, en el cual la movilidad de las partículas es suficientemente alta para permitir correcciones sobre la aplicación, sin que queden defectos visibles en el recubrimiento seco final, por el recorrido de los cerdas del pincel o líneas de superposición de capas de película (Ludwig et al., 2009). También puede observarse un período de ordenamiento de las partículas ( $T_1$  a  $T_2$ ) y otro período de deformación de las partículas por evaporación de agua intersticial ( $T_2$  a  $T_3$ ), de aproximadamente 20 min cada uno. Los procesos de interdifusión/coalescencia entre las partículas comienzan aproximadamente a la hora de la aplicación del recubrimiento ( $T_3$ ). Como se puede apreciar de las imágenes de AFM, la coalescencia no es completa cuando no se hace el post-tratamiento térmico.

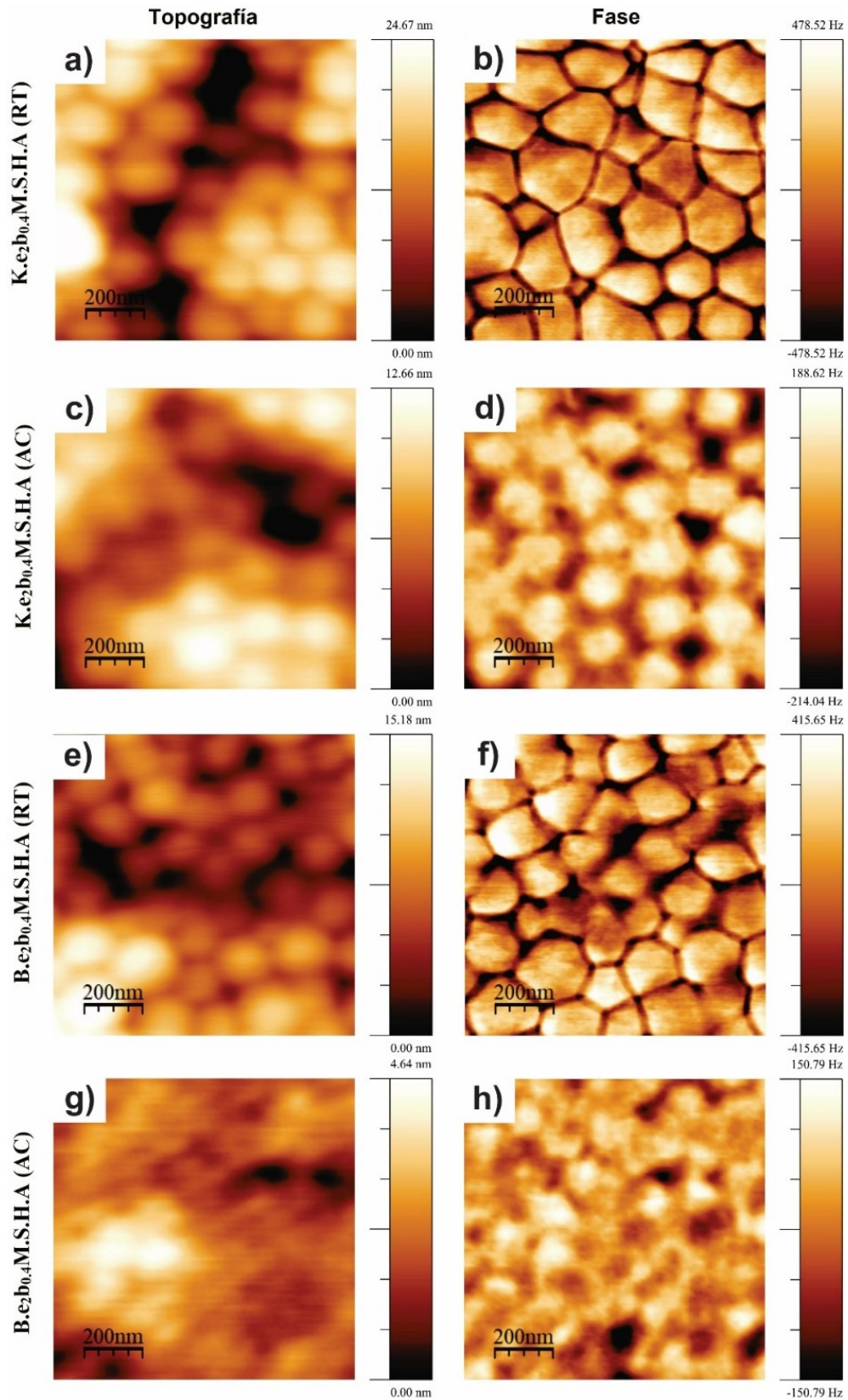


Figura 4.10: Imágenes ( $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ) de topografía (a, c, e, g) y fase (b, d, f, h) obtenidas por AFM de la superficie de las películas K.e<sub>2</sub>b<sub>0.4</sub>M.S.H.A (a, b, c, d) y B.e<sub>2</sub>b<sub>0.4</sub>M.S.H.A (e, f, g, h), formadas a temperatura ambiente (RT) y luego de su tratamiento térmico (AC).

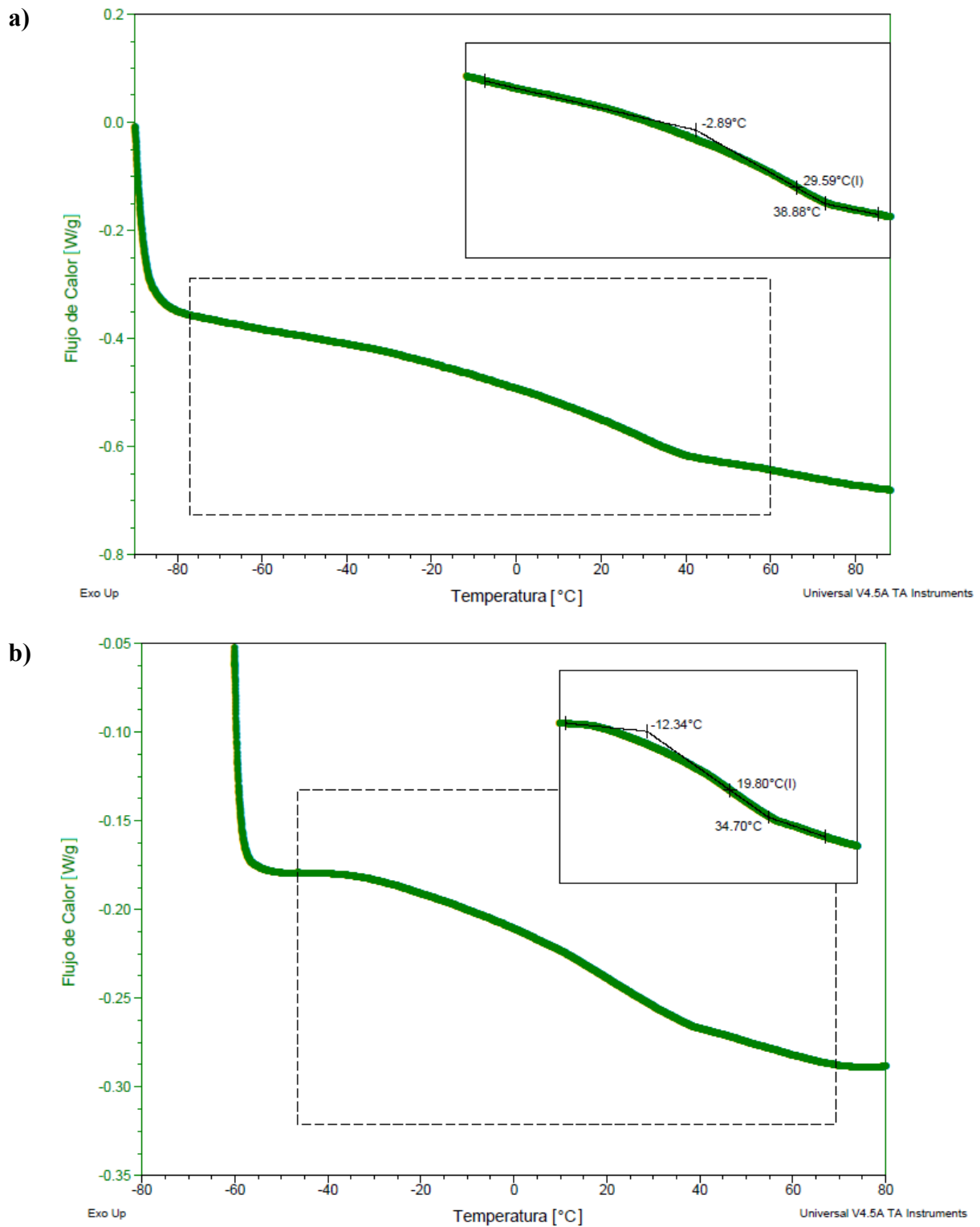


Figura 4.11: Evaluación de la Tg mediante DSC de a)  $K.e_2b_{0.2}M.S.H$  y b)  $K.e_3b_{0.4}M.H$ .

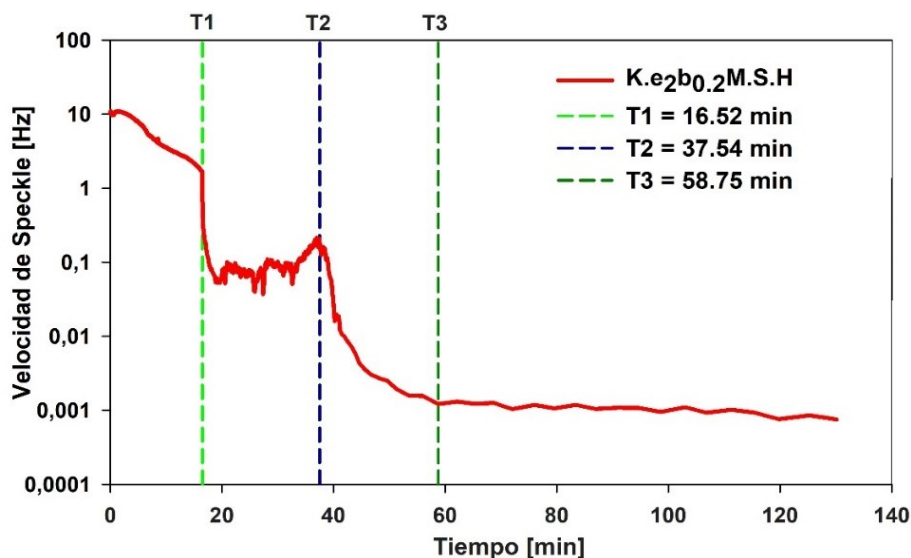


Figura 4.12: Cinética de secado de la película K.e<sub>2</sub>b<sub>0.2</sub>M.S.H.

La Tabla 4.3 resume la temperatura mínima de formación de película (MFFT) para los látex sintetizados y la fracción insoluble (FIF) de las películas formadas a RT y después del curado a 150 °C durante 60 min. Se observa que todos los látex presentan MFFT inferiores a 16 °C, indicando que pueden formar película a temperatura ambiente. Como se esperaba, los látex formulados sin St presentaron menores MFFT, debido a la disminución de la  $T_g$ , lo que les brinda mayor movilidad de las cadenas poliméricas y mejor coalescencia a temperaturas más bajas. La presencia de AA favorece la reticulación temprana, disminuyendo la movilidad de las cadenas poliméricas, y consecuentemente aumentando los valores de MFFT (ver K.e<sub>2</sub>b<sub>0.4</sub>M.S.H.A, K.e<sub>3</sub>b<sub>0.5</sub>M.H.A y B.e<sub>2</sub>b<sub>0.4</sub>M.S.H.A, con respecto a sus homólogos sin AA).

Una vez que se obtuvieron las películas, se determinaron los valores de FIF como una indicación del nivel de reticulación producido durante la formación de película a RT y después del curado por tratamiento térmico a 150 °C durante 60 min. Según lo discutido en el Capítulo 3 para 20 % de contenido de sólidos, un valor de FIF comparable al contenido en gel de látex indica bajo nivel de reticulación durante la formación de la película o post-tratamiento. Por otra parte, la aparición de la reacción de curado/entrecruzamiento se manifiesta con un incremento

del valor de FIF con respecto al contenido de gel del látex, o con respecto al valor de FIF de la película coalescida a RT, cuando se considera el proceso de post-tratamiento. Contrariamente a lo observado con 20 % de sólidos, con 50 % de contenido de sólidos todas las películas obtenidas a RT presentaron valores FIF muy superiores (64 – 88 % FIF, Tabla 4.3) a los observados para los contenidos de gel de los látex (0,9 – 7 % gel, Tabla 4.1), independientemente de la composición monomérica y del control del pH del látex efectuado mediante un aumento de la concentración de buffer. Además, la película K.e<sub>2</sub>b<sub>0,2</sub>S.H formulada sin MF, presentó un FIF de 88 % durante su formación a temperatura ambiente (Tabla 4.3).

Tabla 4.3: MFFT y FIF de películas formadas a RT y después del post-tratamiento a 150 °C por 1 h.

Película	MFFT [°C]	Película a RT	Película después del curado a 150 °C
		FIF [%]	FIF [%]
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,2</sub> S.H	12,2	88	
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,2</sub> M.S.H	13,6	76	99,9
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H	15,6	77	99,9
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H.A	16,6	74	97,0
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.H	< 5,7*	78	97,0
K.e <sub>3</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H	12,9	68	95,0
K.e <sub>3</sub> b <sub>0,4</sub> M.H	< 3,4*	74	98,0
K.e <sub>3</sub> b <sub>0,5</sub> M.H.A	7,6	80	99,0
B.e <sub>2</sub> b <sub>0,2</sub> M.S.H	9,3	64	97,0
B.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H	9,9	77	96,0
B.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H.A	11,2	88	95,0

\* Temperatura a la que se observa condensación de agua en la placa, como consecuencia por debajo de este valor no se puede apreciar la formación de película.

Los altos porcentajes de polímero insoluble en THF en las películas formadas a RT, formuladas con y sin resina MF, e independientemente de la composición acrílica o del control del pH empleado, podrían deberse a la contribución de los elevados pesos moleculares observados por la compartimentación de radicales y/o transferencias intramolecular e



intermolecular, conjuntamente con reticulación temprana, entre la resina MF y el AA, cuando este está presente.

La aplicación del post-tratamiento a 150 °C durante 60 min provoca que las películas se conviertan en prácticamente insolubles, con valores de FIF cercanos al 100 %. El post-tratamiento favorece la movilidad molecular (aumentando el grado de enredamiento) y propicia la reacción de reticulación con intervención de la MF y los grupos funcionales del polímero acrílico (Figura 1.7).

#### 4.3.4.3. Resistencia al disolvente de las películas

Se espera que la resistencia de las películas a los disolventes esté fuertemente influenciada por el peso molecular y por el grado de reticulación (física y/o química). La Tabla 4.4 resume los porcentajes de absorción de agua y MEK de las películas antes y después del curado a 150 °C durante 60 min. La película acrílica pura (K.e<sub>2</sub>b<sub>0.2</sub>S.H) mostró una absorción de agua del 45 % y de MEK de 1.021 % después de 14 días de inmersión. Si bien los valores de absorción de agua y MEK de las películas conteniendo melamina muestran una gran dispersión, parece observarse una tendencia al aumento de la absorción de agua de las películas con el aumento del contenido de sales, aportadas por el emulsificante y el buffer, siendo mayor el efecto con el aumento de este último. Nótese que las películas K.e<sub>2</sub>b<sub>0.2</sub>M.S.H, K.e<sub>2</sub>b<sub>0.4</sub>M.S.H.A y las obtenidas a partir de los experimentos con BPO muestran claramente valores de absorción de MEK y agua inferiores a los observados en las restantes películas formadas a RT (Tabla 4.4), pudiéndose deber esta diferencia a los valores más bajos de pH (< 7) que podría favorecer la reticulación temprana durante la formación de película. Se destaca que todas las películas presentan una mayor resistencia al agua y al hinchamiento en MEK, después del curado a 150 °C durante 60 min, indicando que la densidad de reticulación se incrementó notablemente durante el post-tratamiento. Nótese que, la película sin MF también presentó una

mejora, aunque menor, en la resistencia a los solventes, a pesar de no contener agente de reticulación. Esta mayor resistencia se puede deber a que las altas temperaturas favorecen la movilidad molecular de las cadenas y las reacciones de entrecruzamiento por transferencia de cadena seguida de terminación por descomposición del iniciador remanente, promoviendo el entrecruzamiento.

Tabla 4.4: Resistencia a disolventes (absorción de agua y MEK) de películas formadas a RT y después del curado a 150 °C.

Película	Película a RT		Película después del curado a 150 °C	
	Agua [%]	MEK [%]	Agua [%]	MEK [%]
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,2</sub> S.H	45	1.021	23	447
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,2</sub> M.S.H	20	395	7	112
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H	49	822	13	224
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H.A	27	530	12	160
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.H	52	911	20	203
K.e <sub>3</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H	46	932	18	156
K.e <sub>3</sub> b <sub>0,4</sub> M.H	52	1.107	19	153
K.e <sub>3</sub> b <sub>0,5</sub> M.H.A	49	1.016	22	188
B.e <sub>2</sub> b <sub>0,2</sub> M.S.H	14	337	9	199
B.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H	22	1.025	12	191
B.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H.A	17	794	10	570

#### 4.3.4.4. Propiedades mecánicas de las películas

La Tabla 4.5 y la Figura 4.13 muestran los resultados del comportamiento mecánico de las películas, obtenidas a partir de los látex a 50 % de contenido de sólidos, formadas a RT y después del tratamiento posterior a 150 °C durante 60 min. Los resultados para la película K.e<sub>2</sub>b<sub>0,2</sub>S.H, formulada sin MF, también fueron incluidos a modo de comparación.

Tanto el aumento del buffer (Figura 4.13.a y b), como la eliminación del monómero funcional AA (Figura 4.13.c y d) en la receta, provocan similar efecto sobre las propiedades mecánicas de las películas formadas a RT, resultando en valores similares de tenacidad, UTS,

elongación a la rotura y dureza, debido a que los altos pesos moleculares y el alto grado de reticulación (física y/o química) provocan valores de FIF superiores a 64 % (Tabla 4.3), afectando el desempeño mecánico de dichas películas. Posterior al tratamiento térmico, se incrementaron la dureza como la UTS y se redujo la elongación (Figura 4.13.a-d).

Tabla 4.5: Propiedades mecánicas de las películas que contienen melamina.

Película	Película a RT			Película después del curado 150 °C		
	UTS [MPa]	Elongación a la rotura [%]	Dureza [N]	UTS [MPa]	Elongación a la rotura [%]	Dureza [N]
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,2</sub> S.H	6,5±0,3	521±45,2	55±5,5	10±0,8	597±35,2	68±4,6
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,2</sub> M.S.H	11,4±0,4	373±36,8	107±4,8	15±0,2	122±10,2	118±5,4
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H	8,5±0,8	340±42,0	132±1,4	15±1,1	241±42,2	178±7,0
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H.A	8,0±2,0	249±75,9	128±4,9	14±0,6	269±29,3	182±12,7
K.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.H	7,4±0,3	978±47,7	47±0,5	9,3±1,0	345±99,3	67±8,9
K.e <sub>3</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H	8,9±1,2	471±38,7	99±12,5	11±1,5	170±39,7	125±10,5
K.e <sub>3</sub> b <sub>0,4</sub> M.H	7,9±1,2	848±68,6	53±4,8	9,9±1,8	249±19,4	91±6,2
K.e <sub>3</sub> b <sub>0,5</sub> M.H.A	9,5±0,3	704±70,6	82±9,6	12,2±0,9	352±26,6	100±9,9
B.e <sub>2</sub> b <sub>0,2</sub> M.S.H	11±0,8	417±28,2	81±24,6	11±0,4	188±21,3	94±4,4
B.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H	12±1,5	461±67,3	115±10,7	12±2,3	153±21,1	127±7,7
B.e <sub>2</sub> b <sub>0,4</sub> M.S.H.A	12±0,6	531±19,6	106±11,8	10,5±0,7	219±13,9	109±8,8

Las películas que contienen St en su formulación presentaron mayor dureza y las menores elongaciones a la rotura, tanto antes como después del curado, con respecto a las películas que no lo contienen (Figura 4.13.e-f), que resultaron más blandas y tenaces, debido a la disminución de la  $T_g$  en aproximadamente 10 °C al excluir St. La película K.e<sub>3</sub>b<sub>0,4</sub>M.H, donde la concentración de emulsificante fue incrementada respecto de la película K.e<sub>2</sub>b<sub>0,4</sub>M.H, presentó mejores propiedades mecánicas (Figura 4.13.f) luego del tratamiento térmico. El aumento de la concentración de emulsificante provocó una disminución del  $\bar{d}_d$  durante el proceso de miniemulsificación y una mejora en la relación  $N_p/N_d$  durante la polimerización

(Tabla 4.1), lo que se tradujo en la nucleación mayoritaria en gotas, con una mejor distribución de la resina MF en las partículas de polímero y durante su coalescencia en la formación de película. En todos los casos, el tratamiento térmico mejoró las propiedades UTS y la dureza de las películas ensayadas.

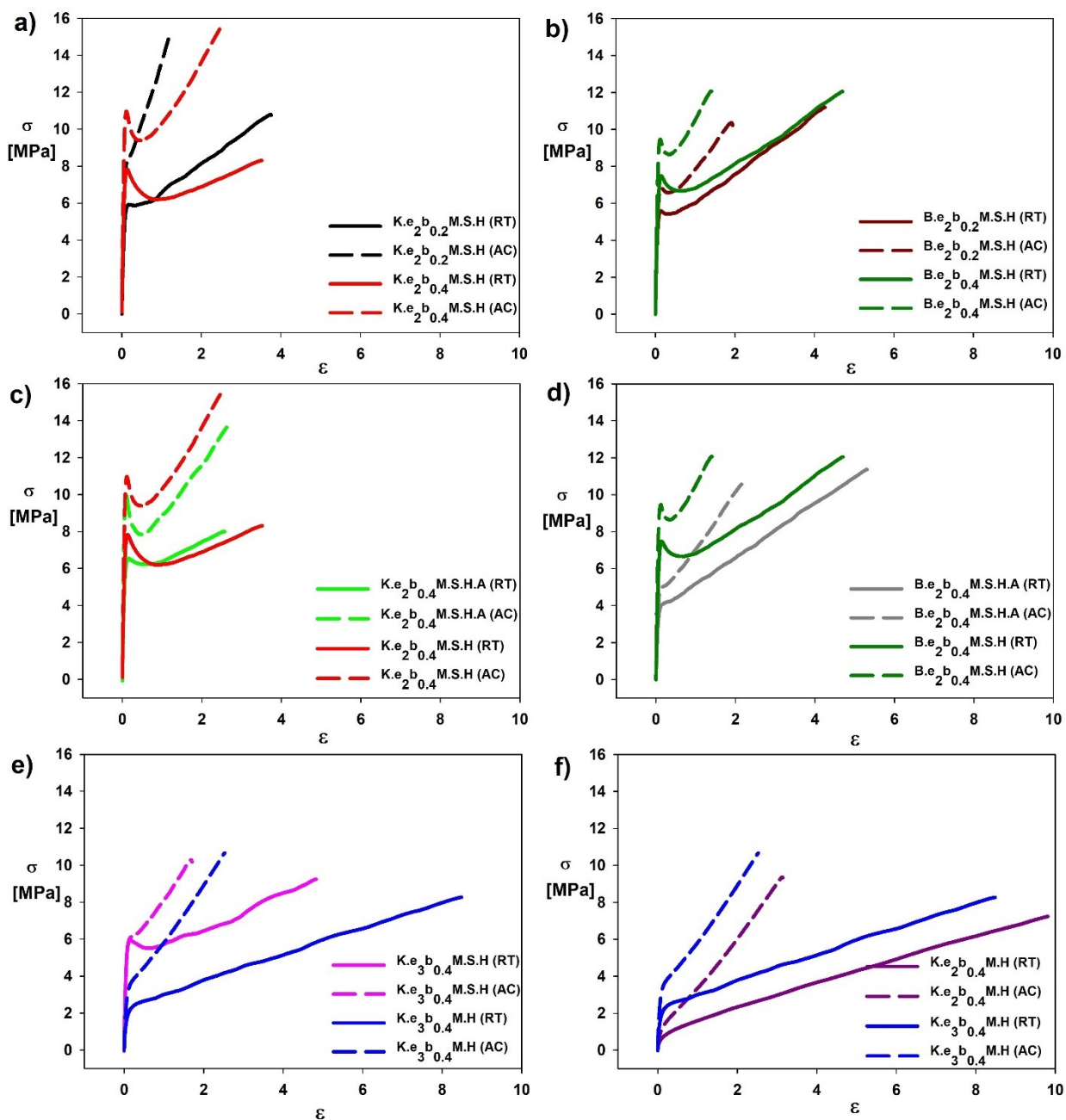


Figura 4.13: Curvas de esfuerzo ( $\sigma$ ) - deformación ( $\epsilon$ ) para muestras de películas coalescentes a RT (en línea continua e indicadas como RT), y después de curar a 150 °C durante 60 min (en línea de trazos e indicada como AC). Efecto del incremento de la concentración del buffer (a y b); de la eliminación de AA (c y d) y St (e); y del incremento de la concentración del emulsificante (f).

#### 4.4. CONCLUSIONES

En este Capítulo se estudió la síntesis de látex compuestos acrílico-melamina con alto contenido de sólidos por polimerización en miniemulsión. Los resultados presentados muestran que es posible obtener miniemulsiones estables, con 50 % de contenido de sólidos. Para ello fue necesario ajustar la concentración de AA hasta 0,32 % wbm con respecto a la formulación monomérica empleada con 20 % de contenido de sólidos (1,3 % wbm).

El aumento de contenido de sólidos mejoró notablemente la nucleación en gotas, indistintamente del tipo de iniciador empleado. Debido a que, al obtenerse diámetros de gotas (131 – 162 nm) similares a los obtenidos en el Capítulo 3 con 20 % de contenidos de sólidos (115 – 161 nm), el aumento de contenido de sólidos conlleva a un aumento de la concentración de las gotas (N° de gotas/volumen de miniemulsión). Este aumento en el número de gotas mejora la disponibilidad para adsorber los radicales que provengan de la fase acuosa, desfavoreciendo la formación de partículas por otra vía que no sea la nucleación en gotas. Esto garantiza que la mayoría de las partículas presenten una composición equivalente a las de las gotas de la miniemulsión. Además garantiza la homogeneización de la melamina en la película, generándose mayoritariamente, partículas con morfología núcleo-coraza (observadas por TEM) con altas conversiones de los monómeros (> 95 %).

La hidrólisis del HEMA y la descomposición homolítica del KPS contribuyen a la disminución del pH en los látex. Mediante el aumento de la concentración del buffer en la formulación fue posible la reducción de la velocidad de decaimiento del pH, evitando la reticulación total de los látex durante los primeros 200 días de almacenamiento. También fue posible reducir el porcentaje de coágulo generado durante la polimerización, mediante la regulación de la concentración de emulsificante en la formulación.

Cuando se utilizó AA en la formulación de monómeros el aumento del contenido de gel no fue significativo, en comparación a la observada en las formulaciones de 20 % de contenido de sólidos, debido a que la cantidad de ácido acrílico empleada fue reducida, por afectar la estabilidad de la miniemulsión. Asimismo, este monómero disminuye el pH inicial del látex, afectando su período de almacenamiento. Si bien, el aumento de la concentración de buffer aumentó el pH inicial y permitió un mayor período de vida útil, hasta la coagulación total del látex ( $\text{pH} < 5$ ), presentaron mayores contenidos de coágulo ( $>$  pérdida de resina MF), como consecuencia del incremento de la fuerza iónica (carga de sales). Por tal motivo, se concluye continuar los estudios en esta Tesis con solo HEMA como monómero funcional en los látex con alto contenido de sólidos.

Si bien la no inclusión de St en la formulación mejoró las propiedades de formación de película, disminuyendo la  $T_g$ , los efectos sobre las propiedades finales de película obtenidos al variar las concentraciones de buffer y emulsificante o al eliminar AA y/o St en la formulación monomérica, se ven limitados por los elevados pesos moleculares finales obtenidos en la polimerización en miniemulsión. Estos altos pesos moleculares provocan el aumento de: la temperatura mínima de formación de película, % de gel y la resistencia a solventes; además, mejora las propiedades de deformación frente a la tracción de las películas coalescidas a temperatura ambiente. El posterior tratamiento térmico mejoró la coalescencia de las partículas (observado por AFM) y conjuntamente con las reticulación alcanzada, se obtuvo principalmente una mejora en las propiedades mecánicas y en la resistencia a solventes, pero no se observaron importantes diferencias de sus valores, entre las películas de diferentes formulaciones, a causa del ya mencionado alto peso molecular de las películas antes del tratamiento térmico.

Con el fin de obtener propiedades de recubrimiento finales mejoradas, sería necesario realizar un mejor control de los pesos moleculares y para ello emplear un agente de transferencia

de cadena (CTA). En el próximo Capítulo se incluye el efecto del uso de un CTA; y un estudio de la influencia de la variación de la relación del monómero acrílico funcional (HEMA) y de la resina MF en la formulación, sobre las propiedades finales de aplicación del recubrimiento. Todo ello con el propósito final de obtener propiedades de aplicación comparables a las resultantes de los recubrimientos reticulables comerciales en base solvente.





## CAPÍTULO 5

### **Control de la Estructura Molecular y Capacidad de Reticulación de los Látex Acrílico-Melamina con Alto Contenido de Sólidos.**

#### **5.1. INTRODUCCION**

En la presente Tesis se buscó producir un nanocompuesto acrílico/melamínico en base acuosa mediante polimerización en miniemulsión. La síntesis involucró la polimerización de una formulación monomérica acrílica, que contiene AA y HEMA como monómero con funcionalidad hidroxílica, en presencia de una resina melamina-formaldehído iso-butilada. Bajo las condiciones y formulaciones empleadas en los Capítulos anteriores, la polimerización radicalaria de estos monómeros permitió obtener partículas acrílicas con funcionalidad mayoritariamente hidroxílica de alto peso molecular conteniendo melamina (15 % en base al monómero) como agente de entrecruzamiento. Los látex así sintetizados tienen la capacidad de formar películas reticulables por reacción de la melamina con los grupos hidroxílicos del polímero acrílico, dando lugar a materiales con mejor desempeño mecánico y químico. Esta mejora está relacionada con la microestructura de la red reticulada de la película, gobernada principalmente por el grado de entrecruzamiento alcanzado durante el proceso de curado y la longitud de las cadenas entre los puntos de entrecruzamiento (es decir, el peso molecular del polímero acrílico).

