

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

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

**PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS
DE POLIESTIRENO/POLIBUTADIENO CON BAJO
IMPACTO MEDIOAMBIENTAL MEDIANTE
POLIMERIZACIÓN EN MINIEMULSIÓN**

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. Ludmila Irene Ronco

Director de Tesis: Dr. Luis M. Gugliotta
Codirector de Tesis: Dr. Roque J. Minari
Miembros del Jurado: Dr. Javier Amalvy
Dr. Carlos Boschetti
Dr. Miguel Zanuttini

A mis padres y a mis abuelos

Agradecimientos

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

A mi director y codirector, Dres. Luis Gugliotta y Roque Minari, por su dedicación, paciencia, confianza y correcta dirección.

A los Dres. Gregorio Meira y Jorge Vega, por su dedicación y colaboración en parte de los trabajos de esta Tesis.

A las empresas PETROBRAS S.A. Y AKZONOBEL por la donación de reactivos utilizados durante el trabajo experimental de esta Tesis.

Al Dr. Mario Passeggi del IFIS y a la Dra. Julia Yanez del CCT-Bahía Blanca, por su colaboración en las observaciones por AFM y TEM, respectivamente, y al Sr. Rodolfo Bruno de la empresa PETROBRAS S.A. por las caracterizaciones de índice de fluidez.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la ayuda económica para poder realizar mi Doctorado.

A mis compañeros de oficina, Carolina, Valeria y Matías, por los gratos momentos compartidos día a día.

A los demás miembros del Grupo de Polímeros de INTEC, Verónica, Carlos C., Ana, Luis C., Lis, Leandro, Julio, Marcelo, José Luis, Mariana, Molly, Natalia, Marisa, María Eugenia, Mara, Elangeni, Carlos B. y Yurany, por su amistad y apoyo.

A toda mi familia, y especialmente a mis padres, Patricia y Carlos, por su ejemplo de honestidad, y por el constante apoyo, estímulo y confianza; a mis abuelos, Beti, Chocha y Omar, por su cariño y su apoyo incondicional; a mi hermano, Juan Manuel, por estar siempre presente; a mi prima Paola, por su amistad.

Resumen

La producción de látex poliméricos híbridos, tiene un importante interés para la obtención 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. 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 híbrido nanoestructurado, a base de poliestireno (PS) y polibutadieno (PB), con bajo contenido de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs) para minimizar su impacto ambiental, y propiedades acordes a un PS reforzado. 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/solución, comúnmente empleados para la producción industrial de PS reforzado, además de evitar el uso de solventes orgánicos, lo cual hace que el proceso sea más amigable con el medio ambiente.

En el Capítulo 1, se introducen los principales 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 los látex, los mecanismos físico-químicos que influyen en sus características, su estabilidad, y en la nucleación de partículas durante la polimerización. Además, se comentan las principales aplicaciones de éste método de polimerización, y finalmente, se presenta una revisión sobre la obtención de PS reforzado con PB.

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

El Capítulo 3, contiene los resultados de un estudio previo a la síntesis de látex híbridos de PS-PB, en el cual se investigó la influencia de las principales variables del sistema de iniciación sobre la cinética y el proceso de nucleación, en la polimerización de miniemulsiones estables de estireno (St) con diferentes tamaños de gotas. Los sistemas de iniciación estudiados 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. Este estudio involucra iniciadores disociativos solubles en fase acuosa, solubles en fase orgánica e iniciadores redox. Los diferentes tamaños medios de gotas de las miniemulsiones se obtuvieron disolviendo en la fase orgánica distintas cantidades de PS preformado de pesos moleculares variables.

En el Capítulo 4, se estudió el empleo de la polimerización en miniemulsión, trabajando con contenidos de sólidos moderados (20 – 30%), para la incorporación en nanopartículas de PS, de diferentes gomas a base de butadieno (B), como PB y copolímeros de St-B (SBR), estos últimos de diferentes pesos moleculares. El trabajo involucró el estudio de las condiciones de miniemulsificación, la preparación de miniemulsiones con diferentes gomas y cantidades, la caracterización de las miniemulsiones, y la polimerización de las mismas empleando algunos de los sistemas de iniciación estudiados en el Capítulo anterior. Se evaluó la cinética, el mecanismo de nucleación, las características de la microestructura del polímero y la morfología de las nanopartículas obtenidas.

En el Capítulo 5, se investigó la síntesis de látex híbridos de PS-PB por polimerización en miniemulsión, trabajando con altos contenidos de sólidos (50%), compatibles con procesos de interés industrial. De manera similar al Capítulo anterior, se estudiaron las condiciones de miniemulsificación que permitieran la preparación de miniemulsiones estables con alto contenido de sólidos, de diámetro de gotas pequeños, y capaces de incorporar hasta 10% de PB en base al St. Se analizó la cinética de polimerización, el

mecanismo de nucleación, la microestructura molecular del polímero y la morfología de las partículas en los látex.

En el Capítulo 6, se estudió el post-tratamiento de los látex híbridos sintetizados en el Capítulo 5, con el objetivo de reducir el contenido de St residual. Se investigaron dos estrategias: i) post-polimerización mediante el empleo de iniciadores redox; y ii) post-polimerización con iniciación térmica del St a alta temperatura (> 120 °C). Se investigó el empleo de diferentes sistemas de iniciación redox, concentración de iniciador, y temperaturas en el caso de post-polimerización térmica. Se evaluó el desempeño de las diferentes estrategias sobre la reducción del St residual, la microestructura molecular del polímero y la morfología de las nanopartículas.

En el Capítulo 7, se realizó un estudio preliminar del desempeño de los principales materiales sintetizados en cuanto a sus propiedades macroscópicas y su relación con las propiedades microestructurales controladas en el proceso de síntesis. Se analizó, para los materiales obtenidos por “fundido” de las nanopartículas previamente sintetizadas, la morfología, la opacidad, el índice de fluidez, el comportamiento mecánico en tracción y la relación de estas propiedades con la morfología y microestructura de las nanopartículas. Se estudiaron tanto los materiales sin post-polimerizar, como aquellos post-tratados con las diferentes estrategias investigadas en el Capítulo 6.

Finalmente, en el Capítulo 8 se extrajeron las principales conclusiones del trabajo de investigación y se formularon algunas sugerencias para trabajos futuros.

Índice General

	Página
Resumen	v
Índice General	ix
Índice de Tablas	xv
Índice de Figuras	xvii
Abreviaturas	xxvii
Prólogo	1
Capítulo 1: Consideraciones Generales	
1.1. INTRODUCCION	3
1.2. POLIMERIZACIÓN EN MINIEMULSIÓN.....	8
1.2.1. Métodos de preparación de una miniemulsión.....	9
1.2.1.1. Agitación con rotor – estator	10
1.2.1.2. Homogeneización de alta presión.....	11
1.2.1.3. Ultrasonido	12
1.2.2. Procesos que controlan la DSD en la miniemulsión.....	15
1.2.2.1. Coestabilizantes	15
1.2.2.2. Emulsificantes	19
1.2.3. Estabilidad de la miniemulsión.....	21
1.2.4. Polimerización en miniemulsión – nucleación.....	23
1.2.5. Aplicaciones de la polimerización en miniemulsión.....	25
1.2.5.1. Producción de látex con alto contenido de sólidos y baja viscosidad .	25
1.2.5.2. Producción de látex híbridos.....	25

1.2.5.3. Encapsulación de compuestos	26
1.2.5.4. Encapsulación de líquidos	27
1.3. POLIESTIRENO REFORZADO	28
1.3.1. Poliestireno de alto impacto	29
1.3.1.1. Proceso de producción	30
1.3.1.2. Morfología del HIPS.....	31
1.3.2. Modificadores de impacto sintetizados por polimerización en emulsión.	34
1.3.3. Poliestireno reforzado por polimerización en miniemulsión	35
Capítulo 2: Materiales, Procesos y Métodos de Caracterización	
2.1. MATERIALES	39
2.2. PROCESOS.....	41
2.2.1. Miniemulsificación.....	41
2.2.2. Polimerización en miniemulsión	43
2.2.3. Post-polimerización.....	44
2.2.3.1. Post-polimerización con iniciadores redox	45
2.2.3.2. Post-polimerización por iniciación térmica del estireno	46
2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	47
2.3.1. Caracterización de la miniemulsión.....	47
2.3.1.1. Tamaño medio de gotas por Dispersión de Luz Dinámica	47
2.3.1.2. Estabilidad de la Miniemulsión	48
2.3.1.3. Tensión superficial.....	49
2.3.2. Caracterización de los látex	52
2.3.2.1. Conversión de monómero por gravimetría	52
2.3.2.2. Estireno residual por Cromatografía Gaseosa	52
2.3.2.3. Tamaño de partículas por dispersión de luz dinámica.....	54

2.3.2.4. Distribución de tamaños de partículas por fraccionamiento hidrodinámico capilar	55
2.3.2.5. Coágulo: contenido y composición	58
2.3.3. Caracterización de la microestructura molecular de las nanopartículas	60
2.3.3.1. Contenido de gel.....	60
2.3.3.2. Poliestireno injertado	62
2.3.3.3. Pesos moleculares	62
2.3.3.4. Cálculo del número de puntos de injerto.....	63
2.3.4. Morfología de las nanopartículas por Microscopía Electrónica de Trasmisión	63
2.3.5. Caracterización de los materiales	64
2.3.5.1. Caracterización de la morfología de los materiales por Microscopía de Fuerza Atómica	64
2.3.5.2. Opacidad de los materiales	66
2.3.5.3. Ensayos de tracción	67
2.3.5.4. Índice de Fluidez.....	68