La distribución de pesos moleculares puede influir fuertemente en muchas propiedades físicas de un recubrimiento polimérico acuoso como, por ejemplo, el comportamiento mecánico, la temperatura mínima de formación de película (MFFT), la resistencia al solvente y la difusión de las cadenas poliméricas durante el proceso de formación de las películas

(Machotova et al., 2016; Suddaby et al., 1997). Con el fin de alcanzar un curado adecuado para un revestimiento, debe mantenerse un compromiso entre la reticulación química y la movilidad de las cadenas de polímero, lo que da lugar a una interdifusión y entrelazamiento suficiente de las mismas durante la etapa de coalescencia de las partículas (Deplace et al., 2009). En tal sentido, el empleo de agentes de transferencia de cadena (CTAs) fue estudiado con éxito para el control del peso molecular de los polímeros (Gugliotta et al., 2001; Minari et al., 2006), lo cual posibilita el ajuste de las propiedades deseadas para una película tales como dureza o MFFT (Machotova et al., 2016).

Varios autores han estudiado el control de la microestructura molecular de polímeros en adhesivos y recubrimientos en base acuosa utilizando CTAs. En adhesivos, la adhesión aumenta con el peso molecular, pero a valores altos de  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$ , la adhesión decrece y la resistencia al corte aumenta, debido al alto grado de entrecruzamiento del polímero y a que la red se vuelve demasiado rígida, impidiendo la movilidad de las macromoléculas (Plessis et al., 2001). Por tal motivo, se ha estudiado el efecto de distintas concentraciones de CTA en la síntesis de adhesivos sensibles a la presión (PSAs). Así por ejemplo, se utilizó el tert-dodecil mercaptano como CTA en i) polimerizaciones en emulsión semicontinuas llevadas a cabo bajo condiciones cercanas a la inanición para producir un copolímero de BA, MMA, AA y acrilato de 2-etil hexilo (Gower y Shanks, 2004); y ii) en la polimerización en emulsión semicontinua de BA y AA (Shen et al., 2008). En ambos casos, se observó que el contenido de gel y la densidad de entrecruzamiento disminuyeron con el aumento de la concentración de CTA, debido a la reducción del largo de las cadenas causada por la predominante transferencia de cadena al CTA, resultando en una disminución de la resistencia al corte y un incremento en las propiedades adhesivas.

En cuanto a las aplicaciones para recubrimientos, se puede mencionar el uso de CTAs en látex reticulables basados en N-metilol acrilamida sintetizados mediante polimerización en emulsión bajo condiciones cercanas a la inanición de metacrilato de n-butilo, donde la gelificación prematura, pudo evitarse con el uso de un CTA (tetrabromuro de carbono). Se observó que, en ausencia de CTA, el copolímero formado durante la etapa de alimentación está casi completamente reticulado, incluso antes del proceso de curado térmico. En este sentido, la incorporación de un CTA permitió obtener películas de copolímero no curado casi completamente solubles en disolventes orgánicos (Krishnan et al., 2003).

También se utilizó CTA en la optimización de las propiedades de látex auto-reticulantes basados en cetohidrazida. Las partículas estructuradas se prepararon mediante polimerización en emulsión semicontinua no sembrada de monómeros acrílicos (MMA, BA y AA), con núcleo reticulado internamente con metacrilato de alilo. La síntesis de la coraza incluyó además, unidades repetidas de diacetona acrilamida para proporcionar funcionalidad cetona para la reticulación interfacial por reacción con ácido adípico dihidrazida. El peso molecular de la coraza se redujo con diferentes cantidades de CTA (3-mercaptopropionato de iso-octilo), resultando un una caída en la MFFT del látex, debido al efecto de plastificación de las moléculas de copolímero de bajo peso molecular que conducen a una coalescencia mejorada a temperaturas más bajas, debido a la mejora de la difusión de cadenas poliméricas entre partículas. El deterioro de la dureza, del comportamiento tensión-deformación y de la resistencia a MEK de las películas de látex, se atribuyó al aumento del número de extremos de cadena de los copolímeros de la coraza de bajo peso molecular, que causan la plastificación, y la disminución del grado de entrelazamiento físico (“entanglement”) y del gel formado, debido al acortamiento de la longitud de la cadena del polímero (Machotova et al., 2016). Utilizando los mismos monómeros y el mismo proceso de polimerización, en un posterior trabajo

Machotova et al. (2017) sintetizaron dos series de partículas de látex de núcleo duro/coraza blanda y núcleo blando/coraza dura. En ambas, el peso molecular de la fase blanda se redujo gradualmente utilizando nuevamente 3-mercaptopropionato de iso-octilo como CTA. Con esta estrategia, se obtuvo una mejora significativa de la adhesión y la resistencia al bloqueo, debido a que se favoreció la coalescencia por difusión entre partículas de las moléculas de copolímero de bajo peso molecular.

El grado de reticulación de las películas acrílico/melamina está principalmente gobernado por el contenido de los monómeros funcionales (HEMA y AA) del polímero acrílico, como así también por el contenido del agente de reticulación (en este caso, MF). En los Capítulos anteriores se empleó una concentración fija de los monómeros funcionales como de la resina melamínica. El estudio de la influencia de la relación entre acrílico funcional y melamina sobre las propiedades del recubrimiento, fue abordado en la literatura disponible. Soucek y Pedraza (2009) investigaron el efecto del grupo hidroxilo en el látex sobre la estructura y las propiedades de las películas incluyendo una resina MF altamente eterificada con metanol (Luwipal 066F) parcialmente soluble en agua, como agente de reticulación. Para ello, se sintetizaron una serie de látex con funcionalidad hidroxilo por copolimerización en emulsión semicontinua y sembrada de BA, MMA y HEMA. Así, se prepararon látex con partículas pequeñas y grandes, conteniendo grupos hidroxilo y en ausencia de estos, que se utilizaron para obtener mezclas con diferentes fracciones de las poblaciones de distintos tamaños de partículas. Observaron que la ubicación de los grupos hidroxilo en las partículas de látex (pequeñas o grandes) influyó sobre las propiedades termomecánicas y, por lo tanto, sobre el desempeño final de los látex reticulados. La mayor concentración de grupos hidroxilo en las partículas pequeñas contribuyó a la mejora de las propiedades de tracción de las películas. Han y Zhang (2011) prepararon formulaciones de recubrimiento a base de agua mezclando una

emulsión acrílica y una resina melamínica altamente reactiva como agente de curado. Estos autores encontraron que tanto el tipo de melamina y acrílico, la relación másica melamina/acrílico en la formulación y la temperatura de curado influyen en el desempeño del recubrimiento. Las mejores propiedades del recubrimiento se obtuvieron con el uso de una resina de melamina ligeramente eterificada con metanol, 0,45 de relación másica con el acrílico (de menor concentración hidroxílica) y un curado a 170 °C.

En este Capítulo se investigó el control de la microestructura molecular de la película ramificada mediante la variación del grado de reticulación y del peso molecular del polímero acrílico. Para ello, se estudió el control del peso molecular de los polímeros sintetizados mediante la utilización de un CTA, con el propósito de evaluar su influencia sobre el grado de reticulación final y las propiedades de las películas. Posteriormente, se estudió la influencia de la concentración de los componentes de reticulación, como la resina MF y el monómero HEMA, sobre las propiedades finales de las películas compuestas acrílico/melamina. Por último, las propiedades de las películas, antes y después de su tratamiento térmico, se compararon con el desempeño de una película obtenida por mezcla de resinas industriales acrílica y melamínica a base solvente. Tal como se observó en el Capítulo anterior el empleo de AA no solo generó inconvenientes de estabilidad sobre la miniemulsión, lo que obligó a la reducción de su concentración, sino que también afectó el pH durante su almacenamiento. Por esta razón en el presente Capítulo se limita la investigación del contenido de monómero funcional al HEMA solamente, evitando los inconvenientes de estabilidad mencionados y simplificando el estudio a un único grupo reactivo en la cadena acrílica.

## **5.2. TRABAJO EXPERIMENTAL**

La descripción detallada de los materiales, la especificación de los equipos, métodos de síntesis y caracterización, empleados a lo largo del trabajo experimental de esta Tesis, se

detallaron en el Capítulo 2. Por esta razón, a continuación se hará referencia sólo a los aspectos del trabajo experimental que se aplican específicamente a este Capítulo.

### 5.2.1. Miniemulsificación y polimerización

En los experimentos de este Capítulo, que involucraron alto contenido de sólidos (50 %), la miniemulsificación se realizó siguiendo el proceso de homogenización por ultrasonido desarrollado para el Capítulo 4.

En la práctica industrial, el tert-dodecil mercaptano (tDM) y el CCl<sub>4</sub> son posiblemente los CTA más comunes; pero el uso de CCl<sub>4</sub> se ha reducido por razones medioambientales (Gugliotta et al., 2001). Los experimentos de síntesis de este Capítulo involucraron el estudio del control del peso molecular mediante la incorporación de un CTA (tDM). Para ello se realizaron 3 experimentos con diferentes concentraciones de CTA (0,5, 1 y 2 % wbm). En una etapa posterior, se investigó la modificación de la capacidad de reticulación a través de la variación de las concentraciones del monómero HEMA y de la melamina-formaldehído (MF) iso-butilada del nanocompuesto. En este caso se realizaron polimerizaciones i) variando la concentración de HEMA (6, 8 y 10 % wbm), para un contenido constante de MF (15 % wbm); y ii) modificando el contenido de MF (10, 15 y 20 % wbm), para una concentración fija de HEMA (8 % wbm) (Tabla 5.1).

En todas las polimerizaciones se empleó como iniciador 0,8 % wbm de KPS, 4 % wbm de co-estabilizador (OA), 3 % wbop de emulsificante (Dowfax 2EP), 0,3 % wbw de buffer, y la relación másica BA/MMA utilizada en el Capítulo 4 (100,0/97,6), en ausencia de St y AA. El tDM se agregó junto a los monómeros en la fase orgánica. Para la identificación de los látex sintetizados se le asignó las letras “M”, “H” y “C” a la resina MF, al monómero HEMA y al CTA, respectivamente, seguidas de su % wbm como sufijo. En la Tabla 5.1 se resumen las principales composiciones de los látex sintetizados.

Tabla 5.1: Nomenclatura de los experimentos y principales concentraciones de CTA, HEMA y MF en la formulación.

Exp.* [% wbm]	MF	HEMA	CTA
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>0</sub> **	15	8	0
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>0.5</sub>	15	8	0,5
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>1</sub>	15	8	1
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	15	8	2
M <sub>10</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	10	8	2
M <sub>20</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	20	8	2
M <sub>15</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub>	15	6	2
M <sub>15</sub> H <sub>10</sub> C <sub>2</sub>	15	10	2

\*A concentraciones constantes de: KPS (0,8 % wbm), OA (4 % wbm), emulsificante (4 % wbm), buffer (0,3 % wbop) y 100 BA/97,6 MMA; \*\*Formulación de referencia sin CTA, presentada en el Capítulo 4 (K.e3b0.4M.H).

Una vez obtenida la miniemulsión, la misma se cargó en el reactor, y el sistema se mantuvo bajo agitación y burbujeo de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura de reacción ( $T_r = 70\text{ }^\circ\text{C}$ ). El KPS se disolvió en agua (parte del agua de la receta) y se inyectó al reactor para dar comienzo a la polimerización, la cual se extendió por 3 h para todos los experimentos.

### 5.2.2. Caracterización

Los procedimientos para caracterizar las miniemulsiones, los látex sintetizados y las películas formadas, a temperatura ambiente y post-tratadas térmicamente, fueron descritos en detalle en el Capítulo 2.

Las miniemulsiones y los látex se caracterizaron según: a) tensión superficial ( $\gamma$ ) utilizando un tensiómetro Krüss K8; b) diámetro medio de gotas ( $\bar{d}_d$ ), por DLS, en un fotómetro Brookhaven BI-9000 AT a un ángulo de detección de  $90\text{ }^\circ$ ; c) conversión de monómero ( $x$ ), por gravimetría; d) diámetros medios de partículas ( $\bar{d}_p$ ), por DLS y e) los números de gotas y de partículas por litro de látex ( $N_d$  y  $N_p$ ) a partir de los datos de  $x$  y de las mediciones de  $\bar{d}_d$  y  $\bar{d}_p$ , utilizando las Ecuaciones 2.3 y 2.6 descriptas en el Capítulo 2.

El coágulo fue recolectado de las superficies del reactor y por filtrado del látex con un filtro de nylon de 85  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, fue cuantificado según la descripción de la Sección 2.3.2.5. El contenido final de gel del látex, es decir, su fracción insoluble, se determinó por dilución directa del látex en THF de acuerdo a lo detallado en la Sección 2.3.3.1. El primer sobrenadante obtenido de este procedimiento, se utilizó para su caracterización por SEC siguiendo el procedimiento de la Sección 2.3.3.2 del Capítulo 2.

Se determinó la MFFT de los látex sintetizados empleando el método descrito en Sección 2.3.4.2 y la  $T_g$  de los copolímeros acrílico-melamina fue determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC), como se describe en la Sección 2.3.5.3, utilizando un equipo Q2000 de TA Instruments. Para medir la opacidad de las películas formadas a RT y después del post-tratamiento a alta temperatura, se modificó el procedimiento de preparación de las muestras del método descrito en la Sección 2.3.5.6. En este caso, las películas se formaron sobre un vidrio portaobjetos mediante la aplicación de 30  $\mu\text{m}$  de espesor húmedo de látex, con un tiempo de secado de 1 semana bajo condiciones de 22 °C y 55 % de humedad relativa. Luego de su medición, las películas se trataron térmicamente y se acondicionaron 24 h (22 °C y 55 % de humedad relativa) antes de su medición. Las mediciones sobre estas muestras se realizaron en un espectrofotómetro UV-Visible siguiendo el mismo procedimiento y equipo descrito en la Sección 2.3.5.6 y utilizando como referencia un portaobjeto nuevo y libre de película.

Las películas de polímero utilizadas para el resto de las caracterizaciones se prepararon por secado de los látex sobre moldes de silicona de ángulo recto; según lo descrito en la Sección 2.3.5, obteniéndose películas de polímero secas de un espesor final de aproximadamente 1 mm. Las mismas se caracterizaron antes y después de ser tratadas a 150 °C (durante 1 hora o 3 horas), con el fin de evaluar el efecto del curado a alta temperatura y su



comparación con una película comercial obtenida mediante el mismo procedimiento de secado y tratamiento térmico.

Siguiendo los procedimientos descritos en el Capítulo 2, se analizaron las siguientes propiedades sobre las películas obtenidas: a) la fracción insoluble (FIF) por extracción de soxhlet con THF durante 24 h y utilizando la Ecuación 2.8; b) la resistencia de las películas al agua y a disolvente orgánico, por inmersión en agua destilada y MEK, calculando la masa relativa absorbida y la pérdida de peso (Ecuaciones 2.9 y 2.10); c) el desempeño mecánico mediante ensayos de tracción y dureza (el equipo utilizado y condiciones de medición fueron descritas en la Sección 2.3.5.4 del Capítulo 2); d) el ángulo de contacto según el procedimiento descrito en la Sección 2.3.5.8; f) la adhesión al sustrato y la resistencia al bloqueo de las películas, procediendo según las respectivas Secciones 2.3.5.5 y 2.3.5.7.

## **5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **5.3.1. Control de la microestructura**

#### **5.3.1.1. Miniemulsificación y cinética de polimerización**

En la Tabla 5.2 se resumen los resultados globales de los experimentos de polimerización en miniemulsión. La Figura 5.1 presenta la evolución de la conversión total de monómeros y el diámetro medio de partícula a lo largo de las polimerizaciones en miniemulsión con distintas concentraciones de CTA.

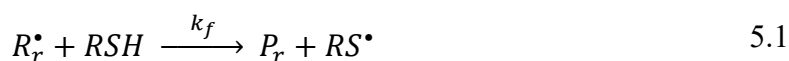
La inclusión de 0,5, 1 y 2 % wbm de tDM como CTA, no afectó la estabilidad de las miniemulsiones, las cuales presentaron bajos valores de tensión superficial ( $\gamma \approx 33,9$ ) y diámetros medios de gotas similares. Luego de la polimerización, los látex mostraron valores de pHs levemente básicos ( $\text{pH}_0 \approx 8$ ), con conversiones finales superiores al 97 % (Tabla 5.2). La Figura 5.1.a no muestra significativas diferencias en la velocidad de polimerización.

Tabla 5.2: Efecto de la concentración de CTA sobre las principales características del látex de 50 % de contenido de sólidos.

Exp.	$\bar{d}_d$ [nm]	$\gamma$ [mN/m]	$x$ [%]	pH <sub>0</sub> [-]	$\bar{d}_p$ [nm]	$N_p/N_d$ [-]	Gel [%]	Coágulo [%]
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>0</sub> *	133	34,3	95	8,1	134	0,98	5,0	1,4
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>0.5</sub>	142	33,9	98	7,9	122	1,6	3,2	2,7
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>1</sub>	133	33,8	97	8,2	117	1,5	3,4	2,0
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	132	34,0	99	7,8	121	1,3	3,6	5,2

\*Formulación de referencia sin CTA, presentada en el Capítulo 4 (K.e3b0.4M.H).

En los casos donde se utilizó CTA (0,5, 1 y 2 % wbm) la relación  $N_p/N_d$  dio valores mayores (Tabla 5.2) en comparación a la formulación de referencia ( $N_p/N_d \approx 1$ ). También se observa una disminución en el valor de ésta relación con el incremento de la concentración de CTA. Posiblemente el tDM actuó como coestabilizante en las gotas formadas durante el proceso de miniemulsificación; y a su vez, durante la polimerización, una pequeña fracción de los radicales formados por transferencia al CTA ( $RS^\bullet$ ) (Ecuación 5.1) puedan desorberse de las partículas hacia la fase acuosa (Alarcia et al., 2006) y dar lugar a la nucleación de nuevas partículas por vía micelar u homogénea, incrementando levemente el valor de la relación  $N_p/N_d$ . Este mismo resultado puede observarse en la evolución del  $\bar{d}_p$  a lo largo de la polimerización de la Figura 5.1.b, donde se ve un descenso más marcado de  $\bar{d}_p$  cuando se emplea CTA.



La Ecuación 5.1 esquematiza la reacción de transferencia al agente de transferencia ( $RSH$ ), de un radical libre propagante con  $r$  unidades de monómero ( $R_r^\bullet$ ), siendo  $k_f$  la constante de transferencia al CTA, resultando como productos el polímero muerto con  $r$  unidades repetitivas ( $P_r$ ) y el radical de transferencia ( $RS^\bullet$ ).

El coágulo obtenido fue moderado y la presencia de las reacciones de transferencia al CTA produjo una reducción del contenido de gel (Tabla 5.2). La reducción en el contenido de

gel observada se debe a que la presencia del CTA acorta el largo de las cadenas acrílicas y compite con las reacciones de transferencia que son las promotoras de la formación de estructuras entrecruzadas.

En la Figura 5.1 se muestran la evolución de la conversión y del diámetro medio de partículas a lo largo del tiempo de reacción de los experimentos con distintas concentraciones de CTA. Como se esperaba, no se observó una diferencia significativa sobre la cinética de las polymerizaciones en las formulaciones con diferentes concentraciones de tDM.

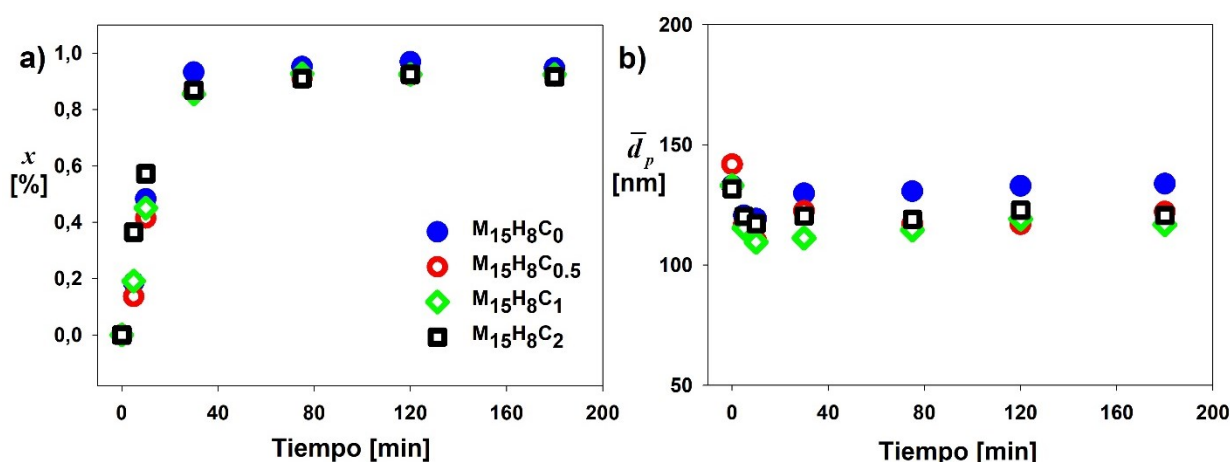


Figura 5.1: Evolución de la conversión de monómeros (a) y del diámetro medio de partícula (b) para polymerizaciones con distintas concentraciones de CTA (tDM).

### 5.3.1.2. Influencia del CTA sobre el peso molecular del nanocompuesto

Para analizar la consecuencia de utilizar distintas concentraciones de tDM, como agente de transferencia (CTA), sobre las distribuciones de pesos moleculares (MWD) de los látex sintetizados, se tomaron como parámetros de referencia: la resina melamina-formaldehído iso-butilada (MF1660), utilizada a lo largo de la Tesis (denominada MF) y una resina acrílica comercial (A1321) a base solvente (xileno), ambas provenientes del mismo proveedor (INDUR S.A.C.I.F.I.). Además, se preparó una mezcla de ambas resinas comerciales con una proporción de MF de 15 % en masa ( $M_{15}A_{85}$ ).

La MWD y los valores medios ( $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$ ) determinados sobre base poliestireno de las resinas MF1660, A1321, su mezcla  $M_{15}A_{85}$ , y de los látex formulados con CTA ( $M_{15}H_8C_{0.5}$ ,  $M_{15}H_8C_1$  y  $M_{15}H_8C_2$ ) se muestran en la Figura 5.2 y en la Tabla 5.3, respectivamente. Se observa que la resina MF presenta muy bajo peso molecular. Por otro lado, la resina acrílica comercial presenta peso molecular y polidispersidad ( $D_n$ ) mayores. En cuanto a la mezcla  $M_{15}A_{85}$  presentó una MWD con valores de  $\bar{M}_w$  y  $D_n$  semejantes a la de la resina A1321 (Figura 5.2).

Tabla 5.3: Pesos moleculares medios ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ) y polidispersidad de las resinas comerciales MF1660, A1321, su mezcla  $M_{15}A_{85}$  y de los látex sintetizados con distintas concentraciones de CTA.

Muestras	$\bar{M}_n$ [g/mol]	$\bar{M}_w$ [g/mol]	$D_n = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ [-]
MF1660	$2,21 \times 10^3$	$5,47 \times 10^3$	2,48
A1321	$1,82 \times 10^3$	$1,27 \times 10^4$	6,96
$M_{15}A_{85}$	$1,92 \times 10^3$	$1,34 \times 10^4$	7,02
$M_{15}H_8C_0$	$1,27 \times 10^4$	$1,03 \times 10^7$	811,27
$M_{15}H_8C_{0.5}$	$1,79 \times 10^3$	$1,46 \times 10^5$	81,27
$M_{15}H_8C_1$	$1,82 \times 10^3$	$5,25 \times 10^4$	28,92
$M_{15}H_8C_2$	$2,16 \times 10^3$	$1,40 \times 10^4$	6,50

Para las muestras con distintas concentraciones de CTA, se observa una disminución de los  $\bar{M}_w$  a medida que se aumenta la concentración de tDM, como consecuencia de la reducción de la cola de altos pesos moleculares en la MWD (Figura 5.2.b). Con el empleo de tDM se obtienen MWDs en los que no se observa el pico de muy alto peso molecular centrado en 107 g/mol, que resulta en ausencia de CTA. Nótese que la muestra  $M_{15}H_8C_2$  presenta pesos moleculares medios y polidispersidad muy cercanos a los observados en la mezcla física de las resinas comerciales ( $M_{15}A_{85}$ ) (Tabla 5.3 y Figura 5.2.c).

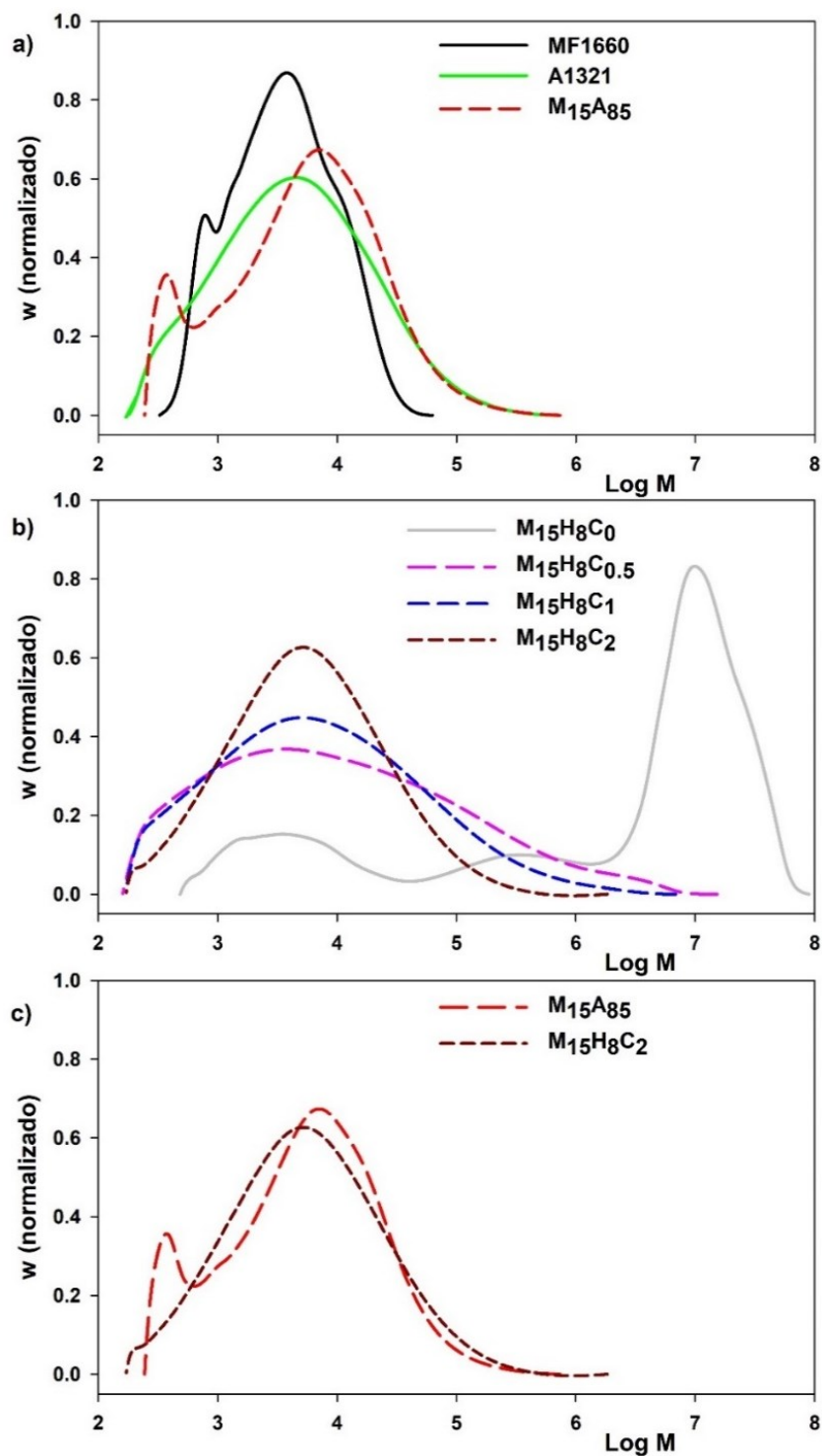


Figura 5.2: Distribuciones de pesos moleculares de: las resinas comerciales MF1660, A1321 y su mezcla M<sub>15</sub>A<sub>85</sub> (a), los látex formulados con distintas concentraciones de CTA (b) y comparación entre la mezcla comercial y la formulación con 2 % wbm de CTA (c).

### **5.3.2. Influencia del peso molecular del nanocompuesto sobre sus propiedades y su comparación con la mezcla comercial.**

#### 5.3.2.1. Efecto de la concentración de CTA en la microestructura de las películas.

A partir de las películas obtenidas, se determinaron los valores de FIF como una característica del nivel de reticulación producido durante la formación de la película a RT y después de cada uno de los tratamientos térmicos, ya sea, para la mezcla de resinas comerciales como para los látex sintetizados (Tabla 5.4). La incorporación de CTA a la formulación genera películas coalescidas a RT con valores de FIF comparables al contenido de gel de los látex obtenidos al finalizar la síntesis (Tabla 5.2). En comparación con la película  $M_{15}H_8C_0$  sintetizada sin CTA (y obtenida en el Capítulo anterior), en las películas sintetizadas con distintas concentraciones de CTA (0,5, 1 y 2 % wbm) la disminución del peso molecular se manifiesta en un bajo nivel de reticulación (física o química) durante la formación de la película a RT. Esto da lugar a la desintegración de las películas no curadas durante el período del ensayo (X), con pérdida total de resistencia al solvente MEK. Por otra parte, durante los procesos de tratamiento térmico, la reacción de curado produce un aumento del grado de reticulación del material, observado por el notable crecimiento de los valores de FIF, mejorando la resistencia a los solventes ensayados (agua y MEK).

Además, el aumento en el tiempo del tratamiento térmico mejora notablemente la resistencia a los solventes, sin cambios en el valor de FIF. Este aumento en el grado de entrecruzamiento alcanzado no resulta ser suficiente para lograr el desempeño presentado por la película obtenida a partir de la mezcla de resinas comerciales ( $M_{15}A_{85}$ ). Se observa que los valores de absorción de MEK de la película  $M_{15}H_8C_2$  es comparable a la mezcla  $M_{15}A_{85}$ , pero esta última presenta un porcentaje de absorción de agua muy bajo (alrededor de 2 %). La

principal diferencia de las películas sintetizadas mediante miniemulsión, es que poseen emulsificante remanente, lo que aumenta su hidrofiliidad.

*Tabla 5.4: Efecto de la concentración de CTA sobre la fracción insoluble (FIF) y la absorción de solvente (agua y MEK), de las películas sintetizadas y su comparación con la mezcla comercial antes y después del curado.*

Película [%]	Película a RT			1 h de curado			3 h de curado		
	FIF	Agua	MEK	FIF	Agua	MEK	FIF	Agua	MEK
M <sub>15</sub> A <sub>85</sub>	61	2,0	626,3	90	2,1	57,7			
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>0</sub>	74	51,6	1.107,3	98	18,9	152,8	98	11,7	140,3
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>0.5</sub>	3	47,4	X*	94	17,5	241,5	98	12,8	119,0
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>1</sub>	2	52,3	X	89	20,9	380,8	91	23,9	97,9
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	3	44,5	X	79	31,0	235,5	80	14,4	84,3

\* X: películas desintegradas durante el ensayo.

### 5.3.2.2. Efecto de la concentración de CTA sobre las propiedades mecánicas de las películas

En las Figuras 5.3 y 5.4, se muestran las curvas de esfuerzo ( $\sigma$ )-deformación ( $\epsilon$ ) y las principales propiedades mecánicas, de las películas coalescidas a RT y después de curar a 150 °C durante 1 h (AC1) y 3 h (AC3). Se observó que a medida que aumenta la cantidad de CTA en la formulación, el peso molecular del polímero compuesto disminuye, provocando una disminución en la UTS, dureza y tensión de cedencia (Figuras 5.3, 5.4.a y 5.4.c) para las muestras obtenidas tanto antes como después del curado. El punto de cedencia en estas muestras se observa como el esfuerzo en el que se produce un incremento notable de la deformación, sin prácticamente aumento del esfuerzo.

De forma similar a lo observado en los Capítulos anteriores, todas las películas muestran un aumento de UTS y dureza, como así también una reducción de la capacidad de elongación, como consecuencia del curado térmico (Figuras 5.3 y 5.4). Este comportamiento no solo fue apreciado para las muestras sintetizadas en esta Tesis, sino también para la obtenida a partir de la mezcla de las resinas comerciales (M<sub>15</sub>A<sub>85</sub>).

De la comparación entre la película formada con las resinas comerciales y la película obtenida con 2 % wbm de CTA sin curar (ambas coalescidas a RT), se observa un comportamiento similar (UTS, dureza y punto de cedencia), con excepción de una mayor capacidad de deformación de la película a base agua. Esta última observación podría deberse a que moléculas pequeñas de CTA remanente y el emulsificante actúen como plastificante (Machotova et al., 2016; Meyer y Keurentjes, 2005). Las muestras sintetizadas con menor concentración de CTA dan origen a películas con mayor UTS y dureza, como consecuencia de su mayor peso molecular.

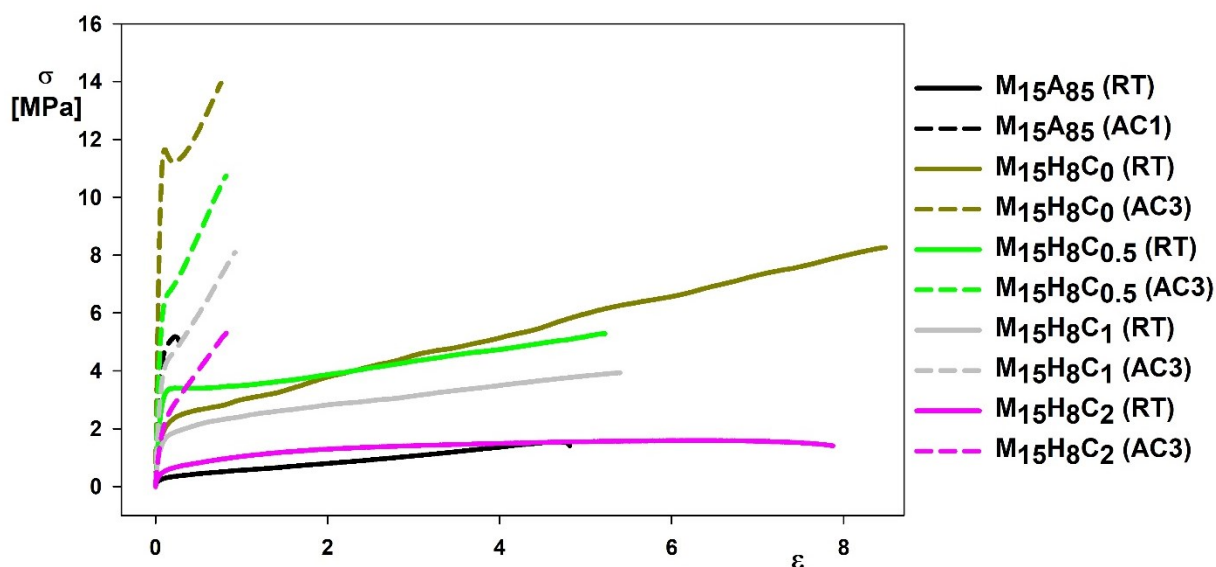


Figura 5.3: Efecto de la concentración de CTA sobre las curvas de esfuerzo ( $\sigma$ ) - deformación ( $\epsilon$ ) para muestras de películas coalescidas a RT (en línea continua e indicadas como RT), y después de curar 3 h (en trazo e indicadas como AC3) y su comparación con la película comercial formada a RT y curada 1 h a 150 °C (AC1).

Luego del proceso de curado, se observa que las películas acuosas presentan mejoras en sus propiedades mecánicas, similares a las alcanzadas con la mezcla M<sub>15</sub>A<sub>85</sub>, con la excepción de la dureza que muestra valores muy superiores para esta última (Figura 5.4.c). Esto puede deberse a que las películas formadas a partir de los látex involucran un proceso de coalescencia de las partículas, que no está presente en el proceso de secado de las resinas a base solvente (Keddie, 1997; Keddie y Routh, 2010; Ludwig et al., 2009; van Tent y te Nijenhuis, 2000). De



esta manera la muestra formada a partir de las resinas disueltas en un solvente tiene una mayor homogeneidad molecular que favorece el curado. Es por ello que para mejorar este proceso se decidió entonces extender el tiempo de curado en las películas obtenidas desde los látex, para analizar su efecto sobre las propiedades. El aumento del tiempo de post-tratamiento mejoró los valores de UTS y dureza, aun así la dureza de la película M<sub>15</sub>A<sub>85</sub> curada 1 h sigue siendo superior a las películas con alto contenido de CTA (1 y 2 % wbm).

De los resultados antes descriptos se puede resaltar que la reducción de los pesos moleculares mediante la incorporación del CTA permitió obtener un desempeño mecánico equivalente al observado en la muestra comercial. Se destaca que, tanto la dureza como el desempeño frente a los solventes analizados continúa siendo una debilidad frente al homólogo comercial. Un aspecto importante a tener en cuenta es que los látex contienen en su composición un emulsificante, un compuesto de bajo peso molecular e hidrofílico, que afecta la resistencia frente a solventes polares (agua) y podría plastificar la película; redundando en una reducción de su desempeño. Por otra parte, la composición de la resina acrílica comercial, principalmente el contenido de grupos hidroxilos y carboxilos o la presencia de catalizadores ácidos, podría ser muy diferente al utilizado en los látex sintetizados en esta Tesis. Por ejemplo, el grado de entrecruzamiento alcanzado en la muestra comercial podría ser muy superior al logrado en los látex sintetizados en este Capítulo. Particularmente, en este Capítulo no se emplea AA en la composición monomérica, debido su efecto sobre la estabilidad del látex y su efecto catalizador de la reacción de curado durante la formación de película a baja temperatura, como se vio en los Capítulos previos. En lo que sigue, se investiga el efecto de modificar el contenido de resina MF y la concentración del monómero HEMA en el polímero acrílico, sobre el desempeño de las películas.

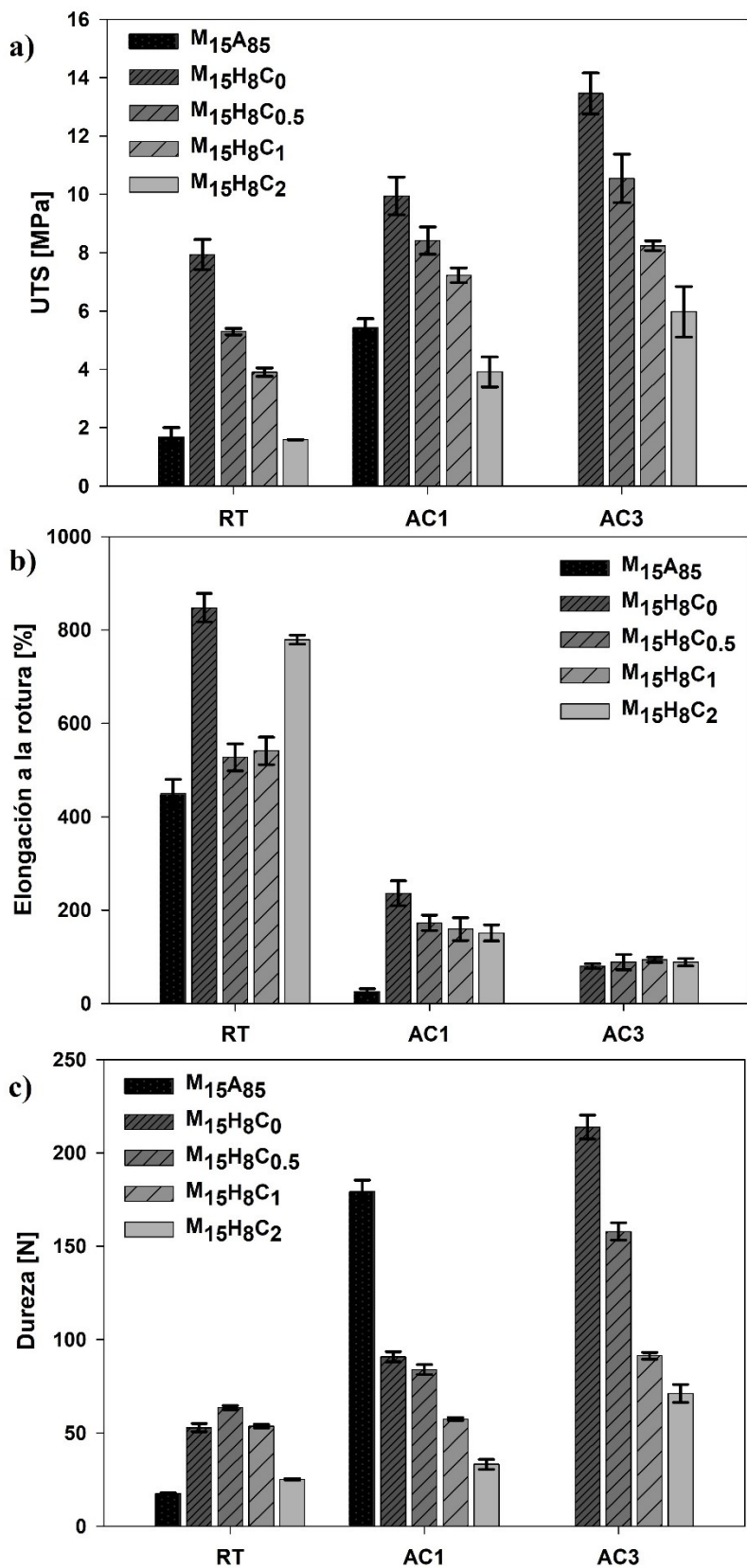


Figura 5.4: Influencia de la concentración de CTA en las propiedades mecánicas para las películas coalescidas a RT y curadas 1 h (AC1) y 3 h (AC3) y su comparación con la película comercial M<sub>15</sub>A<sub>85</sub>. UTS (a), elongación a la rotura (b) y dureza (c).

### 5.3.3. Capacidad de reticulación

En base a los resultados obtenidos en la sección anterior, en la presente se planteó investigar la variación de las cantidades de resina MF ( $\pm 5\%$  wbm) y monómero funcional HEMA ( $\pm 2\%$  wbm) en la formulación, con el objetivo de estudiar la capacidad de reticulación de las películas. Para ello, se tomó como base la formulación con  $2\%$  wbm de CTA ( $M_{15}H_8C_2$ ), cuya microestructura y algunas propiedades mecánicas y de resistencia a solventes se asemejan a la película formulada a partir de la mezcla de resinas comerciales ( $M_{15}A_{85}$ ).

#### 5.3.3.1. Miniemulsificación y cinética de polimerización.

La Tabla 5.5 y la Figura 5.5 presentan los resultados de los experimentos de polimerización en miniemulsión con  $50\%$  de contenido de sólidos y variación de los contenidos de resina MF y monómero HEMA.

Tabla 5.5: Efecto del contenido de HEMA y MF, sobre las principales características de las miniemulsiones y de los látex con  $50\%$  de contenido de sólidos.

Exp.	$\bar{d}_d$ [nm]	$\gamma$ [mN/m]	$x$ [%]	pH <sub>0</sub> [-]	$\bar{d}_p$ [nm]	$N_p/N_d$ [-]	Gel [%]	Coágulo [%]
$M_{15}H_8C_2$	132	34,0	99	7,8	121	1,3	3,6	5,2
$M_{10}H_8C_2$	155	32,9	99	7,6	147	1,2	1,0	2,9
$M_{20}H_8C_2$	153	31,7	99	7,6	152	1,0	1,3	7,5
$M_{15}H_6C_2$	255	32,1	96	7,3	204	1,9	0,9	0,8
$M_{15}H_{10}C_2$	163	30,4	95	7,9	150	1,3	0,7	1,0

Las miniemulsiones presentaron bajas  $\gamma$  y sus diámetros medios de gotas no presentaron diferencias significativas cuando en la formulación se modificó la concentración de la resina MF. Sin embargo, se observó un incremento significativo en el  $\bar{d}_d$  de la formulación  $M_{15}H_6C_2$ . La reducción del contenido de HEMA, disminuye la polaridad de las gotas y por lo tanto a igual concentración de emulsificante se obtienen  $\bar{d}_d$  mayores.

Como se observa en la Tabla 5.5, todos los látex presentaron conversiones finales superiores al 95 %, pHs levemente básicos y con predominante nucleación en gotas, con valores de la relación  $N_p/N_d$  final comprendidos entre 1,0 y 1,9. Los contenidos de gel y coágulo, obtenidos al finalizar la síntesis de los látex, fueron moderados (Tabla 5.5), exceptuando el experimento donde se aumentó la resina MF a 20 % wbm, en el cual el coágulo alcanzó 7,5 %. Probablemente, un mayor contenido de resina MF en la fase orgánica produce mayor inestabilidad del látex.

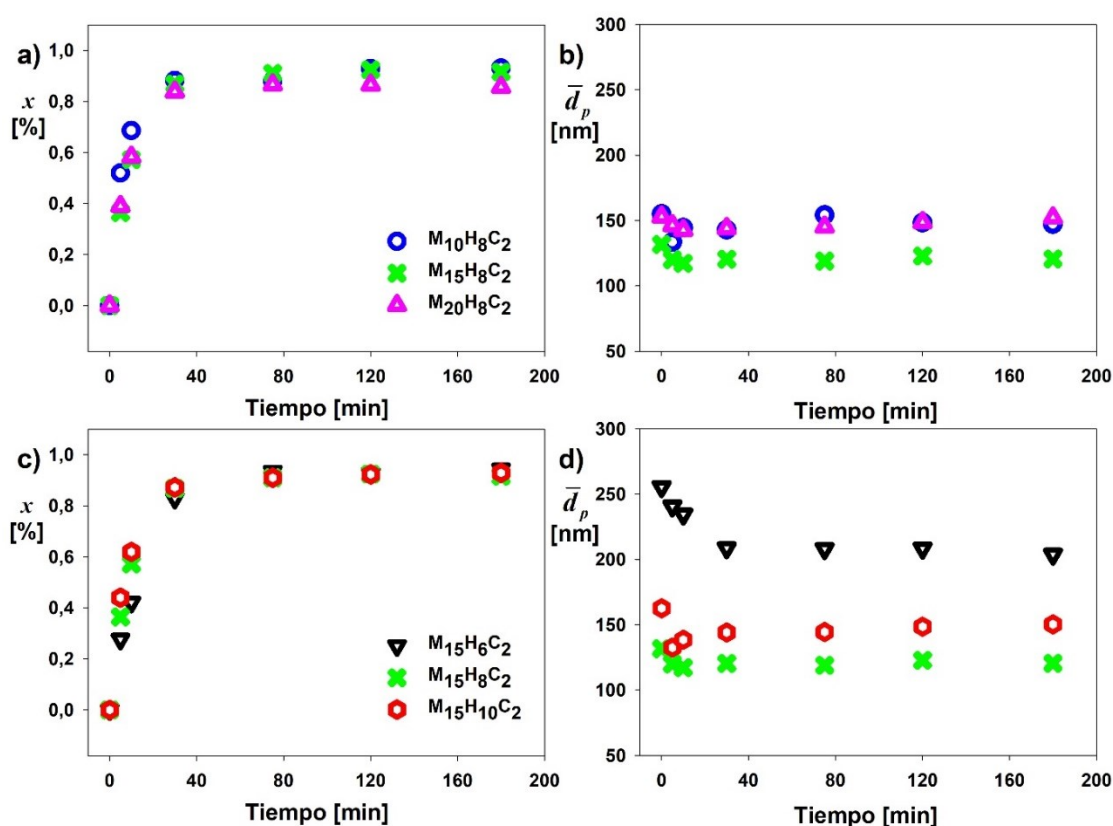


Figura 5.5: Evolución de la conversión de monómeros (a y c) y del diámetro medio de partícula (b y d) para distintas concentraciones: MF (a y b) y HEMA (c y d).

La Figura 5.5 muestra la evolución de la conversión de monómeros y del diámetro medio de partícula, para distintas concentraciones de la resina MF (Figuras 5.5.a y 5.5.b) y del monómero HEMA (Figuras 5.5.c y 5.5.d). Se observó que la variación del contenido de resina MF no afecta significativamente a la cinética de polimerización. En cambio, levemente se

manifiesta una mayor velocidad inicial de polimerización con cada aumento en la concentración del monómero HEMA (Figuras 5.5.c). Se debe considerar que a medida que se incrementa la fracción de HEMA en la formulación, la concentración de este monómero en la fase acuosa también aumenta, debido a su mayor solubilidad en agua en comparación con los monómeros MMA o BA (solubilidades en agua: 81, 1,6 y 0,2 g/100 mL, respectivamente) (Chu y Lin, 2003; Dotson et al., 1995; Kroschwitz et al., 2004). Además, teniendo en cuenta las relaciones de reactividad de los tres monómeros detalladas en la Tabla 5.6 (Greenley, 2003), podría esperarse que los radicales terminados en HEMA sean más propensos a adicionar moléculas de HEMA que de MMA y BA presentes en el sistema (Pedraza y Soucek, 2005), observándose un incremento en la velocidad inicial de polimerización acorde al incremento de la concentración de HEMA.

Tabla 5.6: Relaciones de reactividad para pares de HEMA, MMA y BA (Greenley, 2003).

M1	M2	$r_1$	$r_2$
BA	MMA	0,13	0,92
BA	HEMA	0,09	4,75
MMA	HEMA	0,192	0,81

#### 5.3.3.2. Efecto de la variación de la composición en el peso molecular de los látex

La MWD y sus valores medios ( $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$ ), se muestran en la Figura 5.6 y en la Tabla 5.7. No se observan importantes diferencias en los pesos moleculares medios y en sus distribuciones, por el cambio de la composición de la fase orgánica. Esto se debe a que la cantidad de CTA, que controle la MWD, está referida a la cantidad total de monómero y los cambios del contenido de HEMA son pequeños como para afectar significativamente la cinética de transferencia de cadena al CTA.

El contenido de MF en las muestras se puede fácilmente notar con el crecimiento del hombro a bajos pesos moleculares en la Figura 5.6.

Tabla 5.7: Efecto de la concentración del monómero HEMA y de la resina MF sobre  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  y la polidispersidad.

Muestras	$\bar{M}_n$ [g/mol]	$\bar{M}_w$ [g/mol]	$D_n = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ [-]
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	$2,7 \times 10^3$	$1,5 \times 10^4$	5,6
M <sub>10</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	$2,1 \times 10^3$	$9,9 \times 10^3$	4,7
M <sub>20</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	$2,1 \times 10^3$	$1,2 \times 10^4$	5,7
M <sub>15</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub>	$2,0 \times 10^3$	$6,8 \times 10^3$	3,4
M <sub>15</sub> H <sub>10</sub> C <sub>2</sub>	$2,1 \times 10^3$	$8,0 \times 10^3$	3,8

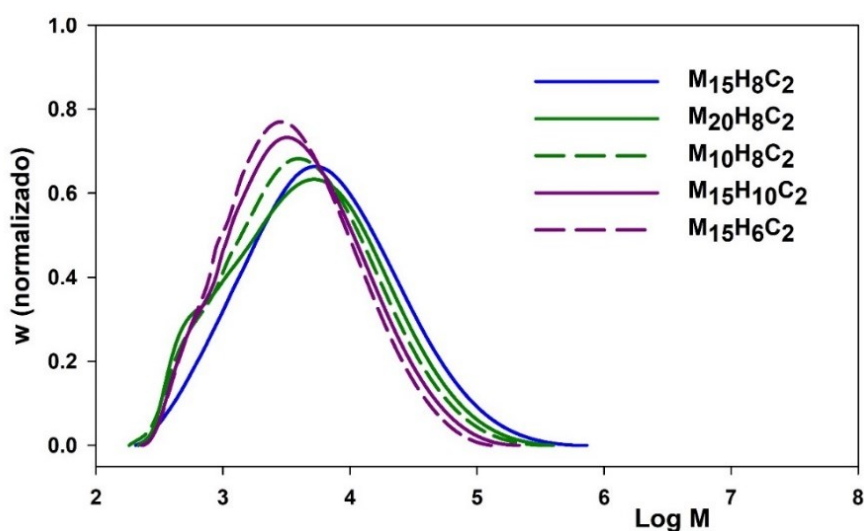


Figura 5.6: Efecto de la concentración de HEMA y MF sobre las distribuciones de pesos moleculares.

### 5.3.4. Propiedades de la película antes y después de su post-tratamiento a alta temperatura y su comparación con una película formulada con resinas comerciales a base solvente

Para la caracterización de las películas, tanto los látex sintetizados como la mezcla de ambas resinas comerciales (M<sub>15</sub>A<sub>85</sub>), se secaron en moldes según el procedimiento descrito en la Sección 2.3.5. En la Tabla 5.8 se detallan los valores de MFFT y las fracciones de material insoluble (FIF). Como ya se había concluido del Capítulo anterior, durante la formación de película, los altos pesos moleculares favorecen el incremento del contenido de gel, provocando valores superiores al 70 % de FIF. Esto podría enmascarar cualquier diferencia en las

propiedades, aportadas por las variaciones de las concentraciones en las distintas formulaciones de los reactivos involucrados en las reacciones de entrecruzamiento (resultando por ejemplo: MFFT similares).

Tabla 5.8: Efecto del contenido de HEMA y MF sobre MFFT y FIF de las películas.

Película	MFFT* [°C]	Película a RT	Película después del curado a 150 °C	
		FIF [%]	1 h - FIF [%]	3 h - FIF [%]
M <sub>15</sub> A <sub>85</sub>		61,2	89,6	
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	< 2,7	2,7	78,6	79,8
M <sub>10</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	< 2,1	6,1	77,3	80,3
M <sub>20</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	< 2,1	5,7	83,3	87,6
M <sub>15</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub>	< 3,5	1,1	75,0	79,8
M <sub>15</sub> H <sub>10</sub> C <sub>2</sub>	< 2,1	5,8	85,1	89,9

\* Temperatura en la que se observa condensación de agua en la placa, como consecuencia por debajo de este valor no se puede apreciar la formación de película.

Cuando el peso molecular del látex es controlado por adición de CTA (tDM) en la formulación, los valores de fracción insoluble (FIF) de película sin curar (Tabla 5.8) son del orden de los geles obtenidos en el látex al finalizar la polimerización (Tabla 5.5). La disminución del peso molecular (y la consecuente reducción de grado de entrecruzamiento) también disminuyó la  $T_g$  del polímero compuesto acrílico-melamina ( $T_g = 10,00$  °C) como se observa en el termograma obtenido por DSC realizado para la formulación M<sub>15</sub>H<sub>8</sub>C<sub>2</sub> (Figura 5.7) en comparación a los valores obtenidos en el Capítulo 4, para látex formulados con St (K.e<sub>2</sub>b<sub>0,2</sub>M.S.H,  $T_g = 29,92$  °C) y sin St (K.e<sub>3</sub>b<sub>0,4</sub>M.H,  $T_g = 19,46$  °C), ambos con altos pesos moleculares. Esto a su vez, conlleva a la disminución de la MFFT en todas las formulaciones, a valores por debajo de la temperatura donde se observa condensación de agua en la placa del equipo utilizado para realizar dicha medición (Tabla 5.8).

El curado a alta temperatura produce un aumento importante de la fracción insoluble alcanzando valores superiores a 75 %. Se destaca que no se observa un importante efecto de la

composición de los compuestos activos sobre los valores de FIF medidos, alcanzándose en todos los casos grados de la fracción insoluble muy similares. Un incremento del tiempo de curado (3 h) aumenta el grado de entrecruzamiento, expresado como FIF, que resultan algo superiores a los obtenidos con 1 h de post-tratamiento. Los valores de FIF alcanzados con 3 h de curado son cercanos a los obtenidos con la mezcla comercial tratada durante 1 h a 150 °C (Tabla 5.8) y muestran que el aumento de alguno de los componentes activos (MF y HEMA) contribuyen al aumento de la fracción insoluble del “film”.

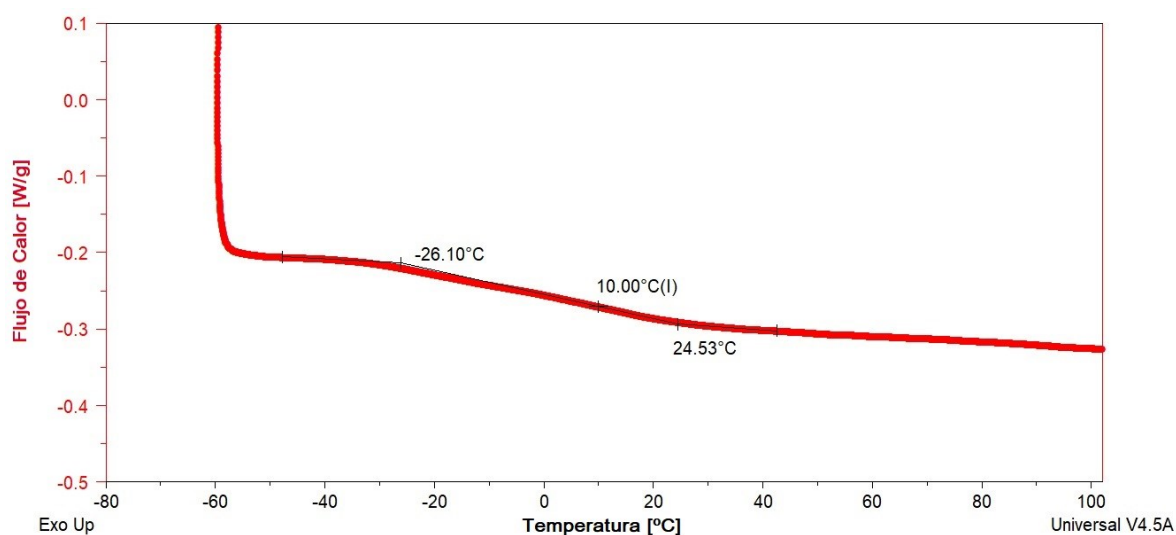


Figura 5.7: Evaluación de la Tg mediante DSC, de la película M<sub>15</sub>H<sub>8</sub>C<sub>2</sub>.

#### 5.3.4.1. Opacidad de películas

Como puede observarse en la Tabla 5.9 y apreciarse en la Figura 5.8, las películas formadas a RT son altamente transparentes, con opacidades comparables a la obtenida para la película M<sub>15</sub>A<sub>85</sub> generada a partir de la mezcla de resinas industriales (0,364 AU nm/mm), lo que indica la ausencia de grandes fases segregadas en el nanocompuesto que pueden favorecer la dispersión de la luz. Posterior al tratamiento térmico se observa una disminución del valor de la opacidad, demostrando una buena distribución y compatibilidad, durante la interdifusión de las cadenas poliméricas y entrecruzamiento de dichas cadenas con la resina MF, en el proceso de curado.



Tabla 5.9: Efecto del contenido de HEMA y MF sobre la opacidad de las películas acrílico/melamina.

Opacidad Película	Película a RT [UA nm/mm]	3 h de curado [UA nm/mm]
M <sub>15</sub> A <sub>85</sub>	0,364±0,109	0,079±0,065*
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	0,266±0,075	0,051±0,029
M <sub>10</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	0,459±0,175	0,092±0,033
M <sub>20</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	0,130±0,060	0,039±0,024
M <sub>15</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub>	0,290±0,052	0,065±0,021
M <sub>15</sub> H <sub>10</sub> C <sub>2</sub>	0,082±0,016	0,077±0,024

\* 1 h de curado a 150 °C.