Capítulo 3: Polimerización en Miniemulsión de Estireno. Influencia del Tipo de Iniciador sobre la Nucleación de Partículas

3.1. INTRODUCCIÓN.....	69
3.2. TRABAJO EXPERIMENTAL.....	72
3.2.1. Síntesis de PS preformados	73
3.2.2. Miniemulsificación.....	74
3.2.3. Polimerización	74
3.2.4. Caracterización.....	75
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	77
3.4. CONCLUSIONES	88

Capítulo 4: Incorporación de Polibutadieno en Nanopartículas de Poliestireno por Polimerización en Miniemulsión

4.1. INTRODUCCIÓN	89
4.2. TRABAJO EXPERIMENTAL	92
4.2.1. Miniemulsificación.....	92
4.2.2. Polimerización	92
4.2.3. Caracterizaciones	93
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	95
4.3.1. Miniemulsificación.....	95
4.3.2. Cinética de polimerización	100
4.3.3. Microestructura del polímero.....	107
4.3.4. Morfología de las partículas	109
4.4. CONCLUSIONES	114

Capítulo 5: Obtención de Nanopartículas Híbridas Poliestireno – Polibutadieno por Polimerización en Miniemulsión con Alto Contenido de Sólidos

5.1. INTRODUCCIÓN	117
5.2. TRABAJO EXPERIMENTAL	119
5.2.1. Miniemulsificación.....	119
5.2.2. Polimerización	120
5.2.3. Caracterizaciones	120
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	122
5.3.1. Miniemulsificación.....	122
5.3.2. Cinética de polimerización	126
5.3.3. Microestructura del polímero.....	129
5.3.4. Morfología de las partículas de látex.....	133
5.4. CONCLUSIONES	136

Capítulo 6: Post-polimerización de los Látex. Reducción del Monómero Residual

6.1. INTRODUCCIÓN	137
6.2. TRABAJO EXPERIMENTAL	141
6.2.1. Post-polimerización	142
6.2.2. Caracterización.....	143
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	144
6.3.1. Post-polimerización y reducción del estireno residual	144
6.3.2. Efecto de la post-polimerización sobre la microestructura del polímero	158
6.3.3. Efecto de la post-polimerización sobre la morfología de las partículas híbridas.....	161
6.4. CONCLUSIONES	165

Capítulo 7: Caracterización de los Materiales

7.1. INTRODUCCIÓN.....	167
7.2. TRABAJO EXPERIMENTAL	170
7.2.1. Caracterización.....	170
7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	171
7.3.1. Morfología de los materiales	171
7.3.2. Opacidad de los materiales.....	175
7.3.3. Índice de Fluidez.....	178
7.3.4. Propiedades mecánicas en tracción de los materiales sintetizados	179
7.4. CONCLUSIONES.....	186

Capítulo 8: Conclusiones Generales y Sugerencias para Trabajos Futuros

8.1. CONCLUSIONES GENERALES.....	190
8.1. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.....	195

Nomenclatura.....197

Referencias.....201

Índice de Tablas

Tabla

1.1. Principales artículos sobre polimerización en miniemulsión de St y aspectos investigados.....	36
2.1. Descripción de los reactivos empleados durante el trabajo experimental.	39
2.2. Características básicas de las tres gomas utilizadas	41
3.1. Pesos moleculares medios de los PS preformados.	73
3.2. Receta general para la preparación de las miniemulsiones.	74
3.3. Resumen de las polimerizaciones en miniemulsión del St. Condiciones y resultados.....	78
4.1. Receta general para la preparación de las miniemulsiones.	93
4.2. Resultados globales de los experimentos de polimerización en miniemulsión de St en presencia de diferentes contenidos de SBH, SBL o PB.....	97
4.3. Composición del coágulo separado en los experimentos con BPO. Resultados obtenidos por RMN H ¹	106
4.4. Contenido de gel y eficiencia de injerto de los látex finales, y pesos moleculares medios del PS libre separado.	109
5.1. Receta general para la preparación de las miniemulsiones con alto contenidos de sólidos	119

5.2.	Resultados globales de las polimerizaciones realizadas con miniemulsiones de 50% de sólidos.	126
5.3.	Microestructura molecular de los látex finales obtenidos con 50% de contenido de sólidos	130
6.1.	Temperatura de síntesis y características finales de los látex a post-polimerizar.....	142
6.2.	Receta y condiciones de los diferentes sistemas de post-polimerización empleados.....	143
6.3.	Reducción del St residual por post-polimerización con iniciadores redox.....	145
6.4.	Reducción del St residual por post-polimerización con iniciación térmica del St.	147
6.5.	Cantidades de coágulo formado en los experimentos de post-polimerización.....	151
6.6.	Estireno residual y contenido de coágulo al final de la post-polimerización a 130 °C (IT2) de los látex PB ₅ K _{0.75} y PB ₁₀ K _{0.75} luego de ser diluidos.	157
7.1.	Opacidad de los materiales sintetizados y del HIPS comercial Innova 4600.....	176
7.2.	Índices de Fluidéz (MFI) de los materiales sintetizados y su comparación con un HIPS comercial (Innova 4600).	178
7.3.	Propiedades mecánicas en tracción de los materiales sintetizados sin post-polimerización, y de una muestra del HIPS comercial Innova 4600.	179
7.4.	Propiedades mecánicas en tracción de los materiales sintetizados antes y después de los post-tratamientos	184

Índice de Figuras

Figura

1.1. Esquema del proceso de polimerización en emulsión.....	6
1.2. Polimerización en emulsión en presencia de un material preformado, altamente hidrofóbico.....	7
1.3. Polimerización en miniemulsión en presencia de un material preformado, altamente hidrofóbico.	9
1.4. Esquema del método de preparación de una miniemulsión.....	10
1.5. Imagen del cabezal de un dispositivo rotor-estator típico.....	11
1.6. Esquema del funcionamiento de un homogeneizador de alta presión.....	11
1.7. Sonicador ultrasónico.....	13
1.8. Esquema del proceso de formación de la miniemulsión por US, y seguimiento de éste proceso por mediciones de tensión superficial y turbidimetría (Antonietti y Landfester, 2002).....	14
1.9. Esquema del efecto “Ostwald ripening” sin (a) y con coestabilizante (b), sobre el tamaño de gotas de la miniemulsión, μ_M , y la concentración de monómero en las gotas ([M]). Las líneas de trazos representan el valor de las variables μ_M y [M] en las gotas más pequeñas, y las líneas continuas en las gotas de mayor tamaño.....	16
1.10. Efecto del tamaño de gotas y del tipo de coestabilizante sobre la capacidad máxima de hinchamiento (Asua 2002).....	19

1.11. Efecto del contenido de emulsificante sobre el tamaño medio de partículas de látex (a), y su relación con la tensión superficial (b) y con el área de partículas cubiertas por emulsificante (c). (Antonietti y Landfester, 2002).	21
1.12. Técnicas de formación de nanocápsulas, por polimerización en miniemulsión (Landfester et al. 2009).	27
1.13. Posibles microestructuras del PB.	29
1.14. Posibles mecanismos para la obtención de: (a) entrecruzamiento de PB; (b) copolímero de injerto con estructura en “T”; (c) copolímero de injerto con estructura en “H”. (Estenoz et al., 1996)	30
1.15. Imagen de TEM de una muestra de HIPS (Meira et al., 2007).	32
1.16. Diagrama de fases triangular, que representa el proceso de polimerización de St con PB (a) (Casis et al, 2006), y evolución de la morfología de partícula. Imágenes de TEM instantes antes (b), y después de la inversión de fase (c) (Meira et al., 2007).	33
2.1. Equipamiento de ultrasonido utilizado para preparar las miniemulsiones.	43
2.2. Fotografías del sistema de polimerización empleado. Sistema de reacción (a), y reactor con sus conexiones (b).	44
2.3. Esquema del sistema de polimerización semibatch, con dosificación del sistema de iniciación redox.	45
2.4. Fotografía del mini-reactor utilizado para el post-tratamiento térmico.	46
2.5. Esquema del principio de detección de un Turbiscan.	49

2.6. Curva esquemática de la tensión superficial de una solución de su emulsificante en función de su concentración.	50
2.7. Curvas de tensión superficial (γ) vs. concentración de emulsificante para soluciones acuosas de SLS (a) y Dowfax 2EP (b).	51
2.8. Cromatograma de GC de una muestra de látex de PMMA con concentraciones conocidas de St y CP (a), y curva de calibración utilizada para determinar el St residual por GC.....	54
2.9. Esquema del principio de fraccionamiento por tamaños de un equipo CHDF	56
2.10. Curva de calibración para las mediciones por CHDF obtenida con 6 patrones angostos de PS con diámetro de partículas de 54, 119, 154, 201, 356, y 456 nm.	57
2.11. Fotografía del coágulo obtenido durante una post-polimerización térmica.....	58
2.12. Espectro de RMN H^1 de una muestra de coágulo hinchada con cloroformo- D_6	59
2.13. Determinación del contenido de gel. Esquema del método de extracción por soxhlet.	61
2.14. Representación esquemática del equipo de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) (a), y su funcionamiento en modo fase (b).	65
2.15. Fotografía de una mordaza empleada para sujetar la muestra y realizar el corte para observación de la superficie en AFM.	66
2.16. Imagen de una probeta para ensayo de tracción (a), y de la misma durante dicho ensayo (b).....	68
3.1. Reacciones de formación de radicales libres con los diferentes sistemas de iniciación empleados.	76

3.2. Señales de “backscattering” en función de la altura del vial, obtenidas a diferentes tiempos (entre 0 y 240 min) y a temperatura ambiente, para proveer información de la estabilidad coloidal de las miniemulsiones.....	79
3.3. Comparación de los resultados de las polimerizaciones en miniemulsión de St con iniciador KPS y PS preformado de distintos pesos moleculares (a-c) y con diferentes contenidos de PSL (d-f). Evolución de la conversión de St (a,d), del diámetro de partículas (b,c) y del número de partículas (c,f).I.....	81
3.4. Distribuciones de tamaños de gotas iniciales y de partículas finales obtenidas en el experimento PSL ₅ K _{0,75} . PSD del látex basada en volumen, medida por CHDF (a), distribuciones basadas en intensidad para las gotas de la miniemulsión y para las partículas del látex, medidas por DLS (a), y micrografía de TEM para el látex final (b).....	83
3.5. Comparación de las polimerizaciones en miniemulsión de St con diferentes iniciadores. Tr = 70°C con KPS y TBHP/AsAc, y Tr = 80°C con TBEC y BPO. Evolución de la conversión de St (a,d), del diámetro de partículas (b,c) y del número de partículas (c,f).....	84
3.6. PSDs en base al volumen (medidas por CHDF) y distribuciones en base a la intensidad (medidas por DLS) para los experimentos con 5 % wbop de PSH y diferentes sistemas de iniciación.....	87
3.7. Micrografía de las partículas del látex final obtenido en el experimento PSH ₅ B _{2,1} , medida por TEM.....	87
4.1. Evolución del diámetro medio de gotas con el tiempo de sonicación para una miniemulsión con 20% de sólidos, 5% wbop de SBH y 2% wbop de SLS, sonicada con diferentes tiempos de pulsos.....	96

4.2. Señales de “backscattering” en función de la altura del vial, obtenidas a diferentes tiempos (entre 0 y 240 min) y a temperatura ambiente, para las miniemulsiones de los experimentos SBL ₅ K _{0.75} (a); PB ₅ B _{2.1} A (b); PB ₅ B _{2.1} B (c); y PB ₅ K _{0.75} (d).....	98
4.3. Polimerizaciones en miniemulsión de St empleando KPS como iniciador, y en presencia de SBR (a, b) o PB (c, d). Evolución de la conversión de St (a, c), y del diámetro medio de partícula (b, d).	101
4.4. Polimerizaciones de St en miniemulsión en presencia de SBR (a, b) o PB (c, d). Comparación de la evolución de la conversión de St (a, c), y del diámetro medio de partícula (b, d) con los iniciadores KPS y TBHP/AsAc.	102
4.5. Cromatogramas de SEC para el coágulo obtenido en el experimento PB ₅ K _{1.5} . Comparación de los resultados obtenidos con los detectores de DR y de UV PS	103
4.6. Polimerizaciones en miniemulsión de St empleando BPO como iniciador, y en presencia de SBL (a, b, c) o PB (d, e, f). Evolución de la conversión de St (a, d), del diámetro medio de partícula (b, e), y de N_p (c, f).	105
4.7. Distribuciones (basadas en la intensidad) del tamaño de gotas en las miniemulsiones y de las partículas en los látex finales, correspondientes a los experimentos realizados con BPO como iniciador y SBR (a, b) o PB (c, d) como polímero preformado.	107
4.8. Imagen de TEM de las partículas del látex final correspondiente al experimento PB ₅ K _{0.75} B, sintetizado en presencia de PB y con KPS como iniciador.....	112
4.9. Imagen de TEM de las partículas del látex final correspondiente al experimento PB ₅ T _{1.5} B, sintetizado en presencia de PB y con TBHP/AsAc como iniciador.	112

4.10. Imágenes de TEM de las partículas de los látex finales correspondientes a los experimentos PB ₅ B _{2.1} B (a); PB ₅ B _{2.1} C (b); PB ₅ B _{2.1} D (c), sintetizados en presencia de PB y con BPO como iniciador.....	113
4.11. Imagen de TEM de las partículas del látex final correspondiente al experimento SBL ₁₀ B _{2.1} , sintetizado en presencia de SBL y con BPO como iniciador.....	114
4.12. Esquema representativo de la formación de las partículas híbridas y de las nanomorfologías resultantes.....	114
5.1. Evolución del diámetro medio de gotas de las miniemulsiones (a,c) durante el proceso de sonicación, y distribuciones de tamaños de gotas (en intensidad) de las miniemulsiones (b,d), preparadas con diferentes contenidos de sólidos, tipos y concentración de emulsificante y con 5% wbop de PB.....	123
5.2. Señales de “backscattering” en función de la altura del vial, obtenidas a diferentes tiempos (entre 0 y 240 min) y a temperatura ambiente, para proveer información sobre la estabilidad coloidal de las miniemulsiones.	123
5.3. Estructura molecular de los emulsificantes Dowfax 2EP y SLS.....	124
5.4. Evolución del diámetro medio de gotas durante el proceso de sonicación, para una miniemulsión preparada con 8% wbop de PB.	125
5.5. Polimerizaciones en miniemulsión de St en presencia de PB empleando KPS o BPO como iniciadores. Evolución de la conversión de St (a, d), del diámetro medio de partícula (b, e), y del número de partículas (c, f).....	128
5.6. MWD del PS libre obtenido en los experimentos PB ₅ K _{0.75} ; PB ₅ K _{0.75} C _{0.4} y PB ₅ B _{0.75}	131

5.7. Imágenes de TEM de las partículas de los látex finales correspondientes a los experimentos PB ₅ K _{0.75} (a); PB ₅ K _{0.75} C _{0.4} (b); y PB ₁₀ K _{0.75} (c).....	134
5.8. Imágenes de TEM de las partículas de los látex finales correspondientes a los experimentos PB ₅ B _{2.1} (a); PB ₈ B _{2.1} (b); y PB ₁₀ B _{0.75} (c).....	135
6.1. Evolución de la concentración de St residual durante las diferentes post-polimerizaciones con iniciadores redox.....	146
6.2. Evolución de la concentración de St residual durante las diferentes post-polimerizaciones con iniciación térmica.	147
6.3. Cromatogramas de GC para el látex BP ₅ B _{2.1} : a) sin post-polimerizar; b) post-polimerizado con TBHP/AsAc (TR2); y c) post-polimerizado a 130 °C (IT2).	150
6.4. Fotografía de interior del mini-reactor Parr al final de la post-polimerización a 130 °C (IT2) del látex PB ₅ K _{0.75} , donde se muestra el coágulo formado en las superficies internas del reactor.	152
6.5. Agitador en forma de ancla.....	153
6.6. Representación de la doble capa eléctrica (a), y curvas de energía potencial de atracción (V _A), repulsión (V _R), y la combinación de ambas (V _T), en función de la distancia de separación entre partículas esféricas.....	154
6.7. Fotografías del interior del minireactor Parr al final de la post-polimerización a 130 °C, de los látex BP ₅ K _{0.75} (a) y BP ₁₀ K _{0.75} (b) diluidos al 40% de sólidos.	157
6.8. Efecto de la post-polimerización con TBHP/AsAc (TR1 o TR2), y térmica (IT1 o IT2), sobre la eficiencia de injerto E_g de los látex: (a) PB ₅ B _{2.1} ; (b) PB ₁₀ B _{2.1} ; (c)	

PB ₅ B _{0.75} ; (d) PB ₅ K _{0.75} ; y (e) PB ₁₀ K _{0.75} . (*) Indica látex diluidos hasta 40% de sólidos.	159
6.9. Efecto de la post-polimerización con TBHP/AsAc (TR1 o TR2), y térmica (IT1 o IT2), sobre el contenido de gel total de los látex: (a) PB ₅ B _{2.1} ; (b) PB ₁₀ B _{2.1} ; (c) PB ₁₀ B _{0.75} ; (d) PB ₅ K _{0.75} ; y (e) PB ₁₀ K _{0.75} . (*) Indica látex diluidos hasta 40% de sólidos.	160
6.10. Efecto de la post-polimerización con TBHP/AsAc (TR1 o TR2), y térmica (IT1 o IT2), sobre los pesos moleculares medios del PS libre de los látex: (a) PB ₅ B _{2.1} ; (b) PB ₁₀ B _{2.1} ; (c) PB ₅ B _{0.75} ; (d) PB ₅ K _{0.75} ; y (e) PB ₁₀ K _{0.75} . (*) Indica látex diluidos hasta 40% de sólidos.....	161
6.11. Imágenes de TEM de las partículas del látex PB ₅ B _{2.1} : (a) sin post-polimerizar; (b) post-polimerizado con TBHP/AsAc (TR2); y (c) post-polimerizado térmicamente a 130 °C (IT2).....	162
6.12. Imágenes de TEM de las partículas del látex PB ₁₀ B _{2.1} : (a) sin post-polimerizar; (b) post-polimerizado con TBHP/AsAc (TR2); y (c) post-polimerizado térmicamente a 130 °C (IT2).....	163
6.13. Imágenes de TEM de las partículas del látex PB ₁₀ K _{0.75} : (a) sin post-polimerizar; y (b) post-polimerizado con TBHP/AsAc (TR2);	164
7.1. Relación cualitativa de estructura – propiedades para un HIPS comercial. Se presenta la relación entre características de la microestructura (en la parte inferior) y propiedades macroscópicas (en el lado izquierdo) del material. (Meira et al. 2007). ESCR: “Enviromental Stress Crack Resistance”.	168