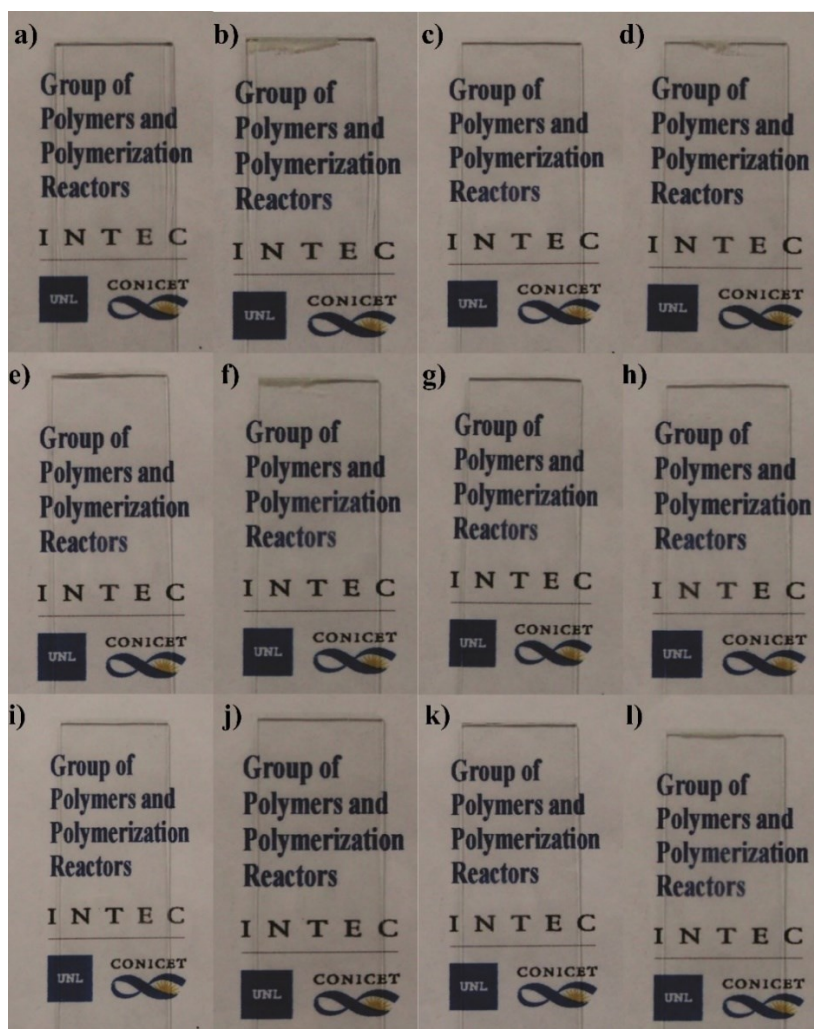


Figura 5.8: Efecto del contenido de HEMA y MF sobre la apariencia de las películas antes (RT) y después (AC) del tratamiento térmico aplicadas sobre vidrio portaobjeto (espesor 15,3±8,9 μm), M<sub>15</sub>A<sub>85</sub> (a\_RT y b\_AC); M<sub>15</sub>H<sub>8</sub>C<sub>2</sub> (c\_RT y d\_AC); M<sub>10</sub>H<sub>8</sub>C<sub>2</sub> (e\_RT y f\_AC); M<sub>20</sub>H<sub>8</sub>C<sub>2</sub> (g\_RT y h\_AC); M<sub>15</sub>H<sub>6</sub>C<sub>2</sub> (i\_RT y j\_AC) y M<sub>15</sub>H<sub>10</sub>C<sub>2</sub> (k\_RT y l\_AC).

### 5.3.4.2. Resistencia al disolvente de las películas

En la Tabla 4.4, del Capítulo anterior, se observó la influencia de los altos pesos moleculares, favoreciendo la resistencia a los solventes, en las películas coalescidas a RT. Cuando el peso molecular se reduce por medio de la adición de CTA, las películas formadas a RT no soportan la inmersión en MEK y se desintegran durante las primeras 12 h en contacto con dicho solvente (designado con X, Tabla 5.10).

Tabla 5.10: Resistencia al disolvente (absorción de agua y MEK) de películas que contienen melamina (base solvente y agua) formadas a RT y después de curado a 150 °C (1 h y 3 h).

Película [%]	Película a RT		1 h de curado		3 h de curado	
	Agua	MEK	Agua	MEK	Agua	MEK
M <sub>15</sub> A <sub>85</sub>	2,0	626,3	2,1	57,7		
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	44,5	X*	31,0	235,5	14,4	84,3
M <sub>10</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	59,5	X	30,9	130,0	18,2	112,3
M <sub>20</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	51,6	X	28,0	110,2	17,5	80,2
M <sub>15</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub>	86,7	X	29,0	160,8	15,8	120,4
M <sub>15</sub> H <sub>10</sub> C <sub>2</sub>	67,0	X	21,5	131,0	17,3	95,9

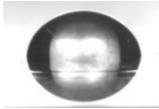
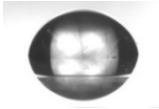










\* X: películas desintegradas durante el ensayo.

El tratamiento térmico, durante 1 h, mejora la resistencia a los disolventes y un posterior incremento del tiempo de exposición a la temperatura de curado (hasta 3 h) incrementa aún más tal resistencia. Aquí se puede apreciar una mayor resistencia al MEK para las películas en cuya formulación se incluye mayor concentración de MF (M<sub>20</sub>H<sub>8</sub>C<sub>2</sub>) y de HEMA (M<sub>15</sub>H<sub>10</sub>C<sub>2</sub>), debido al mayor grado de entrecruzamiento de la matriz polimérica. El tiempo de tratamiento de 3 h en las películas sintetizadas, logra resistencia al MEK más cercanas a la observada para la película a base de solvente tratada 1 h (la cual absorbe aproximadamente 20 % menos de MEK que la formulación con mayor contenido de MF). Para todos los casos, la resistencia al agua mejoró notablemente con el post-tratamiento a alta temperatura. Aún así esta resistencia no es comparable con la película comercial debido a la presencia de emulsificante

en las películas obtenidas por polimerización en miniemulsión, lo que facilita la absorción de agua dentro de la matriz polimérica. Para continuar con este estudio se analizó la hidrofobicidad de las películas mediante el ángulo de contacto de agua.

El aumento del ángulo de contacto del agua está asociado a la hidrofobicidad superficial de la película. En la Tabla 5.11 se puede observar los ángulos de contacto (CA) obtenidos sobre las películas, utilizando gotas de 20  $\mu\text{L}$  de agua. Luego de la etapa de curado, se aprecia un pequeño aumento del CA, debido al entrecruzamiento superficial, que provoca mayor coalescencia entre las partículas de la superficie de la película, y hace más importante la reacción de los grupos -OH del polímero acrílico con los grupos iso-butoxi de la resina MF, disminuyendo la hidrofiliidad de la película y su interacción con el agua.

Tabla 5.11: Efecto del contenido de HEMA y MF sobre el ángulo de contacto de las películas acrílico/melamina, antes y después del tratamiento térmico.

Película	Película a RT		3 h de curado	
	Gota	CA [°]	Gota	CA [°]
M <sub>15</sub> A <sub>85</sub>		80,2±6,1		80,9±9,3*
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>		37,2±5,3		41,0±12,3
M <sub>10</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>		39,9±6,2		40,6±7,4
M <sub>20</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>		40,9±5,0		41,1±7,7
M <sub>15</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub>		49,9±6,9		53,7±7,9
M <sub>15</sub> H <sub>10</sub> C <sub>2</sub>		46,3±5,9		46,9±4,1

\* 1 h de curado a 150 °C.

La mayor hidrofobicidad observada fue para la película comercial a base solvente, cuya diferencia principal con las películas producidas por miniemulsión, es la presencia de emulsificante en estas últimas, que aumenta la afinidad con las moléculas de agua y provoca menores valores de CA. Nótese que la variación de la concentración de los componentes de la formulación no tiene un efecto significativo ni marcado sobre el CA.

#### 5.3.4.3. Propiedades mecánicas de las películas

La Figura 5.9 resume la influencia de la concentración de MF y HEMA sobre las propiedades mecánicas y la Figura 5.10 representa las curvas de esfuerzo ( $\sigma$ )-deformación ( $\epsilon$ ) de las películas formadas a partir de los látex, antes del curado (RT) y después del curado a 150 °C 3 h (AC3), comparadas con la película a base de resinas comerciales (M<sub>15</sub>A<sub>85</sub>) antes de curar (RT) y después de curar a 150 °C 1 h (AC1).

Igualmente que cuando se analizó el efecto del peso molecular (concentración de CTA) sobre las propiedades moleculares, las películas formadas a RT y sin post-tratamiento térmico mantienen bajos valores de UTS y dureza con una elevada capacidad de elongación. Luego del post-tratamiento térmico a 150 °C las películas resultaron con elevados valores de UTS y dureza y una importante reducción de la capacidad de elongación. Se puede observar que el contenido de MF mostró un leve efecto sobre el valor de UTS y sobre la dureza, mientras que produjo una menor elongación de la película (Figuras 5.9.a, 5.9.c y 5.9.e). Para las películas donde la concentración del monómero HEMA fue mayor, se apreció un aumento en la UTS y una disminución de la elongación a la rotura (Figuras 5.9.b y 5.9.d), obteniéndose valores similares de UTS y mayor elongación de rotura que los obtenidos para la película formada por mezcla física de las resinas comerciales (M<sub>15</sub>A<sub>85</sub>). De la comparación entre las películas con mayor proporción de resina MF y monómero HEMA (M<sub>20</sub>H<sub>8</sub>C<sub>2</sub> y M<sub>15</sub>H<sub>10</sub>C<sub>2</sub> respectivamente), se observa que a mayor disponibilidad de grupos -OH aportados por el HEMA, es mayor el

entrecruzamiento logrado en el curado, obteniéndose mayores valores de UTS (Figuras 5.9.a-b) y dureza (Figura 5.9.e-f). Esto también se observa de la comparación de las Figuras 5.10.a y 5.10.b, donde la película con mayor contenido de HEMA ( $M_{15}H_{10}C_2$  (AC3)) presenta un mayor módulo elástico (módulo de Young), el cual es una medida de la rigidez del recubrimiento alcanzada durante el tratamiento térmico de 3 h a 150 °C, resultando similar al presentado por la muestra comercial.

La mayor proporción de MF consume rápidamente los grupos -OH disponibles, y el exceso de grupos reactivos de la MF puede experimentar reacciones de auto-condensación (Sección 1.3.2.1 del Capítulo 1). La reacción de auto-condensación es relativamente lenta y necesita de mayores períodos o mayor temperatura de curado (Wicks Jr et al., 2007; Wilson y Pfohl, 2000), para lograr similares propiedades mecánicas. Se observó que, en todos los casos, el tiempo de tratamiento térmico no fue suficiente para alcanzar valores semejantes de dureza, respecto del obtenido por la película formada mediante las resinas comerciales, luego de una hora a 150 °C (Figura 5.9.e-f).

#### 5.3.4.4. Adhesión y resistencia al bloqueo

En la Tabla 5.12 se detallan los valores obtenidos dentro de las escalas de adhesión y resistencia al bloqueo según las Normas ASTM D3359-17 y ASTM D4946-89. Luego del ensayo de adhesión, todas las películas ya sea antes o después del curado, presentaron una superficie del área del corte cruzado sin efectos de desprendimientos de recubrimiento, por lo que obtuvieron la calificación más alta de adherencia (5B) según la Norma.

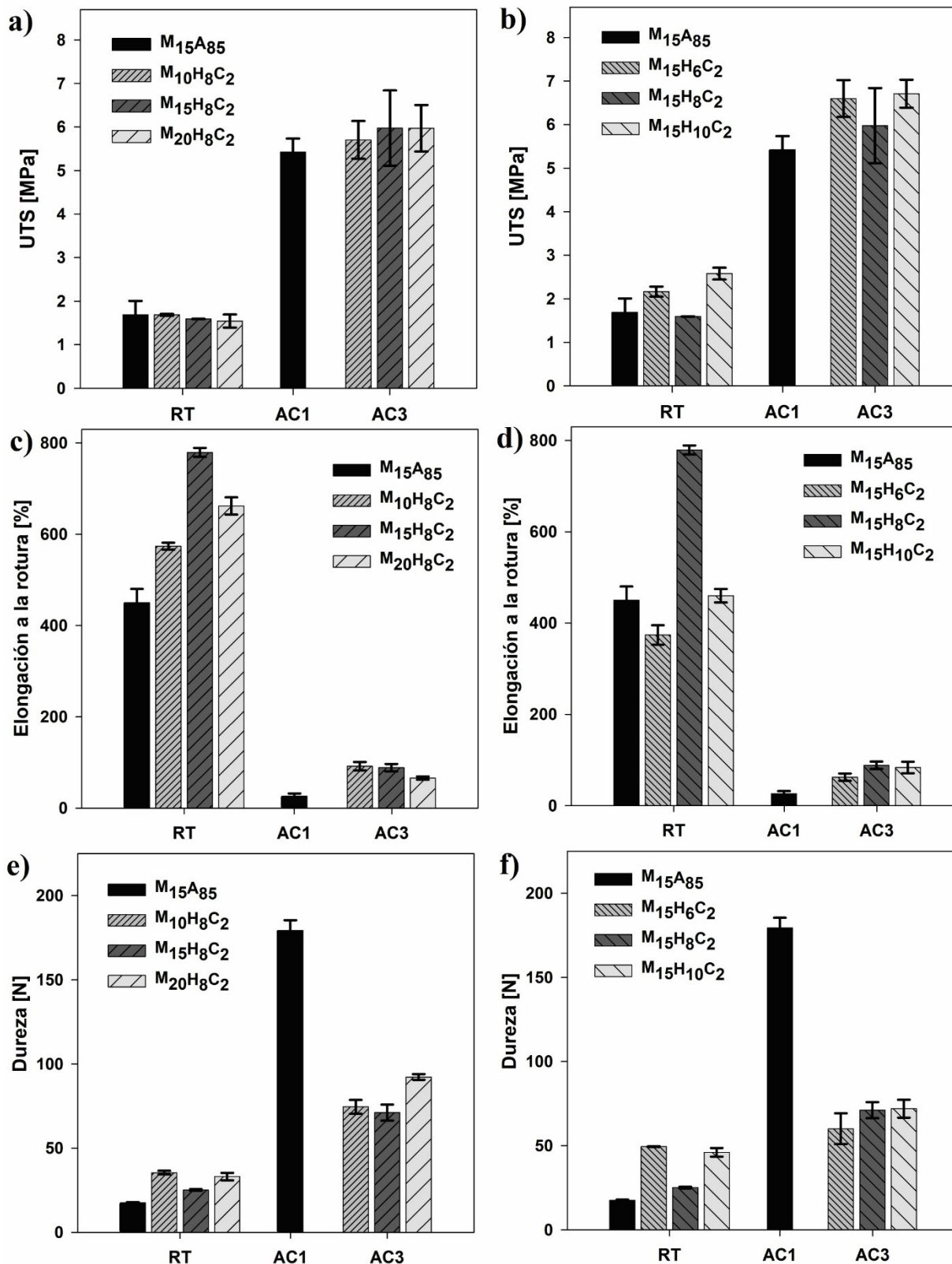


Figura 5.9: Influencia de la concentración de MF (a, c y e) y HEMA (b, d y f) en las propiedades mecánicas de las películas (base solvente y agua), antes del curado (RT) y curadas 1 h (AC1) y 3 h (AC3). UTS (a y b), elongación a la rotura (c y d) y dureza (e y f).

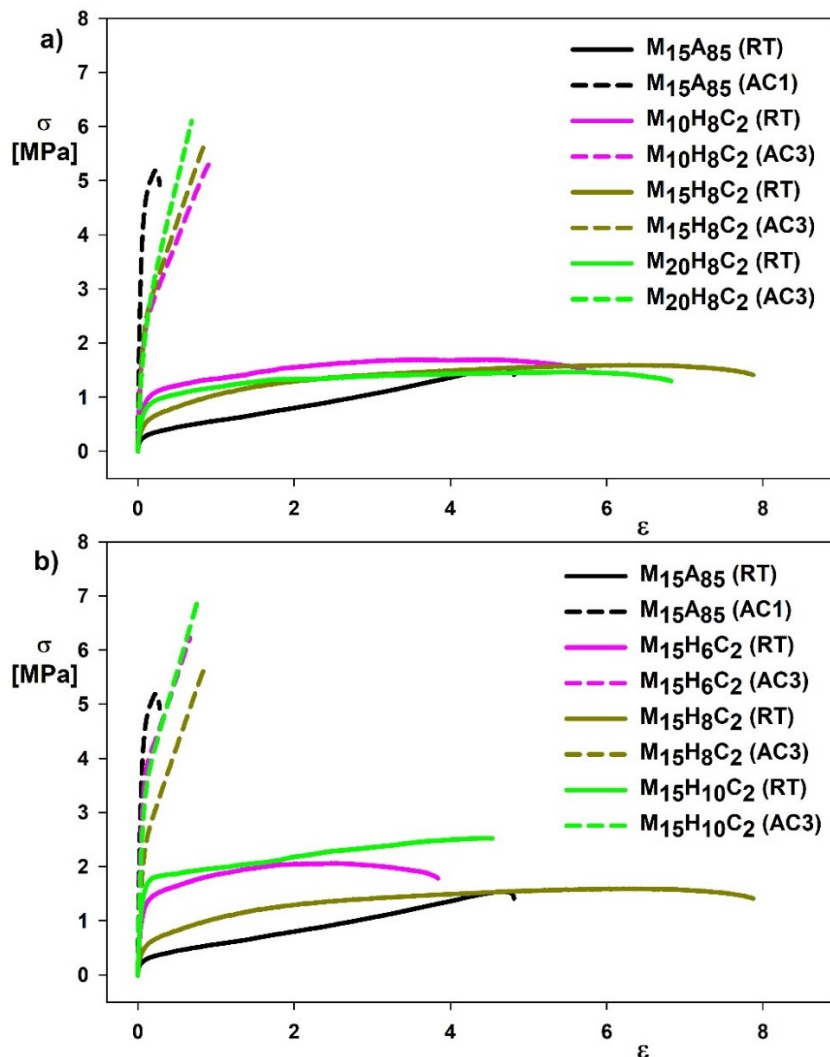


Figura 5.10: Curvas de esfuerzo ( $\sigma$ ) - deformación ( $\epsilon$ ) para muestras de películas coalescentes a RT (en línea continua e indicadas como RT), y después de curar 1 h (AC1) y 3 h (AC3) a 150 °C (en línea de trazo).

Tabla 5.12: Adhesión (Norma ASTM D3359 – 17) y resistencia al bloqueo (Norma ASTM D4946-89) de la película a base solvente y de las películas sintetizadas en base acuosa.

Película	Adhesión[0B – 5B]		Resistencia al bloqueo 30 min a 60 °C [0 – 10]	
	a RT	3 h de curado	a RT	3 h de curado
M <sub>15</sub> A <sub>85</sub>	5B	5B*	3	10*
M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	5B	5B	8	10
M <sub>10</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	5B	5B	8	9
M <sub>20</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	5B	5B	8	10
M <sub>15</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub>	5B	5B	9	10
M <sub>15</sub> H <sub>10</sub> C <sub>2</sub>	5B	5B	8	10

\*1 h de curado a 150 °C.

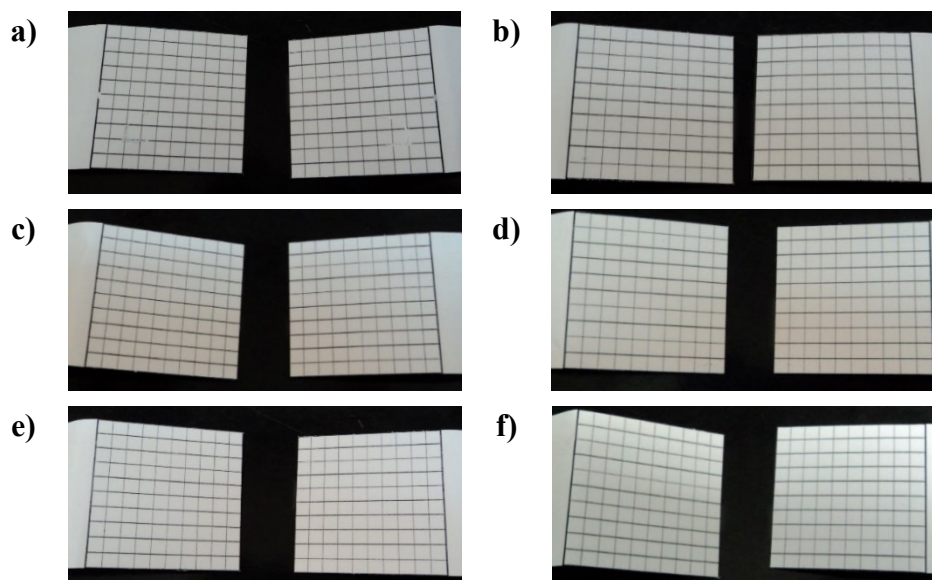


Figura 5.11: Resultados del test de resistencia al bloqueo de las películas coalescentes a RT.  $M_{15}A_{85}$  (a),  $M_{15}H_{8}C_2$  (b),  $M_{10}H_{8}C_2$  (c),  $M_{20}H_{8}C_2$  (d),  $M_{15}H_{6}C_2$  (e), y  $M_{15}H_{10}C_2$  (f).

Del ensayo de resistencia al bloqueo se observó que todas las películas obtenidas a partir de los látex sintetizados por polimerización en miniemulsión presentaron un desempeño “Excelente – Muy bueno” antes del post-tratamiento térmico, de acuerdo a la calificación de la escala de la Norma ASTM D4946-89 entre 9 – 8, con muy pocas trazas de pegosidad. Estas trazas de pegosidad podían notarse solamente en el acabado superficial del recubrimiento, como zonas de pérdida de brillo por bloqueo entre ambas superficies (Figuras 5.11.b-f). Nótese que la película formulada a partir de resinas comerciales ( $M_{15}A_{85}$ ) presentó un desempeño “Pobre” antes de su post-tratamiento térmico, con una calificación de 3 (Tabla 5.12). Puede observarse en la Figura 5.11.a que el bloqueo sufrido a la película  $M_{15}A_{85}$  afectó a la superficie de la misma desprendiendo el grabado (reticulado) en una de las caras ensayadas. Como se detalla en la Figura 5.9, la película  $M_{15}A_{85}$  formada a RT presentó menor dureza que las películas a base agua, posibilitando durante el período de contacto entre las superficies del recubrimiento de ambas caras, una mayor adhesión y a su vez facilitando el bloqueo. Si bien estos efectos no fueron observados luego del curado, debido a que todas las películas (sintetizadas y comercial) presentaron la calificación más alta (10 - 9) de máxima resistencia al bloqueo, con desempeño



entre “Perfecto y Excelente”; esto nos advierte sobre los cuidados necesarios que habrá que prever para evitar el contacto de las superficies durante el período desde la aplicación del recubrimiento hasta su tratamiento térmico.

#### 5.4. CONCLUSIONES

En este Capítulo se investigó el control de la microestructura molecular de la película ramificada mediante la variación del grado de reticulación y del peso molecular del polímero acrílico. En este sentido se estudió el control de la microestructura de los látex sintetizados, mediante el empleo de distintas concentraciones de un agente de transferencia de cadena (tDM) en la formulación, lo que permitió disminuir el peso molecular y la polidispersidad del polímero acrílico. El empleo de 2 % wbm de CTA permitió obtener valores del orden de las resinas comerciales utilizadas como referencia en el desarrollo de la Tesis. El aumento de la concentración de CTA no afectó la estabilidad de las miniemulsiones y los látex sintetizados presentaron valores de  $N_p/N_d$  levemente superiores a la unidad, indicando nucleación por vía micelar u homogénea de una fracción menor de las partículas, formadas posiblemente luego de la desorción hacia la fase acuosa de los radicales, producidos por las reacciones de transferencia al CTA. El control del peso molecular por adición de CTA condujo a disminuir la MFFT, la  $T_g$  y la fracción insoluble de película formada a RT, hasta valores del orden de los geles obtenidos en el látex al finalizar la polimerización. Específicamente, la cantidad de 2 % wbm de CTA utilizada permitió obtener un látex compuesto acrílico-melamina con pesos moleculares y propiedades mecánicas semejantes a una muestra comercial de base solvente, luego de prolongar hasta 3 h el tratamiento térmico a 150 C.

Los estudios del efecto del grado de reticulación sobre las películas, involucró utilizar concentraciones variables de la resina MF y del monómero HEMA en la formulación de la miniemulsión. Si bien no se observaron importantes efectos de las concentraciones de estos

componentes sobre la estabilidad de la miniemulsión, el empleo del menor contenido de HEMA mostró un aumento del  $\bar{d}_a$  y una mayor formación de coágulo durante la polimerización cuando la cantidad de resina MF se incrementó hasta 20 % wbm.

De la comparación de propiedades entre las películas obtenidas a partir de látex sintetizados por polimerización en miniemulsión y una película obtenida por mezcla de resinas acrílica y MF comerciales a base solvente, se puede inferir que la película comercial, formada a RT, presentó mejor resistencia a los solventes, mayor ángulo de contacto, excelente adhesión y resultó calificada como “pobre” en el ensayo de resistencia al bloqueo, debido a su baja dureza, lo que posibilitó una mayor adhesión entre las superficies del recubrimiento durante el período de contacto, facilitando el bloqueo. En contraste las películas formadas a RT a partir de los látex aquí sintetizados, presentaron menor resistencia al agua y ninguna al MEK, y mostraron menor ángulo de contacto; pero en cambio exhibieron excelente adhesión y resistencia al bloqueo. La presencia de emulsificante remanente en las películas genera mayor afinidad al agua, afectando las propiedades finales como recubrimiento, en comparación a la película comercial en base solvente.

Las propiedades de las películas presentan una mejora significativa luego del tratamiento térmico a 150 °C, siendo necesario ampliar el tiempo de tratamiento a 3 h en el caso de las películas obtenidas de los látex sintetizados por polimerización en miniemulsión, para obtener propiedades similares a la de la película comercial tratada durante 1 h. Todas las películas exhibieron baja opacidad, la cual se redujo luego del tratamiento térmico, con valores similares a los de la mezcla de resinas comerciales, demostrando una buena distribución y compatibilidad entre la resina MF y el polímero acrílico.

Por tales motivos, la estrategia planteada en esta Tesis que considera la polimerización en miniemulsión de monómeros acrílicos en presencia de una resina MF, es una alternativa para

la producción industrial de recubrimientos reticulables acrílico-melamina; siendo en base acuosa y más amigables con el medio ambiente que los actuales recubrimientos a base solvente.



## CAPÍTULO 6

### Estudio del Curado de las Películas Acrílico-Melamina

#### 6.1. INTRODUCCION

Para formular resinas acrílicas en revestimientos que requieran un alto desempeño como alto grado de flexibilidad y resistencia al impacto y a solventes, se les incorpora una co-resina (melamina, epoxi, isocianato, etc.), que contribuya a mejorar las propiedades finales del recubrimiento. Las resinas acrílicas pueden sintetizarse con una elevada cantidad de grupos funcionales libres (carboxilo y particularmente hidroxilo) aptos para reaccionar con otros grupos presentes en la co-resina seleccionada, a alta temperatura o a temperatura ambiente. Generalmente las resinas acrílicas se formulan basadas en un terpolímero en el que un monómero aporta dureza, otro imparte flexibilidad y el restante los grupos reactivos que genera el entrecruzamiento, es decir que reaccionan con la co-resina, lo que es necesario para alcanzar las propiedades mecánicas y químicas deseables.

Los revestimientos termoestables basados en la reacción de resinas de melamina-formaldehído con polímeros con funcionalidad hidroxílica se han utilizado durante mucho tiempo en la industria de recubrimientos. Se ha demostrado que la utilización de reticulantes de melamina proporciona a los revestimientos resistencia química mejorada, dureza y excelente resistencia a la intemperie. Las estrategias más comunes para seguir los cambios químicos (reacción de curado) son mediante el uso de espectroscopía y mediciones mecánicas dinámicas que permiten observar los cambios en los módulos y en la  $T_g$  de la película (Winnik et al., 1999).

En general, las resinas melamínicas puras cambian de un estado líquido (fluido procesable) a un estado vítreo reticulado, durante el tratamiento térmico. La  $T_g$  del material

aumenta con la evolución del curado y el aumento de la densidad de reticulación desde la temperatura de transición vítrea de los reactivos iniciales ( $Tg_0$ ), hasta la temperatura de transición vítrea de la resina completamente reticulada ( $Tg_\infty$ ). Dos eventos importantes durante el curado de un polímero termoestable son la gelificación y la vitrificación (solidificación). El punto de gelificación es la transición de las etapas líquido a gomoso. Ocurre a nivel molecular en una conversión química específica, correspondiente a la formación de una red molecular infinita. A nivel macroscópico, la gelificación produce una viscosidad "infinita" y, por lo tanto, representa una limitación del estado fluido procesable. Después del punto de gelificación, el polímero puede ser considerado que se encuentra en estado gomoso (parcialmente reticulado). A medida que se unen más cadenas a la red, aumenta la densidad de reticulación y la  $Tg$  de la resina. La vitrificación ocurre cuando la  $Tg$  de la resina alcanza la temperatura de curado ( $T_{cur}$ ), que corresponde a la transición de caucho a vítreo. La conversión química aún puede continuar ocurriendo un poco más allá de la vitrificación, y la reacción de curado queda controlada por difusión como resultado de la movilidad molecular dramáticamente reducida. Este hecho puede detener la reacción de reticulación a pesar de que el material no está completamente curado (100% de conversión). Por lo tanto, típicamente se obtiene una temperatura final de transición vítrea próxima a  $T_{cur}$  (Hagstrand et al., 1999). El proceso de curado antes descrito se esquematiza en la Figura 6.1.