7.2. Mecanismo de múltiple “crazing” en PS reforzado con PB, cuando el material es sometido a una energía de impacto (Grassi et al., 2001).	169
7.3. Imágenes de AFM en modo fase (a) y de topografía (b), obtenidas de una superficie en corte transversal del material PB ₁₀ K _{0.75}	172
7.4. Imágenes de AFM en modo fase (a,b) y de topografía (c,d), obtenidas de una superficie en corte transversal del material PB ₁₀ B _{0.75}	173
7.5. Imágenes de AFM en modo fase (a,b), y de topografía (c,d), obtenidas de superficies en corte del material PB ₁₀ K _{0.75} post-polimerizado con TBHP/AsAc (a,c) y post-polimerizado térmicamente a 130 °C (b,d).	174
7.6. Fotografía de probetas construidas con los materiales PB ₅ B _{0.75} , PB ₁₀ B _{0.75} y del un HIPS comercial Innova 4600 (espesor aproximado de las probetas 1mm).	177
7.7. Probeta para medición de opacidad correspondiente al material PB ₅ K _{0.75} post-polimerizado con TBHP/AsAc (espesor aproximado de la probeta 0.2 mm).	177
7.8. Curvas de tensión-deformación para las muestras finales secas de los materiales sintetizados, empleando como iniciador KPS (a) y BPO (b), sin post-polimerización, comparadas con la curva correspondiente al HIPS comercial Innova 4600.	181
7.9. Fotografía de las probetas ensayadas en tracción de los diferentes materiales sintetizados y del HIPS comercial Innova 4600. (*) El color marrón de las probetas se debe a la presencia de hidroquinona en los látex, que no se alcanza a eliminar totalmente durante el proceso de lavado del látex coagulado, y que	

luego se oxida durante la construcción de las probetas por calentamiento del
polímero..... 183

7.10. Curvas de tensión-deformación para las muestras finales secas de los materiales
antes y después de las post-polimerizaciones con TBHP/AsAc y térmica..... 185

Abreviaturas

AFM: Microscopía de fuerza atómica

AIBN: 2,2-azobisisobutironitrilo

AsAc: Ácido ascórbico

AU: Unidades de absorbancia

BA: Acrilato de butilo

BPO: Peróxido de benzoílo

CHDF: Cromatografía por fraccionamiento hidrodinámico capilar

CMC: Concentración micelar crítica

CP: Ciclopentano

CTA: Agente de transferencia de cadena

DLS: Dispersión de luz dinámica

DR: Índice de refracción diferencial

DSD: Distribución de tamaño de gotas

GC: Cromatografía gaseosa

HD: Hexadecano

HIPS: Poliestireno de alto impacto

HQ: Hidroquinona

*i*OMP: *iso*-octil-3-mercaptopropionato

KPS: Persulfato de potasio

MEK: Metil etil cetona

MFI: Índice de fluidez

MMA: Metacrilato de metilo

MWD: Distribución de pesos moleculares

PB: Polibutadieno

PD: Polidispersidad de la distribución de pesos moleculares

PMMA: Polimetacrilato de metilo

PS: Poliestireno

PSH: Poliestireno de alto peso molecular

PSI: Poliestireno de peso molecular intermedio

PSL: Poliestireno de bajo peso molecular

PSD: Distribución de tamaño de partículas

RMN: Resonancia magnética nuclear

SBH: Caucho de estireno-butadieno de alto peso molecular

SBL: Caucho de estireno-butadieno de bajo peso molecular

SBR: Caucho de estireno-butadieno

St: Estireno

SEC: Cromatografía de exclusión por tamaños

SLS: Lauril Sulfato de Sodio

TBEC: tert-butilperoxi 2-etilhexil carbonato

TBHP: tert-butil hidroperóxido

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

tDM: tert-dodecil mercaptano

THF: Tetrahidrofurano

US: Ultrasonido

UV: Ultravioleta

wbm: peso en base al monómero

wbop: peso en base a la fase orgánica

wbw: peso en base al agua

Prólogo

Actualmente, la industria química se enfrenta a grandes desafíos, como son la creciente competencia y demanda del mercado, 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 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 híbridos, permitiendo la incorporación de componentes hidrofóbicos en las partículas de polímero, ya que se evita su difusión a través del agua. Además, la polimerización en miniemulsión permite controlar y/o diseñar estructuras a escala nanométrica, dando la posibilidad de obtener un material polimérico final donde los compuestos estén distribuidos en nanodominios mas pequeños que las propias partículas donde están contenidos (50-500nm). De esta manera, los materiales nanoestructurados resultantes ofrecen la posibilidad de obtener un amplio rango de propiedades atractivas.

Los plásticos reforzados son una familia importante de productos en los cuales la incorporación de un elastómero dentro de la matriz polimérica mejora las propiedades mecánicas, principalmente la resistencia al impacto y la tenacidad. En este sentido, la polimerización en miniemulsión puede permitir la incorporación directa de polibutadieno en

partículas de poliestireno, para la producción de materiales reforzados, nanoestructurados, 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 (50%)

Por lo tanto, el objetivo general del trabajo de investigación es la síntesis de nanopartículas híbridas de poliestireno/polibutadieno, con nanoestructura controlada y bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), para su potencial aplicación en plásticos nanoestructurados reforzados, mediante un proceso de bajo impacto medio ambiental como lo es la polimerización en miniemulsión. Para esto, se abordarán problemas ligados a la síntesis como: i) el empleo de diferentes sistemas de iniciación y el estudio de su influencia sobre la cinética de polimerización y la nucleación de partículas; ii) la polimerización con altos contenidos de sólidos para que el proceso resulte de interés industrial; iii) la reducción del monómero residual en los látex mediante diferentes alternativas de post-polimerización, para obtener un producto con bajo contenido de VOCs; y iv) la influencia de las condiciones de polimerización y post-tratamiento sobre la microestructura del polímero, y la morfología de las partículas híbridas en el látex. Finalmente, se realizará un estudio preliminar del desempeño de los principales materiales sintetizados en cuanto a sus propiedades macroscópicas, considerándose su relación con la microestructura y la morfología de las nanopartículas, controladas en el proceso de síntesis.

Capítulo 1: Consideraciones Generales

1.1. INTRODUCCION

La polimerización por radicales libres es una técnica extensamente empleada para la producción de materiales poliméricos comerciales, que puede ser aplicada a una amplia variedad de monómeros en diferentes condiciones de reacción.

La polimerización en masa es la más simple de las polimerizaciones radicalarias. En esta técnica los únicos reactivos son el monómero y un iniciador soluble en éste. Ambos están en una sola fase, no se incluyen otros medios de disolución o dispersión, y si el polímero formado es soluble en el monómero, la polimerización es homogénea. Sin embargo, la naturaleza muy exotérmica de las polimerizaciones y el aumento de la viscosidad con la generación de polímero, se combinan para dificultar tanto la transferencia de calor como la agitación del sistema de reacción, aún a conversiones relativamente bajas. Esta situación podría provocar una autoaceleración y disparo térmico de la reacción de polimerización, por lo que se requiere de equipos de agitación poderosos, de un cuidadoso control de la temperatura y trabajar a conversiones finales moderadas. El monómero no polimerizado debe posteriormente ser separado y recirculado al sistema de reacción. Estos problemas se pueden solucionar en parte, mediante la polimerización en solución, ya que la adición de un solvente reduce la viscosidad del sistema reaccionante, y disminuye la cantidad de monómero por unidad de volumen del mismo, limitando la velocidad de polimerización y el calor generado. Sin embargo, la estructura molecular del polímero obtenido en solución normalmente difiere del producido en masa. Además, la eliminación del solvente del producto final y su posterior recuperación dificulta el proceso y trae aparejado problemas medioambientales y de salud.

Debido a las crecientes regulaciones a nivel mundial para sustituir los procesos y productos basados en solventes orgánicos por otros en base acuosa, los procesos de polimerización en medio disperso presentan actualmente un gran interés industrial. Su principal ventaja se debe a que el empleo de agua abarata el proceso, y reduce la contaminación ambiental y la toxicidad del producto (Asua, 2004). Así por ejemplo, mediante polimerización en emulsión se producen cauchos sintéticos, plásticos, pinturas, adhesivos, aditivos para papel y textiles, materiales de construcción, y modificadores de impacto.

En los procesos en emulsión, el monómero (fase orgánica) se encuentra disperso en una solución acuosa de emulsificante con una concentración que excede 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 distribuido entre las fases; la mayor fracción forma gotas que quedan dispersas en el medio acuoso, una pequeña parte está disuelto 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 normalmente 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 la fase acuosa hasta ser suficientemente hidrofóbicos como para poder entrar a la fase orgánica.

Los mecanismos de nucleación ampliamente aceptados para las polimerizaciones en emulsión incluyen las nucleaciones "micelar (ó heterogénea)", "homogénea", y "coagulativa".

➤ Nucleación micelar (ó heterogénea): los radicales oligoméricos formados en la 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

disminuye porque se convierten en partículas de polímero (sólo una pequeña fracción), y también porque se desintegran para proporcionar emulsificante que estabiliza las partículas en crecimiento (Harkins, 1947).

- Nucleación homogénea: 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 (Priest, 1952; Fitch et al., 1971, 1973, 1975). Este mecanismo permite explicar la formación de partículas de polímero en ausencia de micelas (es decir, con una concentración de emulsificante $< CMC$).
- Nucleación coagulativa: 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 convierten en verdaderas partículas de polímero (Lichti et al., 1983).

Debido a que las gotas de monómero son relativamente grandes (1-10 μm), 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 1.1 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 (Harkins, 1947). El producto resultante es una dispersión de partículas poliméricas en un medio acuoso, que se denomina "látex".