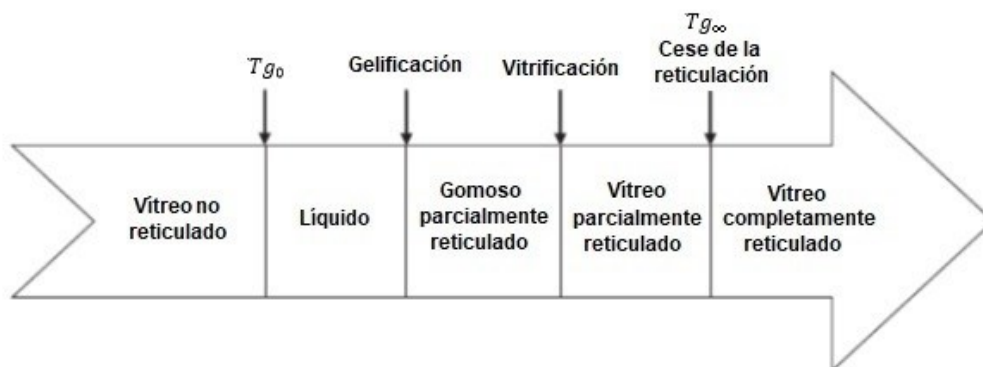


Figura 6.1: Estados y transiciones encontrados durante el curado isotérmico de una resina MF.

Como se describe en la Sección 1.3.2.1, el auto-curado ("self-crosslinking") por acción térmica entre los grupos reactivos de la melamina, produce películas altamente entrecruzadas. Para obtener mejores propiedades en el recubrimiento, el curado se realiza entonces en presencia de polímeros flexibles que tienen grupos hidroxilo y/o carboxilos libres, ya sea por horneado o mediante el empleo de catalizadores ácidos (Huang y Jones, 1996; Natu y Van De Mark, 2015; Santer, 1984). El curado, en consecuencia, involucra el entrecruzamiento entre los grupos reactivos de la resina melamínica ("self-crosslinking") y fundamentalmente entre éstos y los grupos hidroxilos y/o carboxilo aportados de otra co-resina, es decir en nuestro caso, polímero acrílico ("external crosslinking") (Figura 6.2). En este capítulo solamente analizaremos muestras que contengan un polímero acrílico con funcionalidad hidroxílica (aportados por el monómero HEMA), y por ello basaremos el análisis a esta funcionalidad.

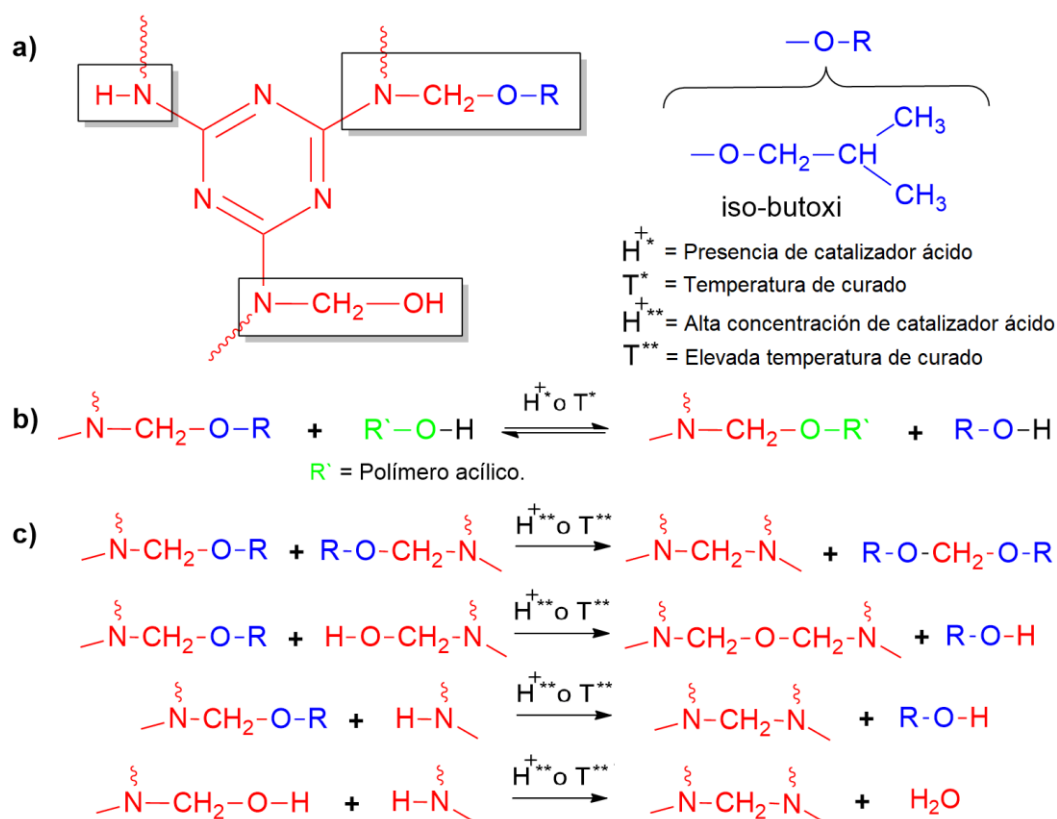


Figura 6.2: Reacciones de entrecruzamiento entre la resina melamínica y el polímero acrílico hidroxilado. Grupos reactivos de la melamina y grupo alcoxi, iso-butoxi (a), reacción de entrecruzamiento con los grupos hidroxilo ("external crosslinking") (b) y reacciones de auto-curado ("self-crosslinking") (c).

En los látex sintetizados en esta Tesis, la ocurrencia de las reacciones de reticulación fue corroborada por espectroscopía infrarroja de transmisión in situ y por RMN (Capítulo 3, Sección 3.3.2). Mediante IR se observó una disminución de la intensidad en la banda de vibración de los grupos hidroxilo (O-H), Conjuntamente con una disminución de los picos de absorción que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos alifáticos -CH<sub>3</sub> y -CH<sub>2</sub> del iso-butoxi de la resina MF. A través de 2D HMBC se pudo observar que los picos cruzados del grupo iso-butoxi de la resina MF se reducen considerablemente (y algunos desaparecen) cuando se compara la película post-tratada térmicamente con la obtenida por coalescencia a temperatura ambiente. Ambos estudios indican la desaparición de los grupos hidroxilo (-OH del HEMA) e iso-butoxi ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O- de la resina MF) como consecuencia de la reacción de reticulación con liberación de iso-butanol como subproducto (Figura 6.2.b).

Cabe destacar que en las películas obtenidas a partir de los látex sintetizados en esta Tesis, está presente un polímero acrílico en presencia de una resina MF (10 a 20 % con respecto al polímero acrílico). Estas películas probablemente tengan transiciones durante el proceso de curado que no necesariamente corresponden a las descritas anteriormente para el auto-curado de una resina MF pura (Figura 6.1). Es por esta razón, que en este Capítulo se avanzó en el estudio detallado del proceso de curado de las películas obtenidas durante esta Tesis. Para ello, se utilizó la correlación entre los termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y los de análisis termogravimétrico (TGA) para asociar las temperaturas y pérdidas de masas al proceso de curado. Además, se efectuó análisis termomecánico dinámico (DMA) de barrido de temperatura, para hallar los parámetros típicos del proceso de curado de los recubrimientos termoestables.



## 6.2. TRABAJO EXPERIMENTAL

Las películas estudiadas en este Capítulo fueron obtenidas por "casting" de látex sintetizados por polimerización en miniemulsión formulados con 50 % de contenido de sólidos, descritas en los Capítulos 4 y 5. Para su identificación, los códigos de las películas contienen: i) el tipo de iniciador empleado en la síntesis, designando al KPS con la letra "K", y al BPO con la letra "B"; ii) las letras "M" y "H" para la resina MF y el monómero HEMA, respectivamente, seguidas del % wbm como sufijo; y iii) las letras "S" y/o "C" cuando en la formulación se utilizó el monómero St y/o el CTA (2 % wbm tert-dodecil mercaptano), respectivamente. Por ejemplo: la película K.M<sub>15</sub>H<sub>8</sub>S se obtuvo a partir de un látex sintetizado con KPS como iniciador, 15 % wbm de resina MF, 8 % wbm de monómero HEMA, en presencia de St y sin CTA.

El análisis de correlación de los termogramas DSC y TGA permite definir intervalos de temperatura donde se observa un pico exotérmico en DSC y pérdida de peso en TGA, correspondientes a la reacción de curado (Merline et al., 2013; Sharmin et al., 2004). Los termogramas DSC se obtuvieron en ciclos de calentamiento/enfriamiento/calentamiento (a velocidad controlada 10 °C/min). El primer calentamiento fue desde -60 °C hasta 110 °C con el propósito de eliminar la historia térmica del material y por último se realiza la medición desde -60 °C hasta 220 °C. El equipo utilizando es un DSC Q2000 de TA Instruments. Los termogramas TGA se obtuvieron a partir de 5 mg de muestra desde temperatura ambiente hasta 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. El equipo utilizando es una termobalanza Q500 de TA Instruments. Para ambos procedimientos se siguieron los pasos descritos en la Sección 2.3.5.3.

Se realizaron análisis de DMA sobre películas de 1 mm de espesor para investigar el comportamiento de las mismas durante el proceso de entrecruzamiento, empleando un equipo

de DMA Q800 de TA Instruments. Las mediciones se llevaron a cabo bajo un perfil de térmico desde temperatura ambiente (RT) hasta 300 °C con una velocidad de calentamiento constante de 5 °C/min en modo “single cantiléver”, a una frecuencia de 1 Hz (Sección 2.3.5.3).

### 6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 6.3.1. Estudio del proceso de curado mediante DSC y TGA

Se utilizó la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para investigar la temperatura de curado (Han y Zhang, 2011) y la termogravimetría (TGA) para asociar las pérdidas de masas relacionadas con la reacción de entrecruzamiento y la degradación de las películas (Merline et al., 2013). En la Tabla 6.1 se resumen los valores obtenidos de las curvas DSC y TGA para las películas con variación en la concentración de la resina MF (20, 15 y 10 % wbm) y del monómero hidroxilado HEMA (10, 8 y 6 % wbm). Además, se incluye una película con un contenido de resina MF de 15 % wbm, HEMA de 8 % wbm y 2 % wbm de CTA. De los análisis de DSC se reportó el valor de la  $T_g$ , el intervalo de temperaturas en el que se observa el pico de curado ( $\Delta T_{cur}$ ), la temperatura del máximo del pico de curado ( $T_{curmax}$ ) y el área del pico exotérmico (energía liberada) dividida por la masa de la muestra, que representa la entalpía de reacción específica asociada a la reacción de curado ( $\Delta H_{cur}$ ). A partir de los termogramas TGA se obtuvieron los porcentajes de pérdidas de masas asociados al curado, que coinciden con el correspondiente pico exotérmico ( $PP_{cur}$ ), observado por DSC, y al proceso de degradación térmica ( $PP_d$ ), conjuntamente con la temperatura de máxima velocidad de descomposición ( $T_{dmax}$ ). En la Figura 6.3 se observa a modo de ejemplo la correlación de los termogramas DSC y TGA de la película K.M<sub>15</sub>H<sub>10</sub>. Se puede observar la zona del pico exotérmico del curado en el termograma de DSC, y su correspondiente disminución de masa en el termograma de TGA como en su derivada (DTGA) en el intervalo de temperaturas ( $\Delta T_{cur}$ ) correspondido entre

130 °C y 210 °C. Además, en el análisis de TGA se puede apreciar la aparición de la degradación térmica a temperaturas superiores a 200 °C.

Tabla 6.1: Resumen de los principales resultados del estudio de curado de las películas acrílico/melamina mediante DSC y TGA.

Exp.	DSC				TGA		
	$T_g$	$\Delta T_{cur}$	$T_{curmax}$	$\Delta H_{cur}$	$PP_{cur}$	$T_{dmax}$	$PP_d$
	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]	[%]	[°C]	[%]
K.M <sub>15</sub> H <sub>8</sub>	19,6	130 - 210	167,9	0,96	2,57	392	71,56
K.M <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	19,2	130 - 205	161,9	0,71	2,15	396	77,75
K.M <sub>20</sub> H <sub>8</sub>	19,1	128 - 207	167,1	2,19	2,12	386	78,62
K.M <sub>15</sub> H <sub>6</sub>	24,8	142 - 196	166,1	0,28	1,37	389	76,88
K.M <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	21,9	130 - 204	164,4	1,30	2,37	393	73,35
K.M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	10,6	140 - 165	150,0	-	-	408	79,79

Los valores de  $T_g$  de las películas, Tabla 6.1, se encuentran alrededor de 20 °C. La incorporación de un CTA en la formulación (K.M<sub>15</sub>H<sub>8</sub>C<sub>2</sub>), ocasiona una reducción de 10 °C en el valor de  $T_g$ , como consecuencia de la importante reducción del peso molecular (Capítulo 5) y al efecto plastificante del CTA no reaccionado. En cuanto a la temperatura inicial del pico exotérmico, se encuentran entre los 128 a 142 °C, con temperaturas máximas de curado para las películas sin CTA de alrededor de 165 °C y 150 °C para la película formulada con CTA. Debido a que en las películas con pesos moleculares más altos la movilidad molecular es menor, es esperable que se requiera temperaturas más altas y tiempos más prolongados para su curado (Chai et al., 2014).

El área del pico exotérmico en DSC representa la energía liberada durante las reacciones de entrecruzamiento ocurridas en el intervalo de temperatura donde se manifiesta dicho pico. Se observa que la menor cantidad de la resina MF en la formulación disminuye la temperatura máxima de curado en la serie de experimentos a concentración constante de HEMA y en

ausencia de CTA. También, como puede observarse en la Tabla 6.1 el valor de energía liberada por unidad de masa de muestra [J/g] se incrementa con la concentración de resina MF, para un mismo contenido de HEMA, y también cuando se aumenta el contenido de HEMA sin modificar la composición de resina MF. Entre los experimentos con mayor aumento de los componentes activos, se observó una mayor liberación de energía (mayor grado de reticulación) para la película con mayor proporción de resina MF (M<sub>20</sub>H<sub>8</sub>) por sobre la de mayor proporción del monómero HEMA (M<sub>15</sub>H<sub>10</sub>) para cada intervalo de temperatura analizado. Esta cantidad de energía está relacionada con las reacciones de curado involucradas en el proceso de curado (Figura 6.2).

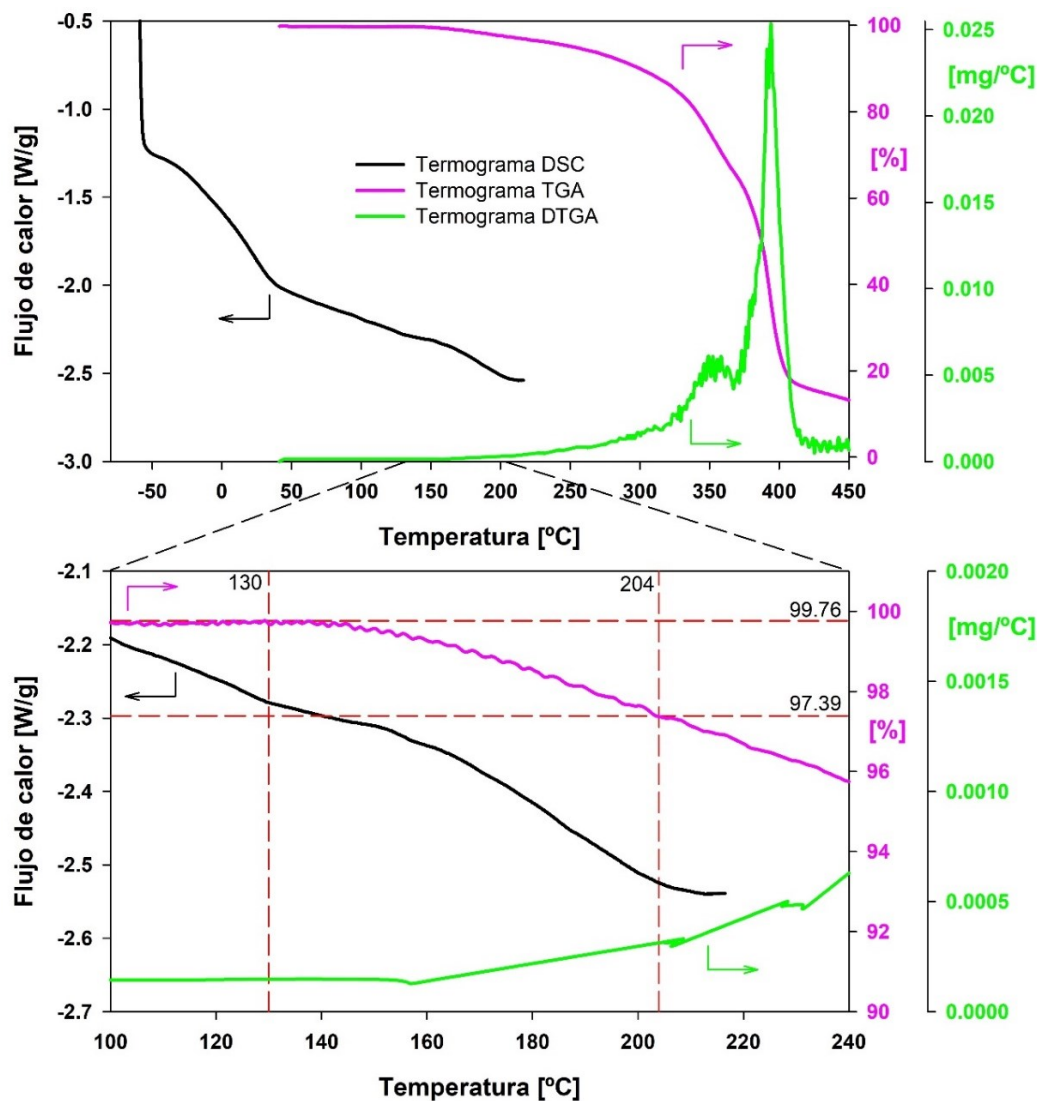


Figura 6.3: Correlación de los termogramas DSC y TGA del látex compuesto acrílico-melamina (K.M<sub>15</sub>H<sub>10</sub>).

Cuando la reacción de entrecruzamiento involucra a los grupos hidroxilo del polímero acrílico y a los grupos iso-butoxi de la resina MF (Figura 6.2.b), el producto de reacción predominante es iso-butanol, mientras que de la auto-condensación de la resina MF se genera agua (Figura 6.2.c). Para todos los casos donde la concentración de HEMA fue igual o mayor a 8 % wbm, la pérdida de peso, en el rango de temperaturas correspondiente al pico exotérmico, superó el 2 %; mientras que para el caso con 6 % wbm de HEMA (K.M<sub>15</sub>H<sub>6</sub>) presentó menor pérdida de masa y menor área del pico exotérmico de curado. La mayor proporción de MF consume rápidamente los grupos -OH disponibles del polímero acrílico, y el exceso de grupos reactivos de la MF puede experimentar reacciones de auto-condensación. Estas últimas reacciones son relativamente lentas y requieren de mayor temperatura de curado (Wicks Jr et al., 2007; Wilson y Pfohl, 2000). En la Figura 6.4 se observa que la película con mayor proporción de resina MF (K.M<sub>20</sub>H<sub>8</sub>) presenta mayor resistencia térmica teniendo lugar su descomposición a mayor temperatura. La degradación sustancial en esta película comenzó aproximadamente a 320 °C, mientras que el resto de las películas presentó el comienzo de la degradación entre 240 y 290 °C. Además, todas las películas mostraron una degradación térmica superior al 70 %.

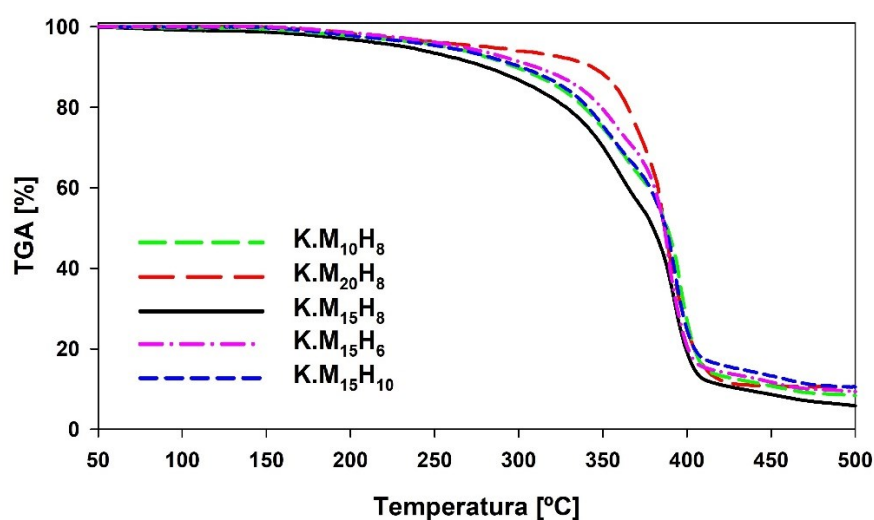


Figura 6.4: Termogramas TGA de las películas obtenidas con distintas concentraciones de resina MF y monómero HEMA.

En la Figura 6.5 se comparan los termogramas TGA de la resina MF, de la película formulada a partir de la mezcla de resinas comerciales ( $M_{15}A_{85}$ ), con 15 % en masa de resina MF (MF1660) y resina acrílica hidroxilada (A1321), conjuntamente con el de la película  $K.M_{15}H_8C_2$ . En este caso tanto la muestra comercial (A1321) como la  $K.M_{15}H_8C_2$  tienen un polímero acrílico con pesos moleculares comparables. Para la resina MF1660 podemos definir cuatro rangos de temperatura donde aparecieron las pérdidas de peso, de 120 a 210, de 210 a 360, de 360 a 430 y de 430 a 600 °C, respectivamente. La primera región de temperatura 120 – 210 °C corresponde a la reacción de curado de la resina MF y la pérdida de peso en este intervalo, 11,79 % se debe a la evaporación de iso-butanol y agua durante el proceso de auto-curado que conduce a la formación de puente éter y puente metileno según la reacción de curado (Figura 6.2.c). Además, Merline et al. (2013) mediante estudios de DSC y IR por transformada de Fourier del curado de una resina MF, reportaron que entre 140 y 160 °C los grupos metilol no alcoholizados de una resina MF pueden reaccionar reversiblemente para liberar formaldehído, como se muestra en la Figura 6.6. Tal como se analizó en el Capítulo 2 (Tabla 2.3), la resina MF1660 empleada presenta 23 % de grupos metilol, pudiendo esta reacción contribuir a la pérdida de masa observada en este rango de temperatura.

La pérdida de peso de 12,25 % que ocurre en el rango de temperatura de 210 - 360 °C corresponde a la eliminación de formaldehído del puente de éter, generando un puente de metileno (Merline et al., 2013). La pérdida de peso de 44,06 % observada en el intervalo de temperatura de 360 - 430 °C se atribuye a la ruptura de los puentes de metileno (Manley y Higgs, 1973). La pérdida de peso por encima de 430 °C se atribuye a la degradación térmica del anillo de triazina, y se supone que la resina de MF se desamina progresivamente para formar cianuro de hidrógeno (HCN) (Devallencourt et al., 1995).

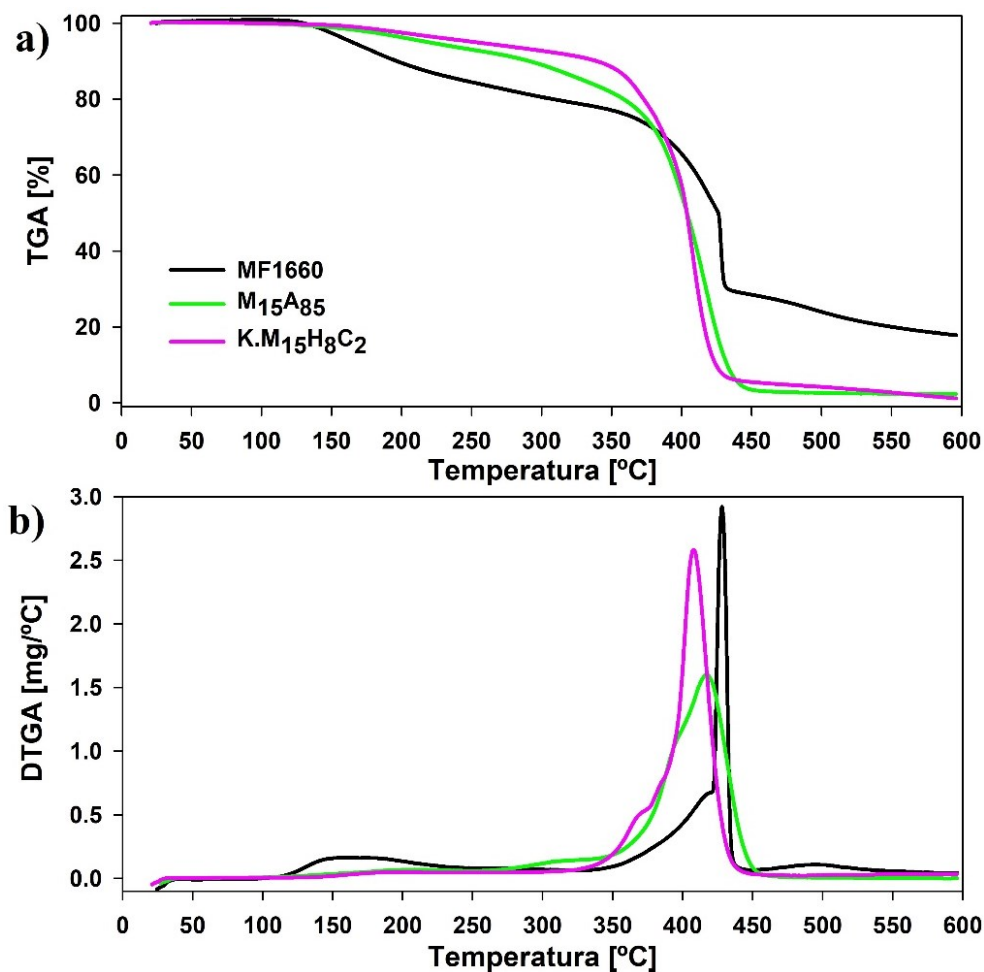


Figura 6.5: Termogramas TGA (a) y DTGA (b) de la resina MF1660 y de las películas obtenidas por formulación de resinas comerciales ( $M_{15}A_{85}$ ) y a partir del látex sintetizado con CTA ( $K.M_{15}H_8C_2$ ).

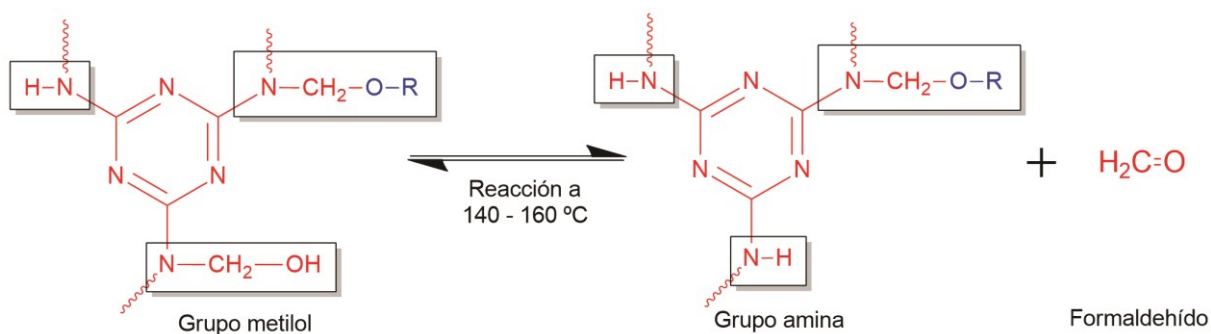


Figura 6.6: Reacción reversible de desmetilación de la melamina, en el rango de temperatura de 140 a 160 °C.

Del análisis de los termogramas de TGA para las películas  $M_{15}A_{85}$  y  $K.M_{15}H_8C_2$ , se encuentra una disminución de la temperatura máxima de degradación, 417 y 408 °C, respectivamente, en comparación a la presentada por la resina MF pura (428 °C). Ambos

termogramas presentaron comportamiento similares, pudiéndose observar una mayor resistencia térmica para la muestra  $K.M_{15}H_8C_2$  en el rango de temperatura ambiente hasta los 400 °C.

### **6.3.2. Estudio del curado mediante análisis termomecánico dinámico (DMA)**

DMA es un método muy sensible para medir la evolución de las propiedades viscoelásticas lineales de un material polimérico durante una transformación, por ejemplo en un proceso de reticulación (Mequanint y Sanderson, 2003). Este análisis utiliza el principio de estímulo-respuesta, es decir, se aplica una deformación oscilante a la muestra y se mide la tensión resultante en un programa de temperatura controlada (Sepe, 1998). En el análisis de DMA se obtienen en la misma medición, la evolución del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdida ( $E''$ ) y de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) la cual se obtiene de la relación  $E''/E'$ . El módulo  $E'$  mide la energía almacenada y representa la respuesta elástica del material, mientras que  $E''$  representa la energía disipada por su comportamiento viscoso.

#### **6.3.2.1. Barrido de temperatura**

Sobre las películas sintetizadas en esta Tesis, se realizaron estudios a una frecuencia de 1 Hz constante y aplicando una rampa de temperatura (5 °C/min) desde temperatura ambiente hasta 250 °C (Figura 6.7). Los ensayos representados en las gráficas correspondientes a las Figuras 6.7.a, 6.7.c y 6.7.e representan el efecto de modificar el contenido de MF, mientras que los ensayos de las Figuras 6.7.b, 6.7.c y 6.7.f la modificación del contenido de grupos hidroxílicos en el polímero acrílico (contenido de HEMA). Además las Figuras 6.7.c y 6.7.d muestran el efecto de la inclusión de St en la formulación.

Se observa que el valor  $E'$  de todas las muestras disminuye al aumentar la temperatura desde 30 °C. Es decir, las películas se encuentran en un estado amorfo no reticulado a



temperatura ambiente ( $E' > E''$ ). A medida que se aumenta la temperatura la película alcanza una condición terminal donde  $E''$  corta a  $E'$  y pasa a tener un comportamiento viscoso. Esta condición ocurre en la mayoría de los casos por encima de los 50 °C. Luego, a medida que la temperatura continúa aumentando,  $E'$  comienza a incrementarse después que se supera los 120 °C aproximadamente. Este aumento de  $E'$  es consecuencia del proceso de curado (reticulación) que convierte al material, desde el estado prácticamente fundido y con un comportamiento predominantemente viscoso, en un sólido estable.