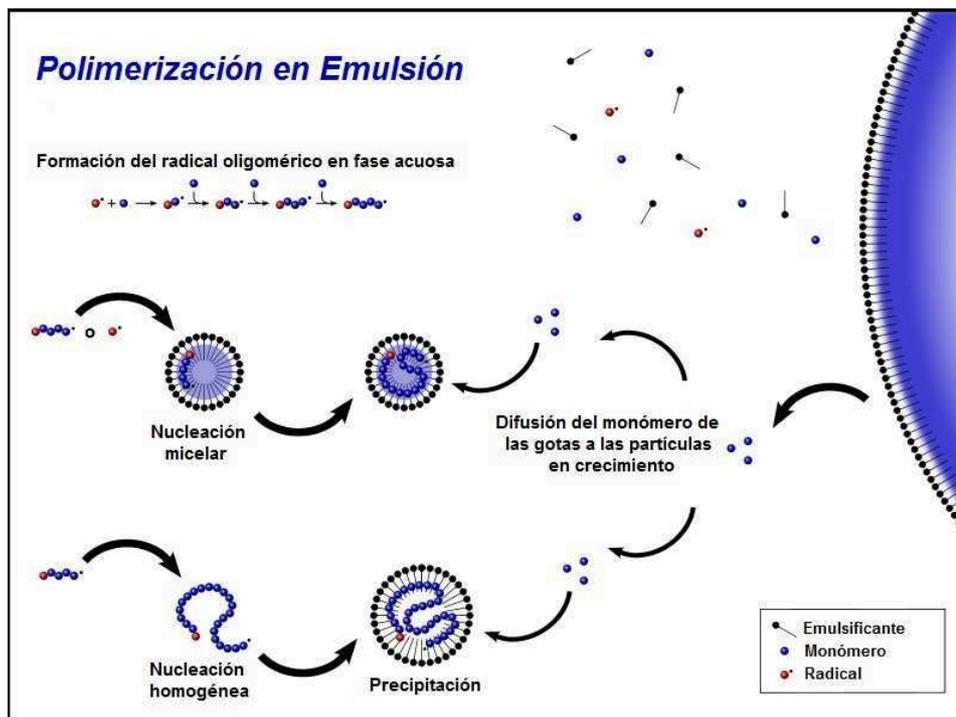


Figura 1.1. Esquema del proceso de polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión ocupa un lugar destacado entre las técnicas de síntesis de polímeros por vía radicalaria ya que permite:

- a- producir dispersiones coloidales de polímero de alto peso molecular; debido a la compartimentalización de la polimerización en las partículas, lo que genera una baja concentración de radicales en las mismas y por lo tanto baja velocidad de terminación;
- b- altas velocidades de polimerización por el elevado número de sitios de reacción;
- c- un adecuado control de la temperatura de reacción, por la baja viscosidad y alta capacidad calorífica del medio acuoso de reacción; y
- d- trabajar a altas conversiones sin dificultar los procesos de mezclado y transferencia de energía en el reactor, reduciendo la recuperación de monómero.

Por otra parte, éste método de síntesis presenta 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 1.2. 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 ya que 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, 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 (El Aasser y Miller, 1997; Sudol y El-Aasser, 1997; Asua, 2002). 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 es no deseable, debido a que afecta negativamente a sus propiedades de aplicación final.

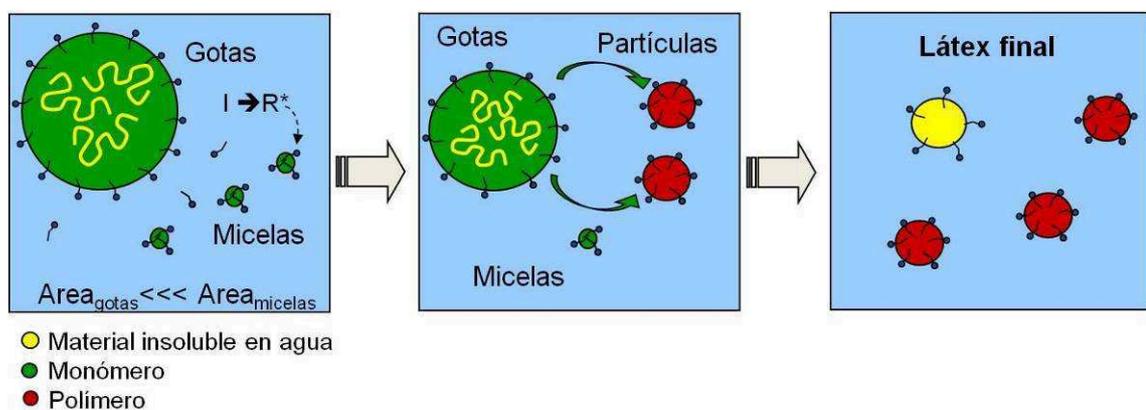


Figura 1.2. Polimerización en emulsión en presencia de un material preformado, altamente hidrófobo.

Sin embargo, este problema se evitaría si la nucleación ocurriera en las gotas de monómero donde se encuentra el material que se desea incorporar, no requiriéndose la difusión del mismo entre las fases. La nucleación en gotas sólo puede ocurrir si el área total de 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 que se conoce como polimerización en miniemulsión.

1.2. POLIMERIZACIÓN EN MINIEMULSIÓN

La diferencia principal de la miniemulsión con la emulsión convencional es el tamaño de gotas de la dispersión. 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 1.3 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; Sudol y El-Aasser, 1997; Schork et al., 1999), lo que permite incorporar eficientemente un material altamente hidrófobo a las partículas de polímero.

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 poder producir altos pesos moleculares, debido a la compartimentación de los radicales libres.

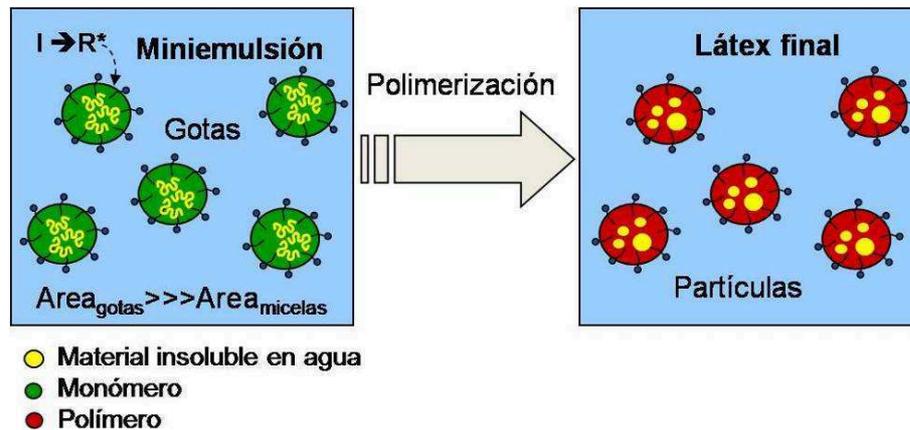


Figura 1.3. Polimerización en miniemulsión en presencia de un material preformado, altamente hidrofóbico.

1.2.1. 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 1.2.2). 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 homogenizada (miniemulsificación) para obtener la miniemulsión. Estos pasos se resumen esquemáticamente en la Figura 1.4. 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 minimulsificación son agitación mediante rotor-stator, ultrasonido, y homogenización de alta presión.

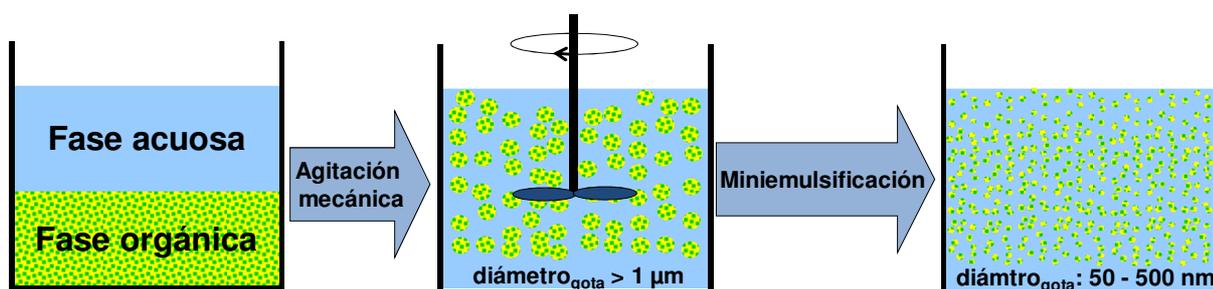


Figura 1.4. Esquema del método de preparación de una miniemulsión.

1.2.1.1. Agitación con rotor – estator

Los dispositivos rotor-estator (ej. Ultra Turrax, Omni mixer) 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 1.5). 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.

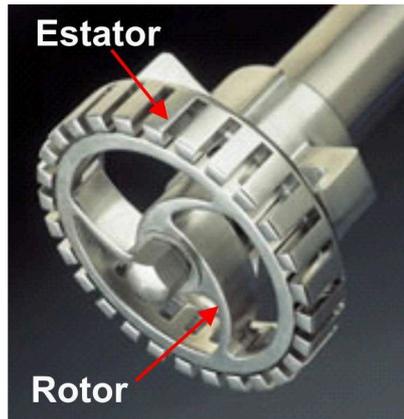


Figura 1.5. Imagen del cabezal de un dispositivo rotor-estator típico.

1.2.1.2. 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 1.6 muestra un esquema del funcionamiento de este equipo con recirculación y un esquema detallado de la válvula.