Las películas estudiadas presentan una porción plana del  $E'$  en el intervalo de 100 a 125 °C (Figura 6.7). El aumento en el  $E'$  desde la porción plana de la curva ( $E'_{\min}$ ), hasta el valor máximo ( $E'_{\max}$ ) es resultado del grado de reticulación obtenido. Su diferencia  $\Delta E'$  se puede utilizar como indicativa de la rigidez y del grado de reticulación alcanzado en la película curada (He y Yan, 2005; Kim et al., 2006).

Se puede apreciar que ese aumento de  $E'$  genera un nuevo cruce entre  $E'$  y  $E''$  indicativo del punto de gelación del proceso de curado ( $T_{\text{gel}}$ ), donde el polímero alcanza la formación incipiente de peso molecular infinito. Después del punto de gel, la curva  $\tan \delta$  presenta un leve pico u hombro, mostrando un nuevo valor de temperatura máximo ( $T_{\tan \delta}$ ). Varios autores asocian a este máximo de  $\tan \delta$  como el punto de vitrificación (Sección 1.3.2.2), es decir, la transición del estado gomoso al estado vítreo (He y Riedl, 2003; Kim et al., 1991). Por lo tanto, esta temperatura de transición ( $T_{\tan \delta}$ ) puede usarse para caracterizar la velocidad de curado (Cai et al., 2010), porque describe la temperatura de transición de las propiedades mecánicas de la red durante el proceso de curado de las películas acrílico-melamina.

La movilidad reducida en el material después de la vitrificación retarda la reacción de curado, pero todavía puede tener lugar la reacción a menor velocidad, dando como resultado un aumento adicional y suave del  $E'$ . La Figura 6.7 muestra que en la mayoría de las películas

ensayadas,  $E'$  alcanza una meseta ( $E'_{max}$ ), que se considera como la finalización de la reacción de curado controlada por la difusión de los compuestos a la matriz. La película  $K.M_{15}H_8$  no presentó un valor de  $E'_{max}$  en el intervalo de temperaturas ensayado (Figura 6.7.c). Las demás películas mostraron un descenso de los módulos  $E'$  y  $E''$  a medida que continúa el aumento de temperatura. Esto podría deberse a que la película alcanzaría su temperatura a la que comienza su descomposición, y como consecuencia, la red entrecruzada iría perdiendo su identidad.

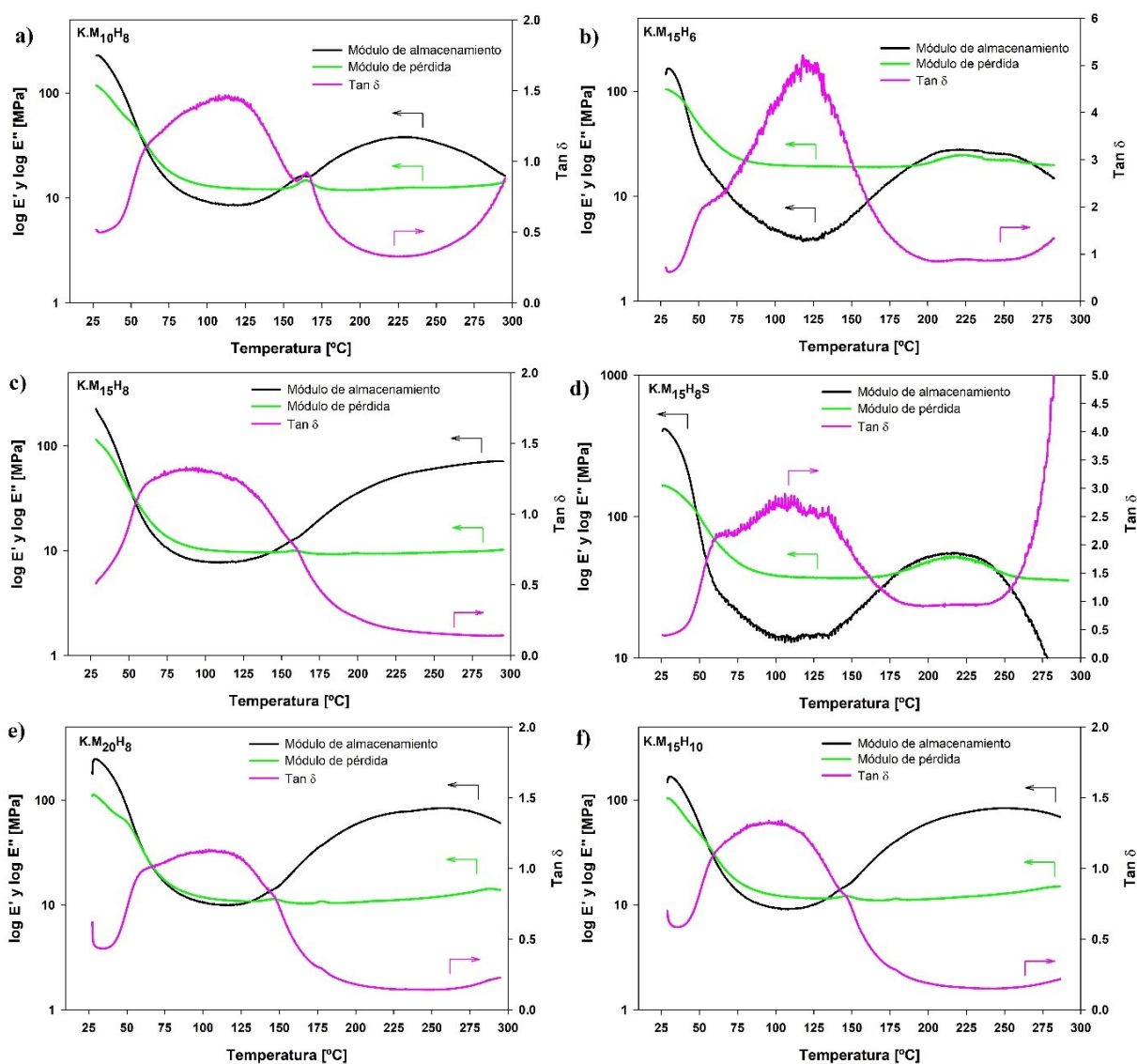


Figura 6.7: Curvas de  $E'$ ,  $E''$  y  $\tan \delta$  en función de la temperatura, para las películas  $K.M_{10}H_8$  (a);  $K.M_{15}H_6$  (b);  $K.M_{15}H_8$  (c);  $K.M_{15}H_8S$  (d);  $K.M_{20}H_8$  (e) y  $K.M_{15}H_{10}$  (f).

La Tabla 6.2 muestra los parámetros obtenidos por DMA de las películas formuladas: i) con concentración variable de resina MF (K.M<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, K.M<sub>15</sub>H<sub>8</sub> y K.M<sub>20</sub>H<sub>8</sub>); ii) con concentración variable del monómero HEMA (K.M<sub>15</sub>H<sub>6</sub>, K.M<sub>15</sub>H<sub>8</sub> y K.M<sub>15</sub>H<sub>10</sub>); y iii) en presencia de St (K.M<sub>15</sub>H<sub>8</sub>S).

Tabla 6.2: Parámetros de DMA determinados en el proceso de curado de películas acrílico-melamina.

Exp.	T <sub>E'<sub>min</sub></sub> [°C]	E' <sub>min</sub> [MPa]	T <sub>gel</sub> [°C]	T <sub>E'<sub>max</sub></sub> [°C]	E' <sub>max</sub> [MPa]	ΔE' [MPa]	T <sub>tan δ</sub> [°C]
K.M <sub>15</sub> H <sub>8</sub>	110	7,7	143	292*	71,7*	64,0*	161
K.M <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	120	8,5	149	230	38,2	29,7	165
K.M <sub>20</sub> H <sub>8</sub>	114	10,0	132	257	84,4	74,4	178
K.M <sub>15</sub> H <sub>6</sub>	118	3,7	189	223	28,0	24,3	223
K.M <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	104	9,1	134	251	84,0	74,9	147
K.M <sub>15</sub> H <sub>8</sub> S	110	13,0	180	216	55,3	42,3	211

\* El proceso de curado no finaliza en el intervalo de temperatura ensayado, reportándose el valor al final del ensayo.

Se observó, que los valores de E'<sub>min</sub> se presentaron a temperaturas (T<sub>E'<sub>min</sub></sub>) entre 104 y 120 °C, coincidiendo con los valores de comienzo del curado observados por DSC y TGA. Dentro de la serie de películas formuladas sin St, los mayores valores de E'<sub>min</sub> se presentaron para las mayores concentraciones de resina MF y del monómero HEMA (K.M<sub>20</sub>H<sub>8</sub> y K.M<sub>15</sub>H<sub>10</sub>, respectivamente), y el menor valor se obtuvo para la película con menor concentración del monómero HEMA (K.M<sub>15</sub>H<sub>6</sub>). Esto podría indicar la presencia de entrecruzamiento temprano a bajas temperaturas durante el proceso de formación de película o la etapa de calentamiento. Ambos procesos están favorecidos por la mayor concentración de los componentes activos en la formulación (resina MF y monómero HEMA).

Tal como se observó con el curado temprano (indicativo del valor de E'<sub>min</sub>), el contenido de los componentes activos (MF y HEMA) tiene una importante influencia sobre el comportamiento de la película durante el proceso completo de curado. Este efecto puede

observarse claramente sobre la temperatura de gelificación ( $T_{gel}$ ) y por el aumento rigidez de la película ( $\Delta E'$  y  $E'_{max}$ ). Puede observarse que  $T_{gel}$  se encuentra alrededor de 150 °C. Mientras que, para las muestras sin St, el promedio aritmético es de 150 °C y solamente en la muestra con 6 % wbm de HEMA la  $T_{gel}$  supera este valor. Además puede observarse que el aumento del contenido de MF como de HEMA adelanta el punto de gelificación a temperaturas más bajas (de 149 °C a 132 °C cuando se aumenta el contenido de la resina MF de 10 a 20 % wbm y de 189 °C a 134 °C cuando se incrementa la concentración de HEMA de 6 a 10 % wbm).

Las películas que presentaron valores  $E'_{max}$  lo hicieron entre las temperaturas ( $T_{E'_{max}}$ ) comprendidas entre los 216 a 257 °C. Tal como se mencionó los valores de  $E'_{max}$  se vieron influenciados por el contenido de resina MF (K.M<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, K.M<sub>15</sub>H<sub>8</sub> y K.M<sub>20</sub>H<sub>8</sub>) y el contenido del monómero HEMA (K.M<sub>15</sub>H<sub>6</sub>, K.M<sub>15</sub>H<sub>8</sub> y K.M<sub>15</sub>H<sub>10</sub>). Con base a estos resultados, el aumento de la rigidez ( $\Delta E'$ ) de las películas aumentó con el contenido de los componentes reactivos, alcanzándose mayor densidad de reticulación. De su comparación se observó similar grado de reticulación ( $\Delta E' \approx 74,65 \pm 0,25$  MPa) para las películas K.M<sub>15</sub>H<sub>10</sub> y K.M<sub>20</sub>H<sub>8</sub>, las cuales poseen en su formulación el mayor contenido de HEMA (10 % wbm) y de resina MF (20 % wbm), respectivamente.

En la Tabla 6.2 se muestra la tendencia de las temperaturas correspondientes a los valores máximos del segundo pico de la curva  $\tan \delta$  ( $T_{\tan \delta}$ ), que permiten caracterizar la velocidad de curado (Cai et al., 2010). Estos resultados muestran que la resina MF reacciona más rápido con el -OH aportado por el HEMA, a medida que éste último se encuentre en mayor disponibilidad. Es por ello que, se obtiene el menor valor de  $T_{\tan \delta}$  (147 °C) para la película con mayor contenido de HEMA (K.M<sub>15</sub>H<sub>10</sub>) e incrementa su valor a medida que la concentración de HEMA disminuye. Cuando el contenido de HEMA fue de 8 % wbm, se observó un aumento de aproximadamente 15 °C en  $T_{\tan \delta}$  en la película con 20 % wbm de resina MF (K.M<sub>20</sub>H<sub>8</sub>) en

comparación a las películas con 10 y 15 % wbm (K.M<sub>10</sub>H<sub>8</sub> y K.M<sub>15</sub>H<sub>8</sub>, respectivamente). El mayor valor de  $T_{\tan \delta}$  (menor velocidad de curado) lo presentó la película con menor contenido de HEMA (K.M<sub>15</sub>H<sub>6</sub>). Esto se debe a la mayor afinidad de la resina MF a reaccionar por condensación con el acrílico hidroxilado (Figura 6.2.b) frente a las reacciones de auto-condensación (Figura 6.2.c), siendo estas últimas más lentas, requiriendo mayores tiempos o mayores temperaturas de curado.

Con respecto a la muestra que contiene St (K.M<sub>15</sub>H<sub>8</sub>S) se observó comportamientos similares a los previamente observados. El valor de temperatura del mínimo de  $E'$  ( $T_{E'_{\min}}$ ) coincide con los observados en las muestras sin St, mientras que si se aprecia una diferencia marcada en  $E'_{\min}$ , indicativo de la mayor rigidez aportada por el St. Es decir, la presencia de St se hace notoria en la etapa del curado temprano con valores de  $E'_{\min}$  superiores con respecto a las películas sin St.

Además la presencia de St parece condicionar la temperatura de gelificación y el grado de curado de la película, desplazando la  $T_{\text{gel}}$  a temperaturas superiores alcanzándose valores de  $\Delta E'$  inferiores a los observados para su homólogo sin St (K.M<sub>15</sub>H<sub>8</sub>). Este resultado puede deberse a que la presencia del St en la cadena acrílica disminuye la movilidad de las cadenas poliméricas, es decir, podría reducir la movilidad de los grupos reactivos intervinientes en la reacción de curado, y de esa manera retrasar el curado y limitar el grado de entrecruzamiento.

#### 6.4. CONCLUSIONES

En los Capítulos previos se analizó el desempeño de las películas obtenidas a partir de los látex acrílico/melamina antes y después del curado a 150 °C. En estos estudios se obtuvo como evidencia del curado a alta temperatura un aumento de la resistencia a solventes y un cambio sustancial en el desempeño mecánico de la película, como así también evidencia del cambio de la estructura química por RMN y IR por transformada de Fourier. Cabe destacar que

las condiciones aplicadas de curado (150 °C durante 30 – 60 min) fueron adoptadas de los estudios reportados para sistemas a base solvente. En este Capítulo se estudió en detalle por diversas técnicas calorimétricas (DSC, TGA y DMA) el proceso de curado, con el propósito de mejorar el conocimiento del mismo en un sistema disperso en agua con capacidad de formación de película y de entrecruzamiento, como el investigado en esta Tesis. En este Capítulo se centró en estudio a los látex con funcionalidad hidroxílica (es decir, donde el monómero funcional es HEMA).

Como se puede observar de los estudios térmicos realizados (DSC, TGA y DMA) en las películas, el curado se hace evidente después de superar los 110 °C para finalizar luego de pasado los 200 °C, aproximadamente. Mediante la correlación de termogramas TGA y DSC fue posible identificar el pico exotérmico característico de la reacción de reticulación, como así también determinar la temperatura máxima de curado y el intervalo de temperatura donde se desarrollan dichas reacciones de entrecruzamiento. Estas observaciones coinciden razonablemente con los aumentos más pronunciados de  $E'$  determinados por DMA (130 – 150 °C). Este aumento en  $E'$  se correlaciona con el endurecimiento de la película por reacciones de entrecruzamiento observadas como un pico exotérmico por DSC. Además, estas reacciones de entrecruzamiento dan origen a la liberación de compuestos volátiles detectados por TGA como pérdida de masa. Es de destacar que estos estudios muestran una marcada correlación con la composición de los componentes reactivos (MF y HEMA).

Se pudo observar por DSC y DMA un aumento de la energía de curado y del grado de rigidez alcanzado, como así también un adelanto de la temperatura a la que ocurre la máxima velocidad de curado, o el punto de gelificación, cuando se incrementa el contenido de MF o de HEMA.

Por último, se remarca que el valor de temperatura (150 °C) empleado en los estudios previos para el curado de las películas coincide razonablemente con la temperatura de la máxima velocidad de curado observada por DSC y con la temperatura de gelificación determinada por DMA. Es por ello, que la temperatura adoptada, la cual fue reportada para sistemas a base solvente, puede también ser utilizada para el curado isotérmico de las películas a base agua.





## CAPÍTULO 7

### Conclusiones Generales y Sugerencias para Trabajos Futuros

Debido a las crecientes preocupaciones de la población y la legislación ambiental a nivel mundial, cada vez más estricta en cuanto a las emisiones de compuestos volátiles, la sustitución de los procesos y productos basados en solventes orgánicos resulta uno de los principales desafíos que enfrenta actualmente tanto la industria, como la ciencia de los polímeros. En el campo de los recubrimientos, se apunta a menores contenidos de solventes y a la sustitución de recubrimientos a base solvente convencionales por recubrimientos en base acuosa de medio y alto contenido de sólidos. Es por ello que las polimerizaciones en medio disperso acuoso (emulsión, miniemulsión y dispersión) ocupan un lugar destacado en la síntesis de materiales poliméricos, resultando su principal ventaja el empleo de agua, que abarata el proceso, reduce la contaminación ambiental y disminuye la toxicidad del producto. En particular, la polimerización en miniemulsión se presenta como una de las principales estrategias de producción que permite combinar positivamente (es decir, sinérgicamente) las propiedades de los materiales involucrados bajo la forma de látex con altos contenidos de sólidos y libre de solventes orgánicos.

En esta Tesis se investigó la obtención de nanopartículas compuestas acrílico/melamina, mediante polimerización en miniemulsión con alto contenido de sólidos (50 %) para su aplicación como recubrimiento reticulable. El empleo de agua como medio de dispersión y vehículo de aplicación, hace a esta propuesta una alternativa más amigable con el medio ambiente que los polímeros reticulables basados en disolventes orgánicos, reduciendo el contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y minimizando su impacto ambiental.

A continuación, se resaltan los resultados más importantes del presente trabajo de Tesis, y se sugieren futuras tareas de investigación.

## 7.1. CONCLUSIONES GENERALES

Un estudio preliminar realizado en el marco de esta Tesis que involucró la mezcla física de una resina melamina-formaldehído (MF) iso-butilada con un látex acrílico, exhibió separación de fases, debido a que esta resina MF presentó poca solubilidad en un látex acrílico acuoso hidroxilado. Por otro lado, los resultados obtenidos en esta Tesis mostraron que es posible preparar miniemulsiones estables de monómeros acrílicos en presencia de una resina MF iso-butilada, con contenidos de sólidos medios (20 %) y altos (50 %), incorporando entre 10 y 20 % (en relación al total de monómeros) de resina MF. Para evitar la inestabilidad en el caso de las miniemulsiones de 50 % de contenido de sólidos cuando se incorporó ácido acrílico, fue necesario reducir su concentración con respecto a la formulación empleada con 20 % de contenido de sólidos.

A lo largo de la Tesis se emplearon dos tipos de iniciadores, KPS que es soluble en agua y BPO que resulta soluble en la fase orgánica de las miniemulsiones. Los resultados de la adopción de estos dos iniciadores en la polimerización de miniemulsiones con 20 % de contenido de sólidos permitieron determinar que la ocurrencia de nucleación en gotas depende principalmente de la concentración del emulsificante. Si la concentración del emulsificante es elevada, la nucleación secundaria fue el principal mecanismo de formación de las partículas, con una importante disminución del  $\bar{d}_p$  a lo largo de la polimerización y un  $N_p/N_d$  final superior a 4,5. Mediante TEM se confirmó la presencia de una gran fracción de partículas acrílicas homogéneas formadas a partir de nucleación secundaria, junto con algunas partículas núcleo-coraza, con una fase interna rica en la resina MF. Cuando la concentración del emulsificante se redujo, la nucleación de las gotas fue predominante, como consecuencia de

que se evitó la presencia de micelas y la disponibilidad de emulsificante. Mientras que las gotas fueron el principal sitio de nucleación cuando se empleó BPO (soluble en fase orgánica) y baja concentración de emulsificante, la contribución a la nucleación secundaria aumentó cuando se utilizó el iniciador KPS. El aumento de la fracción de partículas formadas por nucleación en gotas mejora claramente la proporción de partículas que contienen los dos materiales (acrílico y MF), es decir que tienen la capacidad de reticulación durante el proceso de formación de la película.

La formulación monomérica contiene como especies con funcionalidad reactiva con la resina MF, a los monómeros HEMA (con un grupo hidroxilo) y AA (con un grupo carboxilo). La variación de estos grupos reactivos en la composición acrílica en las miniemulsiones con 20 % de contenido de sólidos mostró una influencia significativa sobre el grado de reticulación y la microestructura de las partículas del nanocompuesto acrílico/melamina y de la película formada a temperatura ambiente y después de ser curada a alta temperatura (150 °C). La presencia de ácido acrílico produjo látex con pHs ácidos moderados, lo que catalizó la reticulación entre la melamina y los grupos funcionales del polímero acrílico a temperatura ambiente. Por lo tanto, estos látex ácidos presentaron contenidos de gel moderados, que podrían promover la formación de películas coalescidas a temperatura ambiente con alto grado de reticulación, mostrando resistencia a disolventes y propiedades mecánicas mejoradas. Estos resultados mostraron la posibilidad de obtener látex reticulables basados en melamina para producir películas coalescidas curadas a temperatura ambiente. Por otra parte, las formulaciones acrílicas que sólo contenían funcionalidad hidroxilo (sin ácido acrílico) produjeron látex con bajos contenidos de gel y películas con bajo grado de reticulación. Tales películas coalescidas tienen la posibilidad de ser curadas en un tratamiento posterior a alta temperatura, observándose que la reticulación mejora la resistencia a los solventes y la resistencia mecánica de las

películas. En todos los casos los látex formaron películas transparentes, demostrando compatibilización de los materiales durante el proceso de coalescencia y formación de película por encima de 12 °C.

Las bajas concentraciones de emulsificante (2 y 3 % wbop) y el aumento de contenido de sólidos hasta 50 %, mejoró notablemente la nucleación en gotas, indistintamente del tipo de iniciador empleado. El aumento del contenido de sólidos conlleva a un aumento de la concentración de gotas ( $N^{\circ}$  de gotas/volumen de miniemulsión) y a mejorar la disponibilidad para adsorber los radicales que provengan de la fase acuosa. De esta manera, el aumento del contenido de sólidos favoreció la nucleación en gotas ( $N_p/N_d$  final comprendido entre 0,7 – 1,3) y aseguró que las partículas presenten una composición equivalente a las de las gotas de la miniemulsión. Las micrografías obtenidas por TEM del látex confirmaron que casi la totalidad de las partículas contienen una fase interna rica en MF con una presencia casi despreciable de partículas acrílicas homogéneas.

La hidrólisis del HEMA y la descomposición homolítica del KPS remanente, contribuyeron a la disminución del pH en los látex con alto contenidos de sólidos durante su almacenamiento. Mediante el aumento de la concentración del buffer en la formulación fue posible evitar que esta reducción en el pH afecte la estabilidad de los látex durante los primeros 200 días de almacenamiento. También fue posible reducir el porcentaje de coágulo generado durante la polimerización, mediante el ajuste de la concentración de emulsificante en la formulación.

El proceso de formación de película y curado a partir de un nanocompuesto acrílico-melamínico disperso en agua resulta complejo, debido a las distintas reacciones de curado que pueden ocurrir entre la resina MF y las funcionalidades del polímero acrílico; y a que involucran la difusión intra e inter partícula de cadenas poliméricas. En este contexto, el

grado de reticulación de las películas acrílico/melamina está principalmente gobernado por el contenido de los monómeros funcionales del polímero acrílico y del agente de reticulación. Además, el peso molecular del polímero acrílico tiene un efecto importante sobre los fenómenos de difusión de las cadenas y sobre la estructura reticulada de la película. En esta Tesis se investigó el control de la microestructura molecular de la película ramificada mediante la variación del grado de reticulación y del peso molecular del polímero acrílico. Para ello, se estudió el control de: i) el peso molecular de los polímeros sintetizados mediante la utilización de un CTA; y ii) el grado de reticulación de la película mediante la modificación de la concentración de los componentes de reticulación, como la resina MF y el monómero HEMA.

La incorporación de un CTA no afectó la estabilidad de las miniemulsiones y los látex sintetizados presentaron valores de  $N_p/N_d$  levemente superiores a la unidad, indicando que una fracción menor de las partículas fueron formadas por otra vía a la nucleación en gotas posiblemente luego de la desorción hacia la fase acuosa de los radicales producidos por las reacciones de transferencia al CTA. El empleo de un agente de transferencia de cadena (tDM) en la formulación posibilitó producir látex con diferentes pesos moleculares. La reducción del peso molecular del polímero acrílico por adición de CTA condujo a disminuir la MFFT, la  $T_g$  y la fracción insoluble de la película formada a temperatura ambiente. Además, la reducción del peso molecular permitió obtener películas con elevado grado de curado a 150 °C, lo cual se hizo evidente por la mayor resistencia a solventes. Esta reducción de los pesos moleculares permitió una mejor difusión de las cadenas en la película, favoreciendo el proceso de curado. Se destaca que a partir del látex sintetizado con la máxima concentración de CTA (2 % wbm) se obtienen películas curadas (a 150 °C por 3 horas) con un desempeño semejante a la formulación producida a partir de resinas comerciales a base solvente de referencia para esta

Tesis. La principal diferencia puede deberse a la presencia de emulsificante en la película formada a partir del látex, que condiciona principalmente su resistencia al agua.

Las películas formuladas a partir de látex sintetizados con concentraciones variables de resina MF y del monómero HEMA, mostraron que el aumento de la disponibilidad de ambos grupos favorece el entrecruzamiento. En este sentido, a mayor entrecruzamiento logrado durante el curado, las películas presentan mejores desempeños mecánicos y de resistencia a solventes.

Si bien las películas curadas a lo largo de la Tesis fueron obtenidas a través del tratamiento a 150 °C, se buscó mejorar el conocimiento del proceso de curado del sistema reticulable disperso en agua mediante diversas técnicas calorimétricas. Sobre la base de los estudios calorimétricos, que involucraron DSC, TGA y DMA, se pudo determinar que el proceso de curado se hace evidente a partir de los 110 °C para finalizar después de superar los 200 °C. De manera coincidente, tanto por DSC como a través de DMA, se logró determinar que la velocidad máxima de curado y el punto de gelificación fueron alrededor de 150 °C. Además, el empleo de estas técnicas calorimétricas arrojó evidencias de la incidencia de los grupos reactivos sobre el proceso de curado. Se determinó que las películas con menor contenido de grupos reactivos (aportados por la resina MF y el monómero HEMA) presentaron temperaturas de gelificación mayores, como consecuencia de la mayor selectividad de la resina MF hacia el entrecruzamiento con los grupos -OH aportados por el HEMA, en contraste con las reacciones de autocurado de la MF, las cuales son más lentas y necesitan de mayores períodos o mayor temperatura de curado.

Finalmente, se destaca que esta Tesis ha permitido la obtención mediante polimerización en miniemulsión de látex acuosos acrílico/melamina con alto contenido de sólidos que hacen al producto (y al proceso) de interés industrial y más amigable con el medio

ambiente que los actuales recubrimientos a base solvente. Estos látex presentan una excelente capacidad de formación de “film”, obteniéndose películas altamente transparentes, y que ofrecen la posibilidad de un posterior curado a alta temperatura para mejorar su desempeño mecánico y de resistencia a solventes. Las películas así obtenidas, presentaron un comportamiento compatible con los de un recubrimiento de alto desempeño, mostrando propiedades comparables a las logradas a partir de una mezcla de resinas comerciales a base solventes. Es por ello, que los resultados de esta Tesis demuestran que la presente propuesta resulta una potencial alternativa a considerar, para la producción industrial de recubrimientos reticulables acrílico-melamina en base acuosa.

## **7.2. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS**

Como trabajos a futuro se plantea el estudio de nuevas estrategias que permitan mejorar las propiedades de los recubrimientos nanocompuestos acrílico/melamina en base agua, posibilitando su aplicación tecnológica e industrial. Las actividades que se sugieren son:

- La polimerización en miniemulsión es una alternativa amigable con el medio ambiente para la producción de recubrimientos reticulables acrílico-melamina en base acuosa, porque la síntesis se realiza en pequeñas partículas y en dispersión acuosa, evitándose el empleo de solventes orgánicos y pudiéndose trabajar a conversiones relativamente altas. Sin embargo, los látex híbridos sintetizados por polimerización en miniemulsión no están libres de VOCs, porque la polimerización raramente procede hasta completarse, quedando inevitablemente una cantidad de monómero sin reaccionar en el material final. Luego de identificar los monómeros remanentes en el látex por Cromatografía Gaseosa (GC), mediante la técnica de “headspace” con evaporación total, se plantea como trabajo futuro investigar la implementación de estrategias para la reducción del contenido de VOCs como i) devolatilización (Salazar et al., 2004 y 2005); y ii) post-polimerización (Minari et al.,

2009b; Ronco, 2015; Salazar et al., 2004). La devolatilización de látex poliméricos es una operación unitaria en la que se remueve el monómero residual y demás VOCs presentes en los látex, usando vapor o un gas inerte bajo condiciones de vacío. La post-polimerización se prefiere usualmente debido a que se puede llevar a cabo en el mismo reactor de polimerización, sin requerir equipamiento adicional; y generalmente consiste en adicionar al final de la polimerización principal más iniciador fresco (preferentemente de tipo redox) para convertir el monómero remanente. Posteriormente, se evaluarán la influencia de estos procesos sobre las propiedades de los látex como recubrimiento curable.