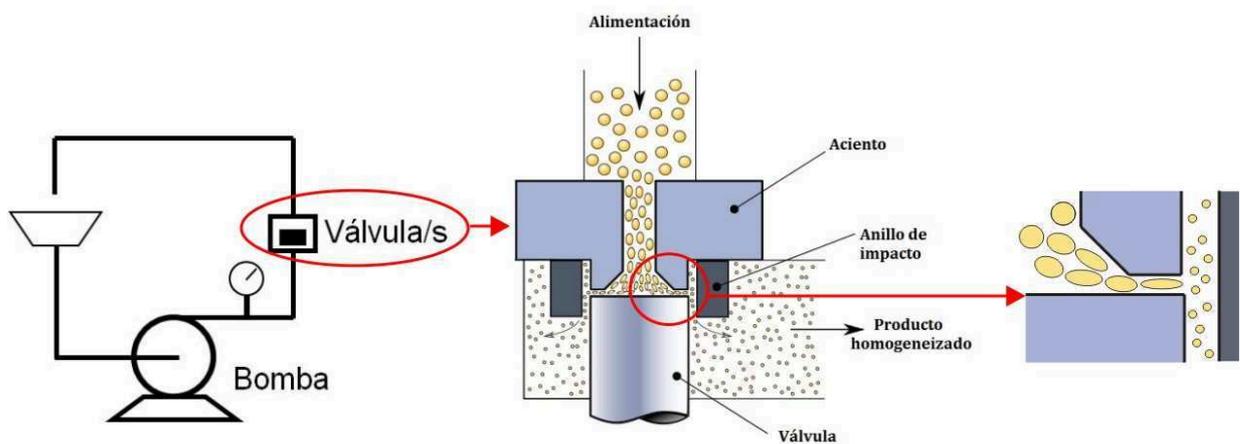


Figura 1.6. Esquema del funcionamiento de un homogeneizador de alta presión.

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).

1.2.1.3. Ultrasonido

El sonicador (Figura 1.7) 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 gotitas 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 1.7. 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 1.8. Al comienzo del proceso de miniemulsificación el tamaño de gotas se reduce rápidamente como muestra el aumento 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.

Como la energía de US se aplica en una región limitada alrededor de la sonda del sonicador, es necesario mantener agitada la dispersión a homogenizar 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.

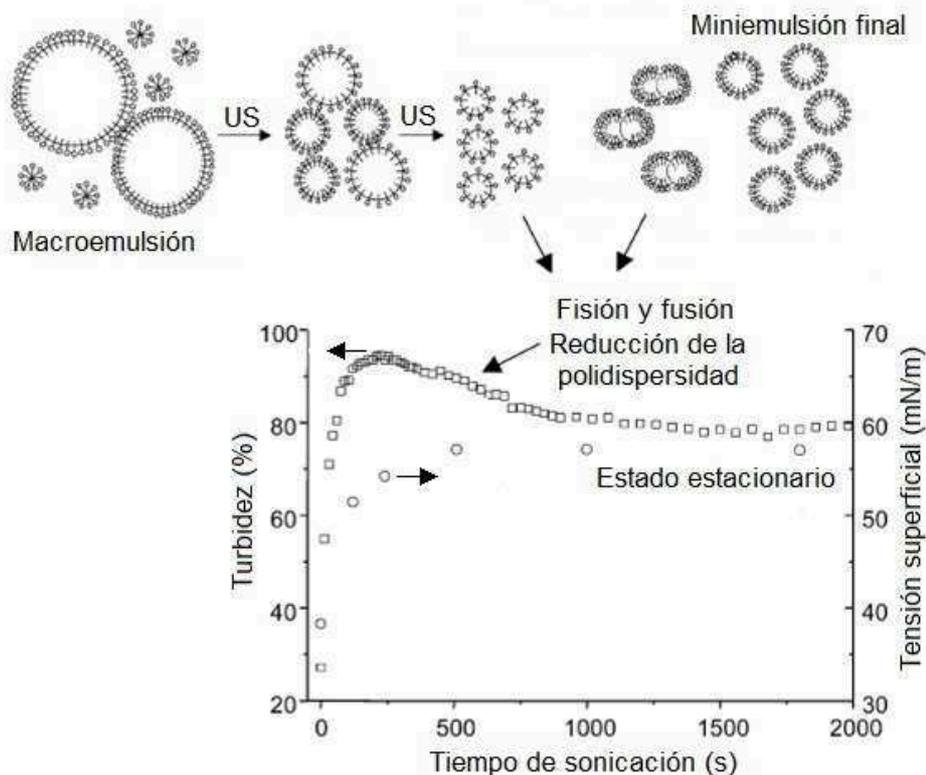


Figura 1.8. Esquema del proceso de formación de la miniemulsión por US, y seguimiento de éste proceso por mediciones de tensión superficial y turbidimetría (Antonietti y Landfester, 2002).

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 (Tang 1992, López et al., 2008), ya que para un sistema determinado \bar{d}_d (homogeneizador) < \bar{d}_d (sonicador) < \bar{d}_d (rotor-estator).

1.2.2. 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.

Anteriormente, fueron descritos los dispositivos de miniemulsificación comúnmente empleados. A continuación se describen los coestabilizantes y emulsificantes y su influencia sobre los fenómenos involucrados empleados en una miniemulsión.

1.2.2.1. 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 es:

$$\frac{\Delta\mu_M}{RT} = \frac{2\sigma\bar{V}_M}{RT} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad 1.1$$

donde σ 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 ideales y T la temperatura. Por lo tanto, si $r_1 > r_2$, el μ_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 "Ostwald ripening", y es la causa de la degradación de la miniemulsión por difusión del monómero. En la Figura 1.9a se esquematiza este fenómeno, representándose la evolución en el tiempo de dos gotas de diferentes tamaños, y las variables μ_M y $[M]$ para cada una (las líneas de trazos representan el valor de las variables μ_M y $[M]$ en la gota pequeña, y las líneas continuas 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 μ_M entre ambas gotas, y por último la desaparición de la más pequeña.

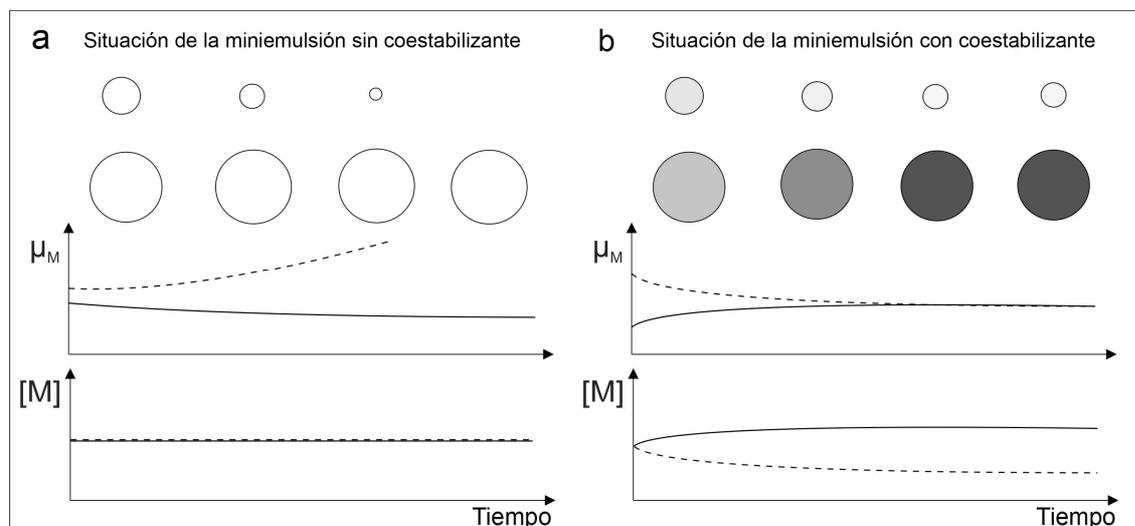


Figura 1.9. Esquema del efecto "Ostwald ripening" sin (a) y con coestabilizante (b), sobre el tamaño de gotas de la miniemulsión, μ_M , y la concentración de monómero en las gotas ($[M]$). Las líneas de trazos representan el valor de las variables μ_M y $[M]$ en las gotas más pequeñas, y las líneas continuas 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 el fenómeno

"Ostwald ripening", ya que éste compuesto permite compensar y equilibrar el μ_M del monómero en gotas de diferentes tamaños, como lo muestra la Figura 1.9b. En este sentido, la difusión del monómero desde la gota pequeña a la más grande es compensado por el aumento de la concentración del coestabilizante en la gota más pequeña.

Los coestabilizantes generalmente usados son alcoholes grasos (ej. alcohol cetílico) o alcanos de larga longitud de cadena (ej. hexadecano). 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). Varios autores han estudiado el empleo de otros compuestos con baja solubilidad en agua para reducir la degradación difusional en los sistemas en miniemulsión. Alducin et al. (1994a) emplearon una serie de iniciadores solubles en fase orgánica (peróxido de lauroílo, peróxido de benzoilo y 2,2'-azobisisobutironitrilo) con diferentes solubilidades en agua, con el objetivo de reducir la degradación difusional en la polimerización en miniemulsión de estireno (St), encontrando que sólo el peróxido de laurílo es lo suficientemente insoluble en agua como para evitar la degradación de las nanogotas durante la polimerización. También, se ha estudiado el empleo de coestabilizantes reactivos, capaces de ser incorporados a las cadenas poliméricas durante la polimerización. Así por ejemplo, Chern y Chang (2002), emplearon metacrilato de laurílo y metacrilato de estearilo como coestabilizantes reactivos en la polimerización en miniemulsión del St.

Convencionalmente se ha establecido que un coestabilizante efectivo es un compuesto altamente insoluble en agua, con alta solubilidad en el monómero y de bajo peso molecular. Sin embargo, compuestos de alto peso molecular como son los polímeros también pueden emplearse para reducir el fenómeno "Ostwald ripening" (Reimers et al., 1995). Aunque la eficiencia de estos compuestos es menor respecto a los coestabilizantes convencionales, es posible reducir la degradación difusional durante un tiempo suficiente para llevar a cabo la polimerización con nucleación en gotas (Schork et al., 2005). Cuando se utiliza un polímero como coestabilizante hay que tener en cuenta un conjunto de consideraciones como su

solubilidad máxima en el monómero, el incremento de la viscosidad de la fase orgánica que puede influir en la reducción del tamaño de gotas de la miniemulsión, el tamaño de las moléculas de polímero en la solución de monómero ($R_g = A\bar{M}_w^{1/2}$; donde R_g es el radio de giro del polímero, A es una constante y \bar{M}_w el peso molecular medio en peso del polímero) que puede resultar grande y limitar la reducción del diámetro de la gota que lo aloja, y la capacidad máxima de hinchamiento del polímero.

El efecto de la capacidad máxima de hinchamiento de una miniemulsión según el tipo de coestabilizante, puede explicarse a partir de la expresión de la energía libre parcial molar de Gibbs, que para el caso de gotas de monómero que contienen un compuesto insoluble en agua está dada por la ecuación

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \ln(\phi_M) + (1 - m_{Mh})\phi_h + X_{Mh}(\phi_h)^2 + \frac{2\sigma\bar{V}_M}{rRT} \quad 1.2$$

donde ϕ_M y ϕ_h son las fracciones en volumen de monómero y coestabilizante, respectivamente, m_{Mh} el cociente entre el volumen molar del monómero y del coestabilizante, y X_{Mh} el parámetro de interacción entre el monómero y el coestabilizante. En dicha expresión, el límite máximo de hinchamiento de las gotas en el equilibrio se alcanza cuando $\Delta G_M = 0$. Los resultados de esta ecuación en el equilibrio para distintos tipos de coestabilizantes y gotas de diferentes radios, fueron calculados por Asua (2002) y se muestran en la Figura 1.10. La ecuación 1.2 se resolvió para una miniemulsión con $X_{Mh} = 0.5$; $\bar{V}_M = 1.10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$; $\sigma = 5.10^{-3} \text{ N/m}$ y a $T = 333 \text{ K}$. Como ejemplo, $m_{Mh} = 0.5$ representa un coestabilizante con un volumen molar dos veces el del monómero, es decir de bajo peso molecular, mientras que $m_{Mh} = 0$ corresponde a un polímero, donde el volumen molar del mismo es muy superior al del monómero. Puede observarse, que los compuestos de bajo peso molecular generan un alto grado de hinchamiento (gotas con una relación volumétrica

monómero/coestabilizante elevada), mientras que con polímeros se obtiene un hinchamiento mucho menor. Esto también demuestra, que una miniemulsión a la cual se incorpore una cantidad baja de polímero (2 – 4%), no es estable debido a que el máximo hinchamiento, es aproximadamente 80% de monómero y 20% de polímero. Esto significa que una gota de 500 nm de diámetro, que inicialmente contiene 2% de polímero deberá perder el 92% de monómero, reduciendo su tamaño a 230 nm (Asua 2002), para alcanzar el equilibrio de hinchamiento del polímero. Esto a su vez generará la formación de gotas puras de monómero. Por esta razón, cuando se incorpora un polímero a una miniemulsión, para obtener gotas estables también se debe agregar un coestabilizante de bajo peso molecular, que permita contrarrestar la baja capacidad de hinchamiento del polímero.

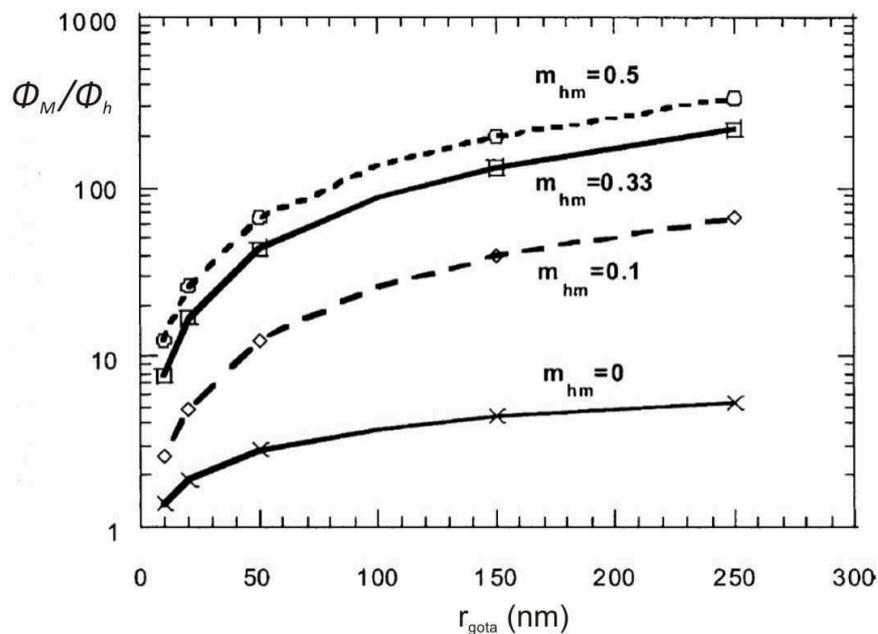


Figura 1.10. Efecto del tamaño de gotas y del tipo de coestabilizante sobre la capacidad máxima de hinchamiento (Asua 2002).

1.2.2.2. 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 and 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-Asser and 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 5×10^{-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 1.11. 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 1.11a), y generar un buen recubrimiento de las mismas por el emulsificante (Figura 1.11c). Sin embargo, con exceso de SLS, que corresponde a una baja tensión superficial del látex (Figura 1.11b), 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 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.

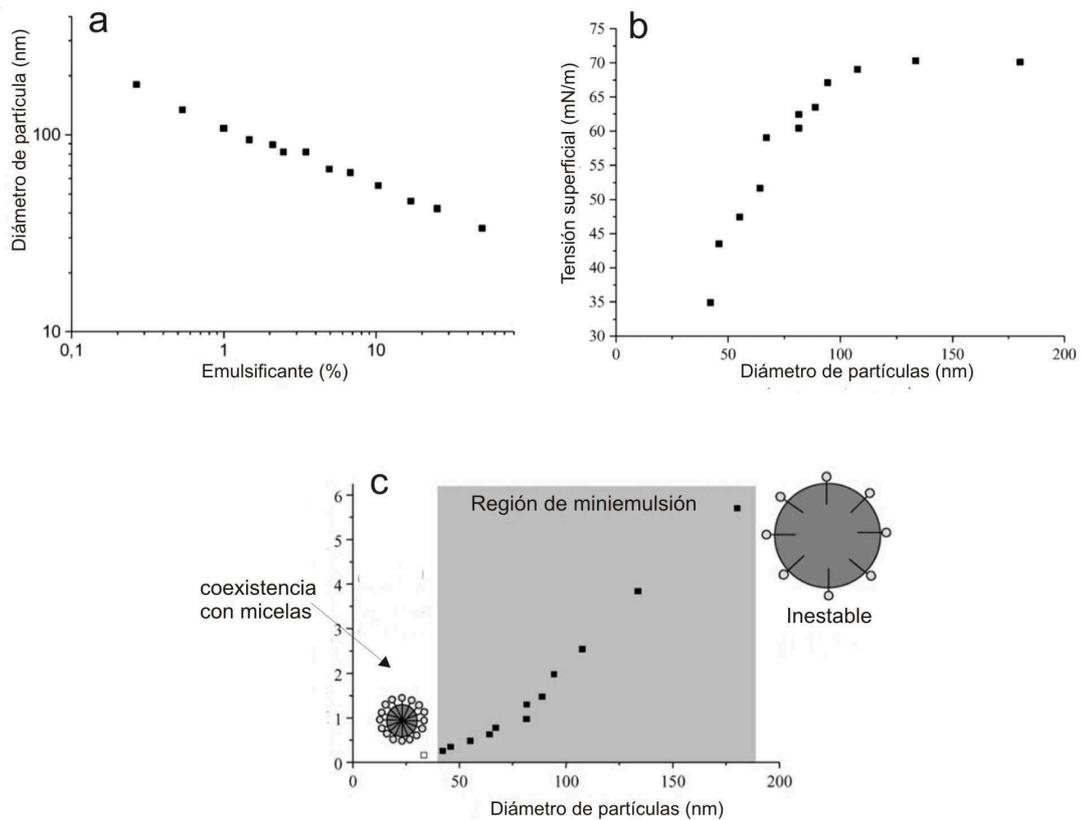


Figura 1.11. Efecto del contenido de emulsificante sobre el tamaño medio de partículas de látex (a), y su relación con la tensión superficial (b) y con el área de partículas cubiertas por emulsificante (c). (Antonietti y Landfester, 2002).

1.2.3. 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}_v y la DSD a lo largo del tiempo, empleando técnicas como Dispersión de Luz Dinámica (DLS) (Chern y Chen 1997a; 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; Wang y Schork 1994; Reimers y Shork 1996; Gooch et al., 2000), 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 (Rodríguez et al., 2007; Lopez et al., 2011; Jasinski et al., 2014). 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 a lo largo del trabajo experimental de ésta Tesis, y las características de la medición y del equipo empleado se detallan en el Capítulo 2 (sección 2.3.1.2).

1.2.4. Polimerización en miniemulsión – nucleación.

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 las mismas. 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 (Miller et al., 1995; Blythe et al., 1999a), 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 (Saethre et al., 1995; Lim y Chen 2000). 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 St y acrilato de butilo, 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 de 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; López et al., 2011) 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 and Liou 1999b).