- Una de las principales debilidades de esta propuesta radica en la baja resistencia al agua de las películas obtenidas, aún después del curado. Se infiere que esta alta susceptibilidad al agua se genera por la elevada concentración de emulsificante en la película, la cual es necesaria durante el proceso de miniemulsificación. El emulsificante durante el proceso de formación de película tiende a migrar a la superficie, aumentando enormemente su hidrofiliidad (Faucheu et al., 2009) y desencadenando el proceso de absorción de agua. Una de las estrategias comúnmente empleadas para evitar este procedimiento es el empleo de emulsificantes polimerizables (“surfmers”) (Guyot, 1996; Summers y Eastoe, 2003). Estos emulsificantes tienen la capacidad de estabilizar las gotas y partículas, pero durante el proceso de polimerización pueden ser incorporados covalentemente al polímero de la partícula, evitando de esa manera el proceso de migración. Como continuidad de esta Tesis, se propone investigar el reemplazo del emulsificante empleado por un “surfmer” apropiado que permita reducir la susceptibilidad al agua, es decir, la principal debilidad de esta propuesta frente a la formulación comercial a base solvente empleada como referencia.
- El control de los pesos moleculares del polímero acrílico en esta Tesis se realizó mediante el empleo de tDM. Este agente de transferencia de cadena, si bien es el más empleado a nivel



industrial, es considerado tóxico, dañino para el medio ambiente y afecta negativamente la percepción de las películas debido a que le otorga un olor característico a sulfhídrico si la cantidad remanente es elevada. Es por ello que se propone como trabajo futuro investigar el reemplazo del tDM por iso-octil 3-mercapto propanoato (iOMP), que presenta la ventaja de tener menor olor a sulfhídrico y de ser menos tóxico que los mercaptanos comúnmente utilizados como CTA (Minari et al., 2008; Ronco et al., 2013b). Si bien existe poca información en la literatura sobre el uso del iOMP como CTA, fue utilizado con éxito en el Grupo de trabajo donde se desarrolló esta Tesis para el control de pesos moleculares de PS y PMMA.

- Mejorar el conocimiento del proceso de curado mediante la vinculación de los análisis térmicos y espectroscópicos. Con esta actividad se pretende el seguimiento de los compuestos volátiles generados por la reacción de curado mediante TGA y su análisis por MS e IR, que permitan determinar con mayor precisión la contribución de las reacciones de curado (reacción intermolecular entre la melamina y los grupos funcionales del acrílico frente a las reacciones de autocurado). Además, estos resultados permitirían inferir la influencia que tienen estas reacciones de curado sobre la microestructura entrecruzada de la película y sus propiedades reológicas, a través de la vinculación con los resultados de DMA.
- Estudio de la factibilidad industrial de la propuesta de esta Tesis. Debido a que la miniemulsificación es una de las etapas limitantes para tal fin, se propone evaluar dos técnicas alternativas para obtener la miniemulsión, consistentes en el empleo de: i) un dispersor rotor-estator de altas revoluciones; y ii) un homogeneizador de alta presión, ambos de fácil escalado a nivel industrial. Por otra parte, una de las principales limitaciones para el escalado industrial de los procesos de polimerización con altos contenidos de sólidos, es la demanda para la extracción del calor de reacción, debido a la elevada exotermicidad de las

polimerizaciones. Es por ello, que la mayor parte de las polimerizaciones en dispersión acuosa con altos contenidos de sólidos se llevan a cabo de forma semicontinua, con el objeto de regular la demanda calórica (o de refrigeración) (Minari et al., 2011; Vicente et al., 2001). Con la finalidad de analizar la factibilidad de las estrategias de polimerización que se pretende en esta propuesta, se realizarán estudios en un reactor calorimétrico controlado, con medición en línea de todas las variables del balance de energía en el reactor. Para ello, se empleará un reactor calorimétrico Mettler-Toledo modelo RC1, totalmente automatizado y equipado con un sistema de dosificación, perteneciente al Grupo de Química Fina del INTEC.

- Se espera además realizar estudios de aplicación de los látex incluyendo diferentes agentes de formulación (co-solventes, antiespumantes, humectantes, coalescentes, pigmentos, etc.) y su efecto sobre el desempeño de las películas. Para ello, se espera contar con la colaboración de los laboratorios de desarrollo de productos de INDUR S.A.C.I.F.I.. Además, mediante el empleo combinado de un diseño experimental y con modelos estadísticos especiales para esta aplicación, es posible realizar múltiples formulaciones de los látex, cubriendo un amplio espectro de aditivos y concentraciones, tal que permitan optimizar la composición y desempeño del producto final (Bohorquez et al., 2015; Picchio et al., 2016).

## Lista de referencias

- Aguirreurreta, Z., Dimmer, J. A., Willerich, I., De La Cal, J. C., Leiza, J. R. "Water Whitening Reduction in Waterborne Pressure-Sensitive Adhesives Produced with Polymerizable Surfactants". *Macromolecular Materials and Engineering*, 300(9), 925–936. (2015).
- Alarcia, F., de la Cal, J. C., Asua, J. M. "Continuous production of specialty waterborne adhesives: Tuning the adhesive performance". *Chemical Engineering Journal*, 122(3), 117–126. (2006).
- Alduncin, J. A., Asua, J. M. "Molecular-weight distributions in the miniemulsion polymerization of styrene initiated by oil-soluble initiators". *Polymer*, 35(17), 3758–3765. (1994).
- Amalvy, J. I., Lasquibar, C. A., Arizaga, R., Rabal, H., Trivi, M. "Application of dynamic speckle interferometry to the drying of coatings". *Progress in Organic Coatings*, 42(1–2), 89–99. (2001).
- Ando, K., Kawaguchi, H. "High-performance fluorescent particles prepared via miniemulsion polymerization". *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(2), 619–626. (2005).
- Antonietti, M., Landfester, K. "Polyreactions in miniemulsions". *Progress in Polymer Science*, 27(4), 689–757. (2002).
- Arizaga, R., Grumel, E. E., Cap, N., Trivi, M., Amalvy, J. I., Yepes, B., Ricaurte, G. "Following the drying of spray paints using space and time contrast of dynamic speckle". *JCT Research*, 3(4), 295–299. (2006).
- Asua, J. M. "Miniemulsion polymerization". *Progress in Polymer Science*, 27(7), 1283–1346. (2002).
- Autran, C., De La Cal, J. C., Asua, J. M. "(Mini)emulsion polymerization kinetics using oil-

- soluble initiators". *Macromolecules*, 40(17), 6233–6238. (2007).
- Bas, S., Soucek, M. D. "Comparison of film properties for crosslinked core-shell latexes". *Reactive and Functional Polymers*, 73(2), 291–302. (2013).
- Bashleben, C. P., Shay, G. D., Smith, A. E. "U.S. Patent N<sup>o</sup>. 4,529,767". Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. (1985).
- Bauer, D. R. "Melamine/formaldehyde crosslinkers: characterization, network formation and crosslink degradation". *Progress in Organic Coatings*, 14(3), 193–218. (1986).
- Bechthold, N., Tiarks, F., Willert, M., Landfester, K., Antonietti, M. "Miniemulsion polymerization: applications and new materials". *Macromolecular Symposia*, 151(1), 549–555. (2000).
- Benson, M. T. "Density functional investigation of melamine-formaldehyde cross-linking agents. 1. Partially substituted melamine". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(18), 4147–4155. (2003).
- Blythe, P. J., Morrison, B. R., Mathauer, K. A., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. "Enhanced Droplet Nucleation in Styrene Miniemulsion Polymerization. 1. Effect of Polymer Type in Sodium Lauryl Sulfate/Cetyl Alcohol Miniemulsions". *Macromolecules*, 32(21), 6944–6951. (1999).
- Bohorquez, S. J., van den Berg, P., Akkerman, J., Mestach, D., van Loon, S., Repp, J. "High-throughput paint optimisation by use of a pigment-dispersing polymer". *Surface Coatings International*, 98(2), 85–89. (2015).
- Bonnefond, A., González, E., Asua, J. M., Leiza, J. R., Kiwi, J., Pulgarin, C., Rtimi, S. "New evidence for hybrid acrylic/TiO<sub>2</sub> films inducing bacterial inactivation under low intensity simulated sunlight". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 135, 1–7. (2015).
- Braunshier, C., Hametner, C. "Gel-Phase <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy of Selected Solid Phase

- Systems". *QSAR & Combinatorial Science*, 26(8), 908–918. (2007).
- Breugem, A. J., Bouchama, F., Koper, G. J. M. "Diffusing wave spectroscopy: A novel theological method for drying paint films". *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 88(2), 135–138. (2005).
- Brun, A., Brunel, L., Snabre, P. "Adaptive speckle imaging interferometry (ASII): New technology for advanced drying analysis of coatings". *Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 89(3), 251–254. (2006).
- Brun, A., Dhang, H., Brunel, L. "Film formation of coatings studied by diffusing-wave spectroscopy". *Progress in Organic Coatings*, 61(2–4), 181–191. (2008).
- Bufkin, B. G., Grawe, J. R. "Survey of the Applications, Properties and Technology of Crosslinking Emulsions. 1". *J. Coat. Tech.*, 50(641), 41–55. (1978a).
- Bufkin, B. G., Grawe, J. R. "Survey of the Applications, Properties and Technology of Crosslinking Emulsions. 3". *J. Coat. Tech.*, 50(644), 83–109. (1978b).
- Bufkin, B. G., Grawe, J. R. "Survey of the Applications, Properties and Technology of Crosslinking Emulsions. 5". *J. Coat. Tech.*, 50(647), 65–96. (1978c).
- Bylesjö, M., Cloarec, O., Rantalainen, M. "Normalization and Closure". In *Comprehensive Chemometrics* (pp. 109–127). Elsevier. (2009).
- Cai, X., Riedl, B., Wan, H., Zhang, S. Y., Wang, X. M. "A study on the curing and viscoelastic characteristics of melamine-urea-formaldehyde resin in the presence of aluminium silicate nanoclays. *Composites Part A*". *Applied Science and Manufacturing*, 41(5), 604–611. (2010).
- Chai, Y., Zhao, Y., Yan, N. "Synthesis and characterization of biobased melamine formaldehyde resins from bark extractives". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(28), 11228–11238. (2014).

- Chambon, F., Winter, H. H. "Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry". *Journal of Rheology*, 31(8), 683–697. (1987).
- Chang, D. C. K. "U.S. Patent N°. 4,731,290". Process for improving the appearance of a multilayer finish. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. (1988).
- Chang, D. C. K. "U.S. Patent N°. 4,731,290". Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. (1995).
- Chen, Z., Zhang, Y., Duan, L., Wang, Z., Li, Y., He, P. "Preparation of PSt/SiO<sub>2</sub> nanoparticles with raspberry-like structure via nonionic surfactant miniemulsion polymerization". *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(19), 2117–2129. (2015).
- Chern, C. S., Chen, T. J. "Miniemulsion polymerization of styrene using alkyl methacrylates as the reactive cosurfactant". *Colloid & Polymer Science*, 275(6), 546–554. (1997).
- Chern, C. S., Liou, Y. C. "Kinetics of styrene miniemulsion polymerization stabilized by nonionic surfactant/alkyl methacrylate". *Polymer*, 40(13), 3763–3772. (1999a).
- Chern, C. S., Liou, Y. C. "Styrene miniemulsion polymerization initiated by 2, 2'-azobisisobutyronitrile". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(14), 2537–2550. (1999b).
- Chevalier, Y., Pichot, C., Graillat, C. "Film formation with latex particles". *Colloid and Polymer Science*, 270, 806–821. (1992).
- Chiavarini, M., Fanti, N., Bigatto, R. "Compositive Characterization of Melamine-Formaldehyde Condensates by NMR Spectroscopy". *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 56(1), 15–25. (1976).
- Choi, Y. T., El-Aasser, M. S., Sudol, E. D., Vanderhoff, J. W. "Polymerization of styrene miniemulsions". *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 23(12), 2973–2987. (1985).

- Christensen, G. "Analysis of functional groups in amino resins". *Progress in Organic Coatings*, 8(3), 211–239. (1980).
- Chu, H. H., Lin, C. S. "The Effect of Initiators on the Emulsion Polymerization of 2-hydroxyethyl Methacrylate". *Journal of Polymer Research*, 10(4), 283–287. (2003).
- Clark, N. A., Lunacek, J. H., Benedek, G. B. "A Study of Brownian Motion Using Light Scattering". *Amer.J.Phys*, 38(5), 575–585. (1970).
- Clementi, L. A., Vega, J. R., Gugliotta, L. M. "Particle size distribution of multimodal polymer dispersions by multiangle dynamic light scattering. Solution of the inverse problem on the basis of a genetic algorithm". *Particle and Particle Systems Characterization*, 27(5–6), 146–157. (2010).
- Daniloska, V., Carretero, P., Tomovska, R., Paulis, M., Asua, J. M. "High-performance adhesives resulting from spontaneous formation of nanogels within miniemulsion particles". *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(5), 3559–3567. (2014).
- Delgado, J., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W. "Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. I. Differences between the miniemulsion copolymerization and the emulsion copolymerization processes". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 24(5), 861–874. (1986).
- Deligny, P., Tuck, N. "*Resins for Surface Coatings, Alkyds & Polyesters*". (P. K. Oldring, Ed.) (Vol. 2). John Wiley & Sons. (2000).
- Deplace, F., Carelli, C., Langenfeld, A., Rabjohns, M. A., Foster, A. B., Lovell, P. A., Creton, C. "Controlled sparse and percolating cross-linking in waterborne soft adhesives". *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1(9), 2021–2029. (2009).
- Devallencourt, C., Saiter, J. M., Fafet, A., Ubrich, E. "Topics in Chemical Thermodynamics Thermogravimetry/Fourier transform infrared coupling investigations to

- study the thermal stability of melamine formaldehyde resin". *Thermochimica Acta*, 259(1), 143–151. (1995).
- Dihang, H., Brunel, L. "Film formation analysis by optical methods". *Surface Coatings International*, 92(1), 19–22. (2009).
- Dotson, N. A., Galván, R., Laurence, R. L., Tirrell, M. "Heterogeneous Polymerization" [chapter 7]. In *Polymerization process modeling*. John Wiley & Sons. (1995).
- El-Aasser, M. S., Miller, C. M. "Preparation of Latexes Using Miniemulsions". In *Polymeric Dispersions: Principles and Applications* (pp. 109–126). Dordrecht: Springer Netherlands. (1997).
- Erdem, B., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., El-Aasser, M. S. "Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. I. Dispersion of titanium dioxide particles in organic media using OLOA 370 as stabilizer". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 38(24), 4419–4430. (2000a).
- Erdem, B., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., El-Aasser, M. S. "Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. II. Preparation and characterization of styrene miniemulsion droplets containing TiO<sub>2</sub> particles". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 38(24), 4431–4440. (2000b).
- Erdem, B., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., El-Aasser, M. S. "Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. III. Characterization of encapsulation". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(24), 4441–4450. (2000c).
- Faucheu, J., Chazeau, L., Gauthier, C., Cavallé, J. Y., Goikoetxea, M., Minari, R. J., Asua, J. M. "Latex imaging by environmental STEM: Application to the study of the surfactant outcome in hybrid alkyd/acrylate systems". *Langmuir*, 25(17), 10251–10258. (2009).
- Fitch, R. M., Tsai, C. H. "Particle Formation in Polymer Colloids, III: Prediction of the Number



- of Particles by a Homogeneous Nucleation Theory". In *Polymer Colloids* (pp. 73–102). Boston, MA: Springer US. (1971).
- Fitch, R. M. "The homogeneous nucleation of polymer colloids". *British Polymer Journal*, 5(6), 467–483. (1973).
- Fitch, R. M., Shih, L. "Emulsion polymerization: Kinetics of radical capture by the particles". In *Interface Chemistry* (pp. 1–11). Darmstadt: Steinkopff. (1975).
- Fontenot, K., Schork, F. J. "Sensitivities of Droplet Size and Stability in Monomeric Emulsions". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(2), 373–385. (1993).
- Gerlock, J. L., Bauer, D. R., Briggs, L. M., Hudgens, J. K. "Photostability of acrylic/melamine enamels. Effect of polymer composition and polymerization conditions on photo-initiation rates". *Progress in Organic Coatings*, 15(3), 197–208. (1987).
- Giudice, C. A., Pereyra, A. M. "*Tecnología de Pinturas y Recubrimientos. Componentes, Formulación, Manufactura y Control de Calidad*". (Edutecne, Ed.) (1a ed.). Buenos Aires. (2009).
- Goikoetxea, M., Minari, R. J., Beristain, I., Paulis, M., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Polymerization kinetics and microstructure of waterborne acrylic/alkyd nanocomposites synthesized by miniemulsion". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47(19), 4871–4885. (2009).
- Goikoetxea, M., Minari, R. J., Beristain, I., Paulis, M., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "A new strategy to improve alkyd/acrylic compatibilization in waterborne hybrid dispersions". *Polymer*, 51(23), 5313–5317. (2010).
- Goikoetxea, M., Beristain, I., Minari, R. J., Paulis, M., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Continuous miniemulsification for the industrialization of miniemulsion polymerization". *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 114–119. (2011).

- Goikoetxea, M., Reyes, Y., De Las Heras Alarcón, C. M., Minari, R. J., Beristain, I., Paulis, M., Barandiaran, M. J., Keddie, J. L., Asua, J. M. "Transformation of waterborne hybrid polymer particles into films: Morphology development and modeling". *Polymer*, 53(5), 1098–1108. (2012).
- González, I., Asua, J. M., Leiza, J. R. "The role of methyl methacrylate on branching and gel formation in the emulsion copolymerization of BA/MMA". *Polymer*, 48(9), 2542–2547. (2007).
- Gooch, J. W., Dong, H., Schork, F. J. "Waterborne oil-modified polyurethane coatings via hybrid miniemulsion polymerization". *Journal of Applied Polymer Science*, 76(1), 105–114. (2000).
- Gower, M. D., Shanks, R. A. "The Effect of Chain Transfer Agent Level on Adhesive Performance and Peel Master-Curves for Acrylic Pressure Sensitive Adhesives". *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(16), 2139–2150. (2004).
- Grawe, J. R., Bufkin, B. G. "Survey of the Applications, Properties and Technology of Crosslinking Emulsions. 4". *J. Coat. Tech.*, 50(645), 70–100. (1978a).
- Grawe, J. R., Bufkin, B. G. "Survey of the Applications, Properties and Technology of Crosslinking Emulsions. Pt. 2". *J. Coat. Tech.*, 50(643), 67–83. (1978b).
- Grawe, J. R., Bufkin, B. G. "Survey of the Applications, Properties and Technology of Crosslinking Emulsions". *J. Coat. Technol.*, 51(649), 34–67. (1979).
- Greenley, R. Z. "Free Radical Copolymerization Reactivity Ratios". In *The Wiley Database of Polymer Properties*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. (2003).
- Gugliotta, L. M., Salazar, A., Vega, J. R., Meira, G. R. "Emulsion polymerization of styrene . Use of n -nonyl mercaptan for molecular weight control". *Polymer*, 42(7), 2719–2726. (2001).

- Guo, J., Schork, F. J. "Hybrid miniemulsion polymerization of acrylate/oil and acrylate/fatty acid systems". *Macromolecular Reaction Engineering*, 2(3), 265–276. (2008).
- Guyot, A. "Polymerizable surfactants". *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5(1), 5800–586. (1996).
- Hagstrand, P. O., Klason, C., Svensson, L., Lundmark, S. "Rheokinetic behavior of melamine-formaldehyde resins". *Polymer Engineering and Science*, 39(10), 2019–2029. (1999).
- Hahn Jr, K. G. "U.S. Patent N°. 4,812,491". Thermosetting acrylic latexes. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. (1989).
- Han, R., Zhang, Y. "Studies on Performance of Cured Water-Borne Melamine-Acrylic Emulsion Coatings". *Journal of Adhesion Science and Technology*, 25(8), 883–892. (2011).
- Harkins, W. D. "A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization 1". *Journal of the American Chemical Society*, 69(6), 1428–1444. (1947).
- He, G., Riedl, B. "Phenol-urea-formaldehyde cocondensed resol resins: Their synthesis, curing kinetics, and network properties". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 41(16), 1929–1938. (2003).
- He, G., Yan, N. "Effect of wood species and molecular weight of phenolic resins on curing behavior and bonding development". *Holzforschung*, 59(6), 635–640. (2005).
- Hecht, L. L., Wagner, C., Özcan, Ö., Eisenbart, F., Köhler, K., Landfester, K., Schuchmann, H. P. "Influence of the surfactant concentration on miniemulsion polymerization for the preparation of hybrid nanoparticles". *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213(20), 2165–2173. (2012).
- Higuchi, W. I., Misra, J. "Physical degradation of emulsions via the molecular diffusion route

- and the possible prevention thereof". *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 51(5), 459–466. (1962).
- Hoffmann, D., Landfester, K., Antonietti, M. "Encapsulation of magnetite in polymer particles via the miniemulsion polymerization process". *Magneto hydrodynamics*, 37(58), 217–221. (2001).
- Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baro, A. M. "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology". *Review of Scientific Instruments*, 78(1), 013705. (2007).
- Huang, H., Zhang, H., Li, J., Cheng, S., Hu, F., Tan, B. "Miniemulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate initiated by redox system at lower temperature-preparation and polymerization of miniemulsion". *Journal of Applied Polymer Science*, 68(12), 2029–2039. (1998).
- Huang, Y., Jones, F. N. "Synthesis of crosslinkable acrylic latexes by emulsion polymerization in the presence of etherified melamine-formaldehyde (MF) resins". *Progress in Organic Coatings*, 28(2), 133–141. (1996).
- Irissin-Mangata, J., Bauduin, G., Boutevin, B., Gontard, N. "New plasticizers for wheat gluten films". *European Polymer Journal*, 37(8), 1533–1541. (2001).
- Jasinski, F., Lobry, E., Chemtob, A., Croutxe-Barghorn, C., Vidal, L., Josien, L., Brendlé, J., Criqui, A. "Stripping the latex: the challenge of miniemulsion polymerization without initiator, costabilizer and surfactant". *Colloid and Polymer Science*, 292(12), 3095–3102. (2014).
- Jeong, P., Dimonie, V. L., Daniels, E. S., El-Aasser, M. S. "Direct Miniemulsification of Kraton Rubber / Styrene Solution . I . Effect of Manton – Gaulin Homogenizer , Sonifier , and Membrane Filtration". *Journal of Applied Polymer Science*, 89(2), 451–464. (2003).

- Joanicot, M., Wong, K., Richard, J., Maquet, J., Cabane, B. "Ripening of cellular latex films". *Macromolecules*, 26, 3168–3175. (1993).
- Jones, F. N., Chu, G., Samaraweera, U. "Recent studies of self-condensation and co-condensation of melamine-formaldehyde resins; cure at low temperatures". *Progress in Organic Coatings*, 24(1–4), 189–208. (1994).
- Kazantsev, O. A., Shirshin, K. V., Sivokhin, A. P., Tel'nov, S. V., Zhiganov, I. V., Kuznetsov, A. E., Mironycheva, Y. L. "Hydrolysis of 2-Hydroxyethyl Methacrylate in Concentrated Aqueous Solutions". *Russian Journal of Applied Chemistry*, 76(8), 1296–1298. (2003).
- Keddie, J. L. "Film formation of latex". *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 21(3), 101–170. (1997).
- Keddie, J. L., Routh, A. F. "*Fundamentals of latex film formation : processes and properties*". Springer Science & Business Media. (2010).
- Kim, M. G., Nieh, W. L. S., Meacham, R. M. "Study on the Curing of Phenol-Formaldehyde Resol Resins by Dynamic Mechanical Analysis". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30(4), 798–803. (1991).
- Kim, S., Kim, H. J. "Curing behavior and viscoelastic properties of pine and wattle tannin-based adhesives studied by dynamic mechanical thermal analysis and FT-IR-ATR spectroscopy". *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17(10), 1369–1383. (2003).
- Kim, S., Kim, H. J. " Thermal stability and viscoelastic properties of MF/PVAc hybrid resins on the adhesion for engineered flooring in under heating system; ONDOL". *Thermochimica Acta*, 444(2), 134–140. (2006).
- Kim, S., Kim, H. J., Kim, H. S., Lee, H. H. "Effect of bio-scavengers on the curing behavior and bonding properties of melamine-formaldehyde resins". *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(9), 1027–1034. (2006).

- Kirsch, S., Stubbs, J., Leuninger, J., Pfau, A., Sundberg, D. "Control of particle morphology and film structures of carboxylated poly(n-butylacrylate)/poly(methyl methacrylate) composite latex particles". *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4), 2610–2623. (2004).
- Kitzmilller, E. L., Miller, C. M., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. "Miniemulsion Polymerization: An Approach to Control Copolymer Composition". *In Macromolecular Symposia*, 92(1), 157–168. (1995).
- Kolthoff, I. M., Miller, I. K. "The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium 1". *Journal of the American Chemical Society*, 73(7), 3055–3059. (1951).
- Koppel, D. E. "Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants". *The Journal of Chemical Physics*, 57(11), 4814–4820. (1972).
- Krishnan, S., Klein, A., El-Aasser, M. S., Sudol, E. D. "Influence of Chain Transfer Agent on the Cross-Linking of Poly ( n -butyl methacrylate- co - N -methylol acrylamide ) Latex Particles and Films". *Macromolecules*, 36(10), 3511–3518. (2003).
- Kroschwitz, J. I., Seidel, A., Kirk, R. E., Othmer, D. F. "*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*". (Vol. 1). Wiley-Interscience. (2004).
- Landfester, K., Bechthold, N., Tiarks, F., Antonietti, M. "Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions". *Macromolecules*, 32(16), 5222–5228. (1999).
- Landfester, K., Ramírez, L. P. "Encapsulated magnetite particles for biomedical application". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(15), S1345–S1361. (2003).
- Landfester, K., Eisenblätter, J., Rothe, R. "Preparation of polymerizable miniemulsions by ultrasonication". *Journal of Coatings Technology and Research*, 1(1), 65–68. (2004).
- Landfester, K. "Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid

- nanoparticles". *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(25), 4488–4508. (2009).
- Lee, D. I. "Nanostructured Latexes Made by a Sequential Multistage Emulsion Polymerization". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44(9), 2826–2836. (2006).
- Leiza, J. R., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. "Preparation of High Solids Content Poly ( n-butyl acrylate ) Latexes Through Miniemulsion Polymerization". *Journal of Applied Polymer Science*, 64(9), 1797–1809. (1997).
- Li, M., Daniels, E. S., Dimonie, V. L., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. "Preparation of polyurethane/acrylic hybrid nanoparticles via a miniemulsion polymerization process". *Macromolecules*, 38(10), 4183–4192. (2005).
- Lichti, G., Gilbert, R. G., Napper, D. H. "The mechanisms of latex particle formation and growth in the emulsion polymerization of styrene using the surfactant sodium dodecyl sulfate. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 21(1), 269–291. (1983).
- Lim, M. S., Chen, H. "Miniemulsion Polymerization of Styrene With a Block copolymer surfactant". *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38(10), 1818–1827. (2000).
- Liu, X., Fan, X., Tang, M., Nie, Y. "Synthesis and Characterization of Core-Shell Acrylate Based Latex and Study of Its Reactive Blends". *International Journal of Molecular Sciences*, 9(3), 342–354. (2008).
- Lombardi, R., Gasper, J. "Acrylic polymers". In *Coatings and technology handbook* (pp. 391–402). (2001).
- López, A., Chemtob, A., Milton, J. L., Manea, M., Paulis, M., Barandiaran, M. J., Theisinger, S., Landfester, K., Hergeth, W. D., Udagama, R., McKenna, T. F. L., Simal, F., Asua, J. M. "Miniemulsification of monomer-resin hybrid systems". *Industrial and Engineering*

*Chemistry Research*, 47(16), 6289–6297. (2008).

Lopez, A., Degrandi-Contraires, E., Canetta, E., Creton, C., Keddie, J. L., Asua, J. M.

"Waterborne Polyurethane - Acrylic Hybrid Nanoparticles by Miniemulsion Polymerization: Applications in Pressure-Sensitive Adhesives". *Langmuir*, 27(7), 3878–3888. (2011).

Lopez, A., Reyes, Y., Degrandi-Contraires, E., Canetta, E., Creton, C., Keddie, J. L., Asua, J.

M. "Simultaneous free-radical and addition miniemulsion polymerization: Effect of the chain transfer agent on the microstructure of polyurethane-acrylic pressure-sensitive adhesives". *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(1), 53–66. (2013).

Ludwig, I., Schabel, W., Ferlin, P., Castaing, J. C., Kind, M. "Drying, film formation and open

time of aqueous polymer dispersions". *European Physical Journal: Special Topics*, 166(1), 39–43. (2009).

Machotova, J., Podzimek, S., Kvasnicka, P., Zgoni, H., Snuparek, J., Cerny, M. "Effect of molar

mass on film-forming properties of self-crosslinking latexes based on structured acrylic microgels". *Progress in Organic Coatings*, 92, 23–28. (2016).

Machotova, J., Zgoni, H., Podzimek, S., Svoboda, R., Palarcik, J., Snuparek, J. "Property study

of structured self-crosslinking acrylic latex binder: Effect of molar mass and particle design". *Progress in Organic Coatings*, 111, 258–266. (2017).

Magami, S. M., Guthrie, J. T. "Amino resin cross-linked can coatings". *Surface Coating*

*International*, 95(2), 64–73. (2016).

Manley, T. R., Higgs, D. A. "Thermal stability of melamine formaldehyde resins". *Journal of*

*Polymer Science: Polymer Symposia*, 42(3), 1377–1382. (1973).

Maret, G. "Diffusing-wave spectroscopy". *Current Opinion in Colloid & Interface Science*,

2(3), 251–257. (1997).



- Martínez, J. M. M. "*Conceptos básicos de adhesión y de uniones adhesivas*". (U. de Alicante, Ed.). (2000).
- Masa, J. A., Forcada, J., Asua, J. M. "A Comparison between Miniemulsion and Conventional Emulsion Terpolymerization of Styrene, 2-Ethylhexyl Acrylate and Methacrylic Acid". *Polymer*, 48(2), 205–213. (1993).
- Mequanint, K., Sanderson, R. "Nano-structure phosphorus-containing polyurethane dispersions : synthesis and crosslinking with melamine formaldehyde resin", *Polymer*, 44, 2631–2639. (2003).
- Merline, D. J., Vukusic, S., Abdala, A. A. "Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism". *Polymer Journal*, 45(4), 413–419. (2013).
- Meyer, T., Keurentjes, J. "*Handbook of Polymer Reaction Engineering*". (J. K. T. Meyer, Ed.). Wiley-VCH. (2005).
- Miller, C. M., Venkatesan, J., Silebi, C. A., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. "Characterization of Miniemulsion Droplet Size and Stability Using Capillary Hydrodynamic Fractionation". *Journal of Colloid and Interface Science*, 162(1), 11–18. (1994).
- Miller, C. M., Sudol, E. D., Silebi, C. A., El-Aasser, M. S. "Miniemulsion polymerization of styrene: Evolution of the particle size distribution". *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 33(8), 1391–1408. (1995).
- Minari, R. J., Gugliotta, L. M., Vega, J. R., Meira, G. R. "Continuous emulsion styrene-butadiene rubber (SBR) process: Computer simulation study for increasing production and for reducing transients between steady states". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(1), 245–257. (2006).
- Minari, R. J., Vega, J. R., González-Sierra, M., Meira, G. R., Gugliotta, L. M. "Emulsion polymerization of styrene with Iso-octyl-3-mercaptopropionate as chain transfer agent".

- Journal of Applied Polymer Science*, 109(6), 3944–3952. (2008).
- Minari, R. J., Goikoetxea, M., Beristain, I., Paulis, M., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Molecular Characterization of Alkyd/Acrylic Latexes Prepared by Miniemulsion Polymerization". *Journal of Applied Polymer Science*, 114(5), 3143–3151. (2009a).
- Minari, R. J., Goikoetxea, M., Beristain, I., Paulis, M., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Post-polymerization of waterborne alkyd/acrylics. Effect on polymer architecture and particle morphology". *Polymer*, 50(25), 5892–5900. (2009b).
- Minari, R. J., Caceres, G., Mandelli, P., Yossen, M. M., Gonzalez-Sierra, M., Vega, J. R., Gugliotta, L. M. "Semibatch Aqueous-Solution Polymerization of Acrylic Acid: Simultaneous Control of Molar Masses and Reaction Temperature". *Macromolecular Reaction Engineering*, 5(5–6), 223–231. (2011).
- Mistry, J. K., Natu, A. M., Van De Mark, M. R. "Synthesis and application of acrylic colloidal unimolecular polymers as a melamine thermoset system". *Journal of Applied Polymer Science*, 131(20), 1–12. (2014).
- Nakamichi, T. "Curing behavior and physical properties of cured films in high solids coatings based on hexamethoxymethyl-melamine". *Progress in Organic Coatings*, 14(1), 23–43. (1986).
- Natu, A. M., Van De Mark, M. R. "Synthesis and characterization of an acid catalyst for acrylic-melamine resin systems based on colloidal unimolecular polymer (CUP) particles of MMA-AMPS". *Progress in Organic Coatings*, 81, 35–46. (2015).
- Noller, B., Schwalm, R., RÖSCH, C., Breiner, T., Stumbe, J. F., Haaf, C. "ES 2 466 821 T3". Oficina Española de Patentes y Marcas. (2011).
- Paul, D. R., Robeson, L. M. "Polymer nanotechnology: Nanocomposites". *Polymer*, 49(15), 3187–3204. (2008).

- Pedraza, E. P., Soucek, M. D. "Effect of functional monomer on the stability and film properties of thermosetting core-shell latexes". *Polymer*, 46(24), 11174–11185. (2005).
- Picchio, M. L., Bohórquez, S. J., van den Berg, P. G. C. A., Barandiaran, M. J., Gugliotta, L. M., Minari, R. J. "Waterborne Casein-Based Latexes with High Solids Content and Their High-Throughput Coating Optimization". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(39), 10271–10277. (2016).
- Plessis, C., Arzamendi, G., Leiza, J. R., Alberdi, J. M., Schoonbrood, H. A. S., Charmot, D., Asua, J. M. "Seeded semibatch emulsion polymerization of butyl acrylate: Effect of the chain-transfer agent on the kinetics and structural properties". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 39(7), 1106–1119. (2001).
- Poth, U., Schwalm, R., Schwartz, M. "*Acrylic Resins*". Vincentz Network. (2011).
- Priest, W. J. "Partice growth in the aqueous polymerization of vinyl acetate". *The Journal of Physical Chemistry*, 56(9), 1077–1082. (1952).
- Qi, D., Cao, Z., Ziener, U. "Recent advances in the preparation of hybrid nanoparticles in miniemulsions". *Advances in Colloid and Interface Science*, 211, 47–62. (2014).
- Ramírez, L. P., Landfester, K. "Magnetic Polystyrenr Nanoparticles with a high Magnetic Content Obtained by Miniemulsion Processes". *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204(1), 22–31. (2003).
- Ray, S. S., Okamoto, M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing". *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 28(11), 1539–1641. (2003).
- Redknap, E. F. "Emulsion Paint Properties and Structure-Mechanism of Film Formation". *Journal of the Oil & Colour Chemists Association*, 49(12), 1023. (1966).
- Reimers, J. L., Schork, F. J. "Predominant droplet nucleation in emulsion polymerization". *Journal of Applied Polymer Science*, 60(2), 251–262. (1996).

- Rios-Guerrero, L. "Film formation: Aspects on the coalescence of latex particles". *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 35–36(1), 389–404. (1990).
- Rodríguez, R., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Particle nucleation in high solids miniemulsion polymerization". *Macromolecules*, 40(16), 5735–5742. (2007).
- Ronco, L. I., Minari, R. J., Vega, J. R., Meira, G. R., Gugliotta, L. M. "Incorporation of polybutadiene into waterborne polystyrene nanoparticles via miniemulsion polymerization". *European Polymer Journal*, 49(9), 2635–2644. (2013a).
- Ronco, L. I., Minari, R. J., Cian, L., Vega, J. R., Gugliotta, L. M. "Emulsion polymerisation of MMA employing a chain transfer agent of low environmental impact: iso-octyl-3-mercaptopropionate". *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91(4), 599–605. (2013b).
- Ronco, L. I. "*Producción de nanopartículas híbridas de poliestireno/polibutadieno con bajo impacto medioambiental mediante polimerización en miniemulsión*". Universidad Nacional del Litoral. Facultad de Ingeniería Química. (2015).
- Ronco, L. I., Minari, R. J., Gugliotta, L. M. "Particle nucleation using different initiators in the miniemulsion polymerization of styrene". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(1), 191–200. (2015a).
- Ronco, L. I., Minari, R. J., Passeggi, M. C. G., Meira, G. R., Gugliotta, L. M. "Toughened polystyrene nanoparticles through high-solids miniemulsion polymerization". *Chemical Engineering Journal*, 263, 231–238. (2015b).
- Ronco, L. I., Minari, R. J., Gugliotta, L. M. "Hybrid Polystyrene/Polybutadiene Latexes With Low Environmental Impact". *Macromolecular Reaction Engineering*, 10(1), 29–38. (2016).
- Ronco, L. I., Feuser, P. E., da Cas Viegas, A., Minari, R. J., Gugliotta, L. M., Sayer, C., Araújo,

- P. H. H. "Incorporation of Magnetic Nanoparticles in Poly(Methyl Methacrylate) Nanocapsules". *Macromolecular Chemistry and Physics*, 219(6), 1–7. (2018).
- Ryntz, R. A., Yaneff, P. V. "*Coatings of polymers and plastics*" (Vol. 21). CRC Press. (2003).
- Sæthre, B., Mørk, P. C., Ugelstad, J. "Preparation of poly(vinyl chloride) latexes by polymerization of stabilized monomer droplets". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33(17), 2951–2959. (1995).
- Salazar, R., Alvarez, D., Ilundain, P., da Cunha, L., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Post-polymerization vs devolatilization for monomer removal in latexes". *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 124, 116–120. (2004).
- Salazar, R., Ilundain, P., Alvarez, D., Da Cunha, L., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Reduction of the residual monomer and volatile organic compounds by devolatilization". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(11), 4042–4050. (2005).
- Sanders, D. "*Waterborne and solvent based saturated polyesters and their end user applications*".(Vol. IV). (D. Sanders, Ed.), *John Wiley & Sons*. (1999).
- Santer, J. O. "Etherified amino resins: synthesis and reactions in surface coatings applications". *Progress in Organic Coatings*, 12(4), 309–320. (1984).
- Scheffold, F., Romer, S., Cardinaux, F., Bissig, H., Stradner, A., Rojas-Ochoa, L. F., Trappe, V., Urban, C., Skipetrov, S. E., Cipelletti, L., Schurtenberger, P. "New trends in optical microrheology of complex fluids and gels". *Trends in Colloid and Interface Science XVI*, 141–146. (2004).
- Schork, F. J., Poehlein, G. W., Wang, S. T., Reimers, J. L., Rodrigues, J., Samer, C. "Miniemulsion polymerization". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 153(1–3), 39–45. (1999).
- Schweigger, E. "*Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*". (Díaz de santos., Ed.). (2005).

- Sepe, M. "*Dynamic mechanical analysis for plastics engineering*". (W. Andrew, Ed.), *Elsevier* (1st ed.). (1998).
- Sharmin, E., Imo, L., Ashraf, S. M., Ahmad, S. "Acrylic-melamine modified DGEBA-epoxy coatings and their anticorrosive behavior". *Progress in Organic Coatings*, 50(1), 47–54. (2004).
- Shen, H., Zhang, J., Liu, S., Liu, G., Zhang, L., Qu, X. "Effect of the chain-transfer-agent content on the emulsion polymerization process and adhesive properties of poly (n-butyl acrylate-co-acrylic acid) latexes". *Journal of Applied Polymer Science*, 107(3), 1793–1802. (2008).
- Soucek, M. D., Pedraza, E. P. "Control of functional site location for thermosetting latexes". *Journal of Coatings Technology Research*, 6(1), 27–36. (2009).
- Stalder, A. F., Melchior, T., Müller, M., Sage, D., Blu, T., Unser, M. "Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 364(1–3), 72–81. (2010).
- Stoye, D., Freitag, W. "*Paints, Coatings and Solvent*"s. (W. F. Dieter Stoye, Ed.) (Second). New York: Weinheim. (1998).
- Suddaby, K. G., Maloney, D. R., Haddleton, D. M. "Homopolymerizations of methyl methacrylate and styrene: Chain transfer constants from the Mayo equation and number distributions for catalytic chain transfer, and the chain length dependence of the average termination rate coefficient". *Macromolecules*, 30(4), 702–713. (1997).
- Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. "Miniemulsion polymerization". In P. A. Lovell & M. S. El Aasser (Eds.), *Emulsion polymerization and emulsion polymers* (pp. 699–722). Chichester: Wiley. (1997).

- Summers, M., Eastoe, J. "Applications of polymerizable surfactants". *Advances in Colloid and Interface Science*, 100, 137–152. (2003).
- Tamai, T., Okazaki, S., Watanabe, M., Minami, Y., Masuyama, A., Matsukawa, K. "Hybrid films prepared from latex particles incorporating metal oxide nanoparticles". *Research on Chemical Intermediates*, 39(1), 291–300. (2013).
- Tang, E., Dong, S. "Preparation of styrene polymer/ZnO nanocomposite latex via miniemulsion polymerization and its antibacterial property". *Colloid and Polymer Science*, 287(9), 1025–1032. (2009).
- Tang, L. S., Zhang, M., Zhang, S. F., Yang, J. Z. "High performance waterborne aminoacrylic coatings from the blends of hydrosols and latexes". *Progress in Organic Coatings*, 49(1), 54–61. (2004).
- Tang, P. L., Sudol, E. D., Adams, M. E., Silebi, C. A., El-Aasser, M. S. "Miniemulsion Polymerization". In E. S. Daniels, E. D. Sudol, & M. S. El-Aasser (Eds.), *Polymer latexes. Preparation characterization and applications* (ACS sympos, pp. 72–96). Washington DC. (1992).
- Tiarks, F., Landfester, K., Antonietti, M. "Preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization". *Langmuir*, 17(3), 908–918. (2001).
- Tilak, G. Y. "Thermosetting acrylic resins - a literature review". *Progress in Organic Coatings*, 13(5), 333–345. (1985).
- Tillet, G., Boutevin, B., Ameduri, B. "Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature". *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 36(2), 191–217. (2011).
- Tronc, F., Li, M., Lu, J., Winnik, M. A., Kaul, B. L., Graciet, J. C. "Fluorescent polymer particles by emulsion and miniemulsion polymerization". *Journal of Polymer Science*,

*Part A: Polymer Chemistry*, 41(6), 766–778. (2003).

Tung, C. Y. M., Dynes, P. J. "Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems". *Journal of Applied Polymer Science*, 27(2), 569–574. (1982).

Udagama, R., Degrandi-Contraires, E., Creton, C., Graillat, C., McKenna, T. F. L., Bourgeat-lami, E. "Synthesis of acrylic-polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications". *Macromolecules*, 44(8), 2632–2642. (2011).

Ugelstad, J., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W. "Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets". *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 11(8), 503–513. (1973).

Unzué, M. J., Asua, J. M. "Semicontinuous miniemulsion terpolymerization: Effect of the operation conditions". *Journal of Applied Polymer Science*, 49(1), 81–90. (1993).

van Tent, A., te Nijenhuis, K. "Turbidity study of the process of film formation of thin films of aqueous acrylic dispersions". *Progress in Organic Coatings*, 20(3–4), 459–470. (1992).

van Tent, A., te Nijenhuis, K. "The Film Formation of Polymer Particles in Drying Thin Films of Aqueous Acrylic Latices: II. Coalescence, Studied with Transmission Spectrophotometry". *Journal of Colloid and Interface Science*, 232(2), 350–363. (2000).

Viasnoff, V., Lequeux, F., Pine, D. J. "Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics". *Review of Scientific Instruments*, 73(6), 2336. (2002).

Vicente, M., BenAmor, S., Gugliotta, L. M., Leiza, J. R., Asua, J. M. "Control of Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization Using On-Line Reaction Calorimetry". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(1), 218–227. (2001).

Wang, C., Chu, F., Graillat, C., Guyot, A., Gauthier, C., Chapel, J. P. "Hybrid polymer latexes:



- Acrylics-polyurethane from miniemulsion polymerization: Properties of hybrid latexes versus blends". *Polymer*, 46(4), 1113–1124. (2005).
- Wang, J., Li, B., Jin, Q., Huang, X., Shen, J., Kan, C. "Preparation of covalently colored polymer latex through miniemulsion polymerization based on a polymerizable dye". *Designed Monomers and Polymers*, 18(7), 611–619. (2015).
- Wang, S. T., Schork, F. J. "Miniemulsion polymerization of vinyl acetate with nonionic surfactant". *Journal of Applied Polymer Science*, 54(13), 2157–2164. (1994).
- Wang, S. T., Schork, F. J., Poehlein, G. W., Gooch, J. W. "Emulsion and miniemulsion copolymerization of acrylic monomers in the presence of alkyd resin". *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 2069–2076. (1996).
- Wang, T., De Las Heras Alarcón, C. M., Goikoetxea, M., Beristain, I., Paulis, M., Barandiaran, M. J., Asua, J. M., Keddie, J. L. "Cross-Linked Network Development in Compatibilized Alkyd / Acrylic Hybrid Latex Films for the Creation of Hard Coatings", *Langmuir*, 26(19), 14323–14333. (2010).
- Wicks Jr, Z. W., Jones, F. N., Pappas, S. P., Wicks, D. A. "*Organic coatings: science and technology*". John Wiley & Sons, Inc. (2007).
- Wilson, R. C., Pfohl, W. F. "Study of cross-linking reactions of melamine/formaldehyde resin with hydroxyl functional polyester by generalized 2-D infrared spectroscopy". *Vibrational Spectroscopy*, 23(1), 13–22. (2000).
- Winnik, M. A., Pinenq, P., Krüger, C., Zhang, J., Yaneff, P. V. "Crosslinking vs. interdiffusion rates in melamine-formaldehyde cured latex coatings: A model for waterborne automotive basecoat". *Journal of Coatings Technology*, 71(892), 47–60. (1999).
- Wu, X. Q., Schork, F. J., Gooch, J. W. "Hybrid miniemulsion polymerization of acrylic/alkyd systems and characterization of the resulting polymers". *Journal of Polymer Science, Part*

- A: Polymer Chemistry*, 37(22), 4159–4168. (1999).
- Yu, T., Ren, Z., Gong, S., Jiang, S., Chao, C., Li, X., Shen, G., Han, G. "Length-controlled synthesis and the photoluminescence of pre-perovskite  $\text{PbTiO}_3$  nanofibers". *CrystEngComm*, 16(17), 3567–3572. (2014).
- Zakharov, P., Cardinaux, F., Scheffold, F. "Multispeckle diffusing-wave spectroscopy with a single-mode detection scheme". *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 73(1), 1–5. (2006).
- Zhang, J., Gao, G., Liu, F. Q., Foster, N. R., Chen, J. F. "Preparation of polystyrene/poly 2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene fluorescent microspheres by miniemulsion polymerization". *Polymer International*, 62(4), 665–669. (2013).
- Zhang, W. R., Zhu, T. T., Smith, R., Lowe, C. "An investigation on the melamine self-condensation in polyester/melamine organic coating". *Progress in Organic Coatings*, 69(4), 376–383. (2010).
- Zhang, Y., Chen, H., Shu, X., Zou, Q., Chen, M. "Fabrication and characterization of raspberry-like  $\text{PSt/SiO}_2$  composite microspheres via miniemulsion polymerization". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 350(1–3), 26–32. (2009).
- Zimmt, W. S. "Coatings from acrylic polymers". *Chemtech*, 681–683. (1981).

## Nomenclatura

$A_0$	Área original de la sección transversal de la probeta antes de iniciar el ensayo de tracción [ $m^2$ ] (Ecuación 1.1).
A1321	Resina acrílica hidroxilada – INDACRIL <sup>®</sup> SC1321.
$A$	Masa relativa porcentual absorbida [%] (Ecuación 2.9).
AA	Ácido Acrílico.
AC, ACn	Propiedades luego del tratamiento térmico a 150 °C, durante $n = 1$ h (AC o AC1), $n = 3$ h (AC3) o $n = 4$ h (AC4).
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica.
$A_{H^+}$	Área equivalente a un $H^+$ (Área absoluta/Número de $H^+$ , asignados a cada pico) del espectro $^1H$ RMN (Ecuación 2.1 y 2.2).
AHAQ	1-(6-acrylamidohexylamino) antraquinona.
APTES	3-aminopropiltriétoxissilano.
A.S.I.I.	Interferometría Adaptativa de Imagen de Moteado.
AU	Unidades de absorbancia.
BA	Acrilato de butilo.
BPO	Peróxido de benzoílo.
CA	Ángulo de contacto [ $^\circ$ ].
CCT	Centro Científico Tecnológico CONICET.
CHDF	Cromatografía de Fraccionamiento Hidrodinámico Capilar.
CMC	Concentración micelar crítica.
CTA	Agente de transferencia de cadena.
$\bar{d}_d$	Diámetro medio de gota [ $nm$ ] (Ecuación 2.3).

DDI	Agua destilada y desmineralizada.
$\bar{d}_p$	Diámetro medio de partículas [nm] (Ecuación 2.6).
DLS	Dispersión de Luz Dinámica.
DMA	Análisis termomecánico dinámico.
$D_n$	Polidispersidad.
DR	Refractómetro diferencial.
DRIFT	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier en modo reflectancia difusa.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
DSD	Distribución de tamaños de gotas.
DTGA	Derivada del análisis termogravimétrico.
$E$	Módulo de Young [MPa] (Ecuación 1.3).
$E'$	Módulo de almacenamiento [MPa].
$E''$	Módulo de pérdida [MPa].
$Em$	Emulsificante.
$E'_{\max}$	Valor máximo de la curva del módulo de almacenamiento [MPa], alcanzado cuando se completó la reacción de curado.
$E'_{\min}$	Valor mínimo de la curva del módulo de almacenamiento [MPa].
$F$	Fuerza uniaxial aplicada sobre la probeta durante el ensayo de tracción [N] (Ecuación 1.1); Fuerza necesaria para elevar el anillo desde la superficie del líquido, en el punto donde éste se desprende del líquido, durante la medición de tensión superficial [mN] (Ecuación 2.4).
FIF	Fracción de película que no es soluble [%].
GC	Cromatografía Gaseosa.

$Gel_s$	Contenido de gel extraído por soxhlet [%] (Ecuación 2.8).
GMA	Metacrilato de glicidilo.
HEMA	Metacrilato de hidroxietilo.
HMBC	Correlación Heteronuclear de múltiples enlaces.
HQ	Hidroquinona.
HPDSC	Calorimetría diferencial de barrido de alta presión.
HR	Humedad relativa.
IFIS	Instituto de Física del Litoral.
iOMP	iso-octil 3-mercapto propanoato
$Ins$	Fracción de gel porcentual o insolubles [%] (Ecuación 2.7).
INTEC	Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química.
IR	Espectrometría infrarroja.
ITC	Instituto de Tecnología Celulósica.
$k_f$	Constante de transferencia al CTA (Ecuación 5.1).
$k_p$	Seudo-constante de velocidad de propagación [ $L \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ] (Ecuación 3.1).
KPS	Persulfato de potasio.
$l_0$	Longitud inicial de la probeta en el ensayo de tracción [cm] (Ecuación 1.2).
$l$	Longitud de la probeta durante el ensayo de tracción [cm] (Ecuación 1.2).
LAT	Laboratorio de Análisis Térmicos.
LCB	Ramificaciones de cadena larga.
Log M	Eje logarítmico de masas molares.
$M_0$	Masa inicial de la película antes del ensayo de resistencia a solvente [g] (Ecuación 2.9 y 2.10).
$M$	Monómero (Ecuación 1.5).

---

M1, M2	Pares de monómeros relacionados para obtención de la reactividad (Tabla 5.6).
$[M]_p$	Concentración total de monómero en las partículas de polímero [ $\text{mol L}^{-1}$ ] (Ecuación 3.1).
MEK	Metil etil cetona.
MF1660	Resina melamina-formaldehído iso-butilada - INDUMEL <sup>®</sup> MF1660.
MF	Melamina-formaldehído.
MFFT	Temperatura mínima de formación de película [ $^{\circ}\text{C}$ ].
$M_{fs}$	Masa final de la película luego de ser secada hasta peso constante [g] (Ecuación 2.10).
$M_h$	Masa de la película luego de cierto período de hinchamiento por el solvente [g] (Ecuación 2.9).
MMA	Metacrilato de metilo.
$\bar{M}_n$	Peso molecular medio en número [ $\text{g mol}^{-1}$ ].
MS	Espectrometría de masas.
MS-DWS	Espectroscopia de ondas de difusión multimoteado.
$\bar{M}_w$	Peso molecular medio en masa [ $\text{g mol}^{-1}$ ].
MWD	Distribuciones de pesos moleculares.
$\bar{n}$	Número promedio de radicales libres por partícula (Ecuación 3.1).
n-BA	Acrilato de n-butilo.
n-PBA	Poliacrilato de n-butilo.
$N_A$	Número de Avogadro [ $\text{moléculas mol}^{-1}$ ] (Ecuación 3.1).
$N_d$	Número de gotas por litro de látex. [ $\# \text{gotas L}^{-1}$ ] (Ecuación 2.3).
$N_p$	Número de partículas por litro de látex. [ $\# \text{partículas L}^{-1}$ ] (Ecuación 2.6 y 3.1).

OA	Acrilato de octadecilo.
p-TSA	Ácido para-toluenosulfónico.
pH	Potencial de hidrógeno, medida de la acidez o alcalinidad de una solución.
pH <sub>0</sub>	Valor de pH de los látex al finalizar la polimerización.
PB	Polibutadieno.
PCS	Espectroscopía de correlación de fotones.
PMMA	Polimetacrilato de metilo
$PP_{cur}$	Pérdidas de masas asociados al curado observada por TGA [%].
$PP_d$	Pérdidas de masas asociados a la descomposición térmica observada por TGA [%].
$P_r$	Polímero muerto con $r$ unidades repetitivas (Ecuación 5.1).
PS	Poliestireno.
PSA	Adhesivo sensible a la presión.
PSD	Distribuciones de tamaño de partículas.
PTA	Ácido fosfotúngstico.
$r_1$ y $r_2$	Radio de gota [nm] (Ecuación 1.5); Relaciones de reactividad para pares de HEMA, MMA y BA (Tabla 5.6).
$r_i$	Radio interno del anillo empleado para medición de tensión superficial [m] (Ecuación 2.4).
$r_e$	Radio externo del anillo empleado para medición de tensión superficial [m] (Ecuación 2.4).
$R$	Constante de los gases ideales [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] (Ecuación 1.5).
RMN	Resonancia magnética nuclear de protones ( $^1\text{H}$ ) o carbono ( $^{13}\text{C}$ ).
$R_p$	Velocidad de polimerización [ $\text{mol min}^{-1} \text{L}^{-1}$ ] (Ecuación 3.1).

---

$R_r^\bullet$	Radical libre propagante con $r$ unidades de monómero (Ecuación 5.1).
$RS^\bullet$	Radical de transferencia al CTA (Ecuación 5.1).
$RSH$	Agente de transferencia (Ecuación 5.1).
RT	Propiedades a temperatura ambiente.
$s$	Señal del detector (DR y UV) obtenidas por SEC.
$s_{max}$	Señal máxima del detector (DR y UV) obtenidas por SEC.
$s_n$	Señal normalizada del detector (DR y UV) obtenidas por SEC.
SC	Contenido de sólidos totales [%] (Ecuación 2.7).
SCB	Ramificaciones de cadena corta.
SEC	Cromatografía de Exclusión por Tamaños.
SLS	Lauril sulfato de sodio.
St	Estireno.
$t$	Tiempo de almacenamiento de los látex [día].
$\tan \delta$	Tangente de pérdidas ( $G''/G'$ ).
tDM	tert-dodecil mercaptano.
$T_1$	Corresponde al tiempo abierto ("Open time"), etapa en la que la viscosidad alcanza un valor crítico [min].
$T$	Temperatura [K] (Ecuación 1.5).
$T_{cur}$	Temperatura de curado [°C].
$T_{curmax}$	Máxima temperatura del pico exotérmico de curado obtenido por DSC [°C].
$T_{dmax}$	Temperatura de máxima velocidad de descomposición observada por TGA [°C].
TEM	Microscopía Electrónica de Trasmisión.
$T_{E'_{max}}$	Temperatura del valor máximo de la curva de almacenamiento [°C].



$T_{E'_{\min}}$	Temperatura del valor mínimo de la curva de almacenamiento [°C].
$Tg_0$	Temperatura de transición vítrea de los reactivos [°C].
$Tg_{\infty}$	Temperatura máxima de transición vítrea del polímero completamente reticulado [°C].
$Tg$	Temperatura de transición vítrea de los polímeros [°C].
$T_{gel}$	Temperatura de gelificación [°C].
$Tg_i$	Temperatura de transición vítrea de cada uno de los comonómeros [°C] (Ecuación 1.4).
TGA	Análisis termogravimétrico.
THF	Tetrahidrofurano.
$T_r$	Temperatura de reacción [°C].
TSA	Análisis de Sustrato Torsional.
$T_{\tan \delta}$	Temperatura del segundo pico de la curva de pérdida [°C].
US	Ultrasonido.
UTS	Resistencia a la rotura por tracción (“Ultimate Tensile Strength”) [MPa].
UV	Ultra violeta.
$\bar{V}_M$	Volumen molar del monómero [ $m^3 mol^{-1}$ ] (Ecuación 1.5).
$V_i$	Volumen de los componentes de gotas de la miniemulsión o partículas de polímeros en el látex (i: monómeros o polímero preformado) [ $dm^3$ ] (Ecuación 2.3 y 2.4).
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles.
$V_{total}$	Volumen total de fase orgánica y fase acuosa dentro del reactor de polimerización [ $dm^3$ ] (Ecuación 2.3 y 2.6).
$w_i$	Fracciones másicas de cada uno de los comonómeros (Ecuación 1.4).

wbm	Porcentaje en peso con base al monómero [%].
wbop	Porcentaje en peso basado en la fase orgánica [%].
wbw	Porcentaje en peso basado en el agua [%].
$W_1$	Peso del cartucho de papel de filtro utilizado en extracción soxhlet [g] (Ecuación 2.8).
$W_2$	Peso de película seca colocado dentro del cartucho de papel filtro [g] (Ecuación 2.8).
$W_3$	Peso final constituido por el cartucho y el polímero insoluble [g] (Ecuación 2.8).
$W_L$	Pérdida de peso, porcentaje de masa disuelta de la película seca [%] (Ecuación 2.10).
$x$	Conversión gravimétrica de monómeros [%] (Ecuación 2.5).
X	Película desintegrada durante el ensayo.
$W_L$	Masa del látex [g] (Ecuación 2.7).
$W_t$	Masa del tubo para centrifuga [g] (Ecuación 2.7).
$W_{P1}$	Masa del precipitado de la primera extracción con THF [g] (Ecuación 2.7).
$W_{P2}$	Masa del precipitado de la segunda extracción con THF [g] (Ecuación 2.7).
$W_{SI}$	Masa del sobrenadante de la primera extracción con THF [g].

### *Símbolos griegos*

$\gamma$	Tensión superficial [ $\text{mN m}^{-1}$ ] (Ecuación 2.4).
$\delta$	Unidad de cambio químico (RMN).
$\varepsilon$	Deformación ingenieril [%] (Ecuación 1.2).
$\lambda$	Longitud de onda [nm].

$\mu_M$	Potencial químico del monómero [ $\text{J mol}^{-1}$ ] (Ecuación 1.5).
$\sigma$	Esfuerzo ingenieril [MPa] (Ecuación. 1.1); tensión interfacial entre la gota de monómero y el agua [ $\text{N m}^{-1}$ ] (Ecuación 1.5).
$\Delta E'$	Rigidez o grado de curado de la película [MPa].
$\Delta H_{cur}$	Entalpía de reacción específica asociada a la reacción de curado [J/g].
$\Delta\mu_M$	Diferencia de potencial químico del monómero [ $\text{J mol}^{-1}$ ] (Ecuación 1.5).
$\overline{\Delta\text{pH}/\Delta t}$	Cambio promedio del pH por día durante los primeros 200 días [ $\text{día}^{-1}$ ] (Tabla 4.2).
$\Delta T_{cur}$	Intervalo de temperaturas correspondiente al pico exotérmico de curado observado por DSC [ $^{\circ}\text{C}$ ].