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 $N_p / N_d \ll 1$.

1.2.5. 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 ésta técnica se emplee en la síntesis de productos que requieren del contacto de materiales y que no podrían obtenerse por otros métodos. En lo que sigue, se detallan algunas de las aplicaciones de ésta técnica de polimerización, que se han investigado hasta el momento.

1.2.5.1. 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 del 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., 1999a; Miller et al., 1995). Por esta razón, mediante polimerización en miniemulsión es posible sintetizar látex con contenidos de sólidos superiores al 60% (Unzué y Asua 1993; Leiza et al., 1997) y con viscosidades mucho menores que las de los mismos látex sintetizados por polimerización en emulsión (Masa et al., 1993).

1.2.5.2. 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). La característica de la polimerización en

miniemulsión de evitar la transferencia de materia a través de la fase acuosa, ha permitido incorporar resinas alquídicas, epóxicas, 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, en una única etapa de polimerización en la cual ocurren al mismo tiempo reacciones de polimerización radicalaria y de policondensación. 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 la estructura molecular del polímero híbrido (Minari et al. 2009a) y la reducción del contenido de VOCs por post-polimerización con iniciadores redox (Minari et al., 2009b).

1.2.5.3. 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 TiO_2 , que se encuentran dispersos en las gotas de monómero (en este caso St). Bechthold et al. (2000) también estudió la encapsulación mediante polimerización en miniemulsión de CaCO_3 en partículas de poliestireno (PS) conteniendo hexadecano como coestabilizante, extendiendo luego el método a la encapsulación de negro de humo.

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

como por ejemplo la detección por resonancia magnética y la destrucción de células tumorales por hipertermia.

1.2.5.4. 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 1.12 resume los diferentes métodos en miniemulsión que se emplean para éste propósito. En el caso a) de la Figura 1.12, 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).

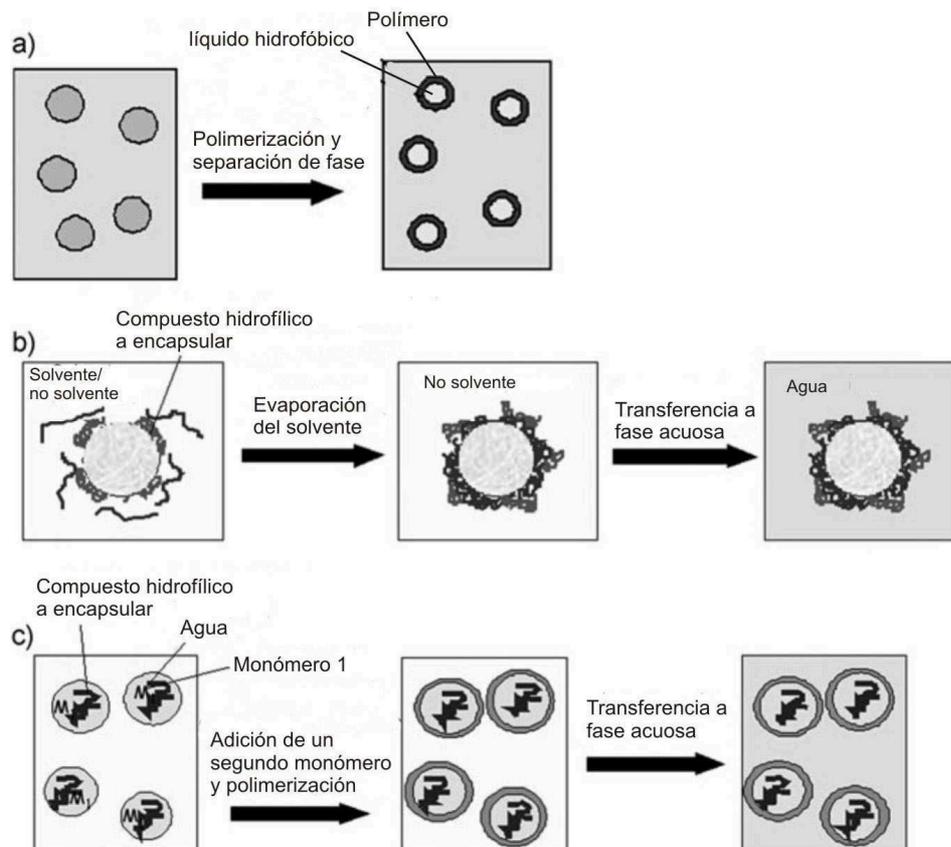


Figura 1.12. Técnicas de formación de nanocápsulas, por polimerización en miniemulsión (Landfester et al. 2009).

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 1.12 c), o por procesos de nanoprecipitación (Figura 1.12 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.

1.3. POLIESTIRENO REFORZADO

Uno de los aspectos más importantes en el desarrollo de materiales termoplásticos de ingeniería es obtener una buena combinación de propiedades mecánicas y de procesabilidad con bajo costo. El principal objetivo es alcanzar un balance entre rigidez, resistencia y tenacidad en el material. La tenacidad es la capacidad de los materiales de absorber energía de deformación sin romperse cuando son sometidos a un esfuerzo. Los materiales plásticos son de naturaleza viscoelástica y por lo tanto sus propiedades mecánicas dependen de la velocidad de deformación, por lo cual muchos resultan frágiles al ser sometidos a una fuerza de impacto (alta velocidad). Este es el caso del PS, que a pesar de ser un material termoplástico con excelentes propiedades eléctricas, moldeable, transparente y de bajo costo, resulta frágil y con pobre resistencia al impacto.

La resistencia al impacto de polímeros frágiles se puede mejorar efectivamente por la incorporación apropiada de un elastómero. Se ha demostrado que la inclusión de partículas de caucho dispersas en una matriz frágil como el PS actúan como concentradoras de esfuerzo, facilitando la disipación uniforme de la energía y reduciendo la tendencia a la fractura por impacto (Keskkula et al., 1987; Yamaoka 1995).

Para reforzar el PS, comúnmente se utiliza polibutadieno (PB), que es un caucho

sintético producido por polimerización aniónica o por coordinación, en solución, del monómero 1,3-butadieno (B), empleando catalizadores de Li o catalizadores de Ziegler-Natta, basados en metales de transición. En cuanto a la microestructura de la cadena polimérica, el B puede polimerizar de tres maneras diferentes, dando las estructuras *cis*-1,4, *trans*-1,4 y 1,2-vinilo (Figura 1.13). La proporción de cada estructura en la cadena de PB está determinada por el tipo de catalizador empleado en la síntesis, y determina las características físicas, y de aplicación del material. En función del número de unidades *cis*-1,4 en la estructura del polímero, el PB se clasifica como alto *cis* (*cis*-1,4: > 93 %) o medio *cis* (*cis*-1,4: 36 - 38 %). El primero se utiliza principalmente en la fabricación de neumáticos, mientras que el segundo tiene como principal aplicación la síntesis de poliestireno de alto impacto (HIPS).

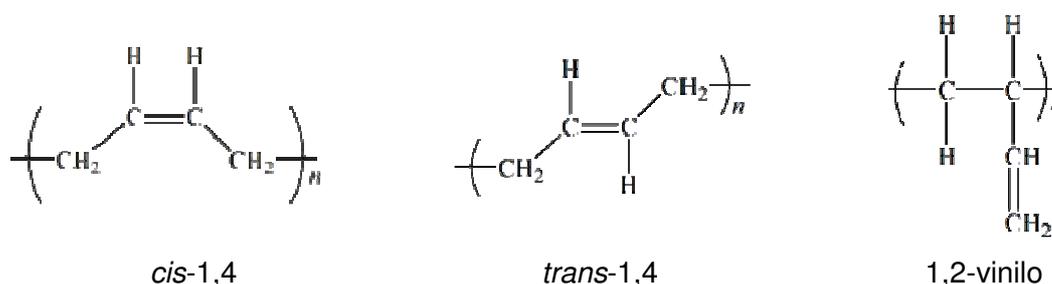


Figura 1.13. Posibles microestructuras del PB.

1.3.1. Poliestireno de alto impacto

A partir de la polimerización radicalaria en masa de St en presencia de PB disuelto, se obtiene el HIPS, un material con mayor resistencia al impacto respecto al propio PS, o a la mezcla física entre PS y PB, el cual está constituido por dominios discretos de PB inmersos en una matriz de PS. La cantidad de PB que se puede agregar está limitada por la solubilidad de esta goma en St y por la alta viscosidad de la solución resultante, trabajándose normalmente con contenidos de PB menores al 10%.

La compatibilidad entre las fases de PS y PB se logra por la formación de copolímero de

injerto mediante el crecimiento de ramas de PS sobre las cadenas de PB. El injerto ocurre principalmente por abstracción de un H alílico de la cadena de PB, por medio de un radical primario del iniciador (Brydon et al., 1973), formándose un radical sobre la cadena de PB. Los radicales primarios de PB, pueden reaccionar entre sí originando entrecruzamiento (Figura 1.14a), o polimerizar con St dando origen a copolímero de injerto (PS-g-PB). El macro radical PS-g-PB puede terminar por transferencia, con St u otra molécula del medio, o por combinación con otro macro radical de PS, formándose una molécula con estructura en "T" (Figura 1.14b). Cuando dos macroradicales PS-g-PB terminan por combinación entre sí se obtiene una molécula en forma de "H" (Figura 1.14c). Esta combinación puede considerarse como una especie de entrecruzamiento, que involucra cadenas de PS, y al igual que el entrecruzamiento entre moléculas de PB, aumentan la rigidez del sistema.

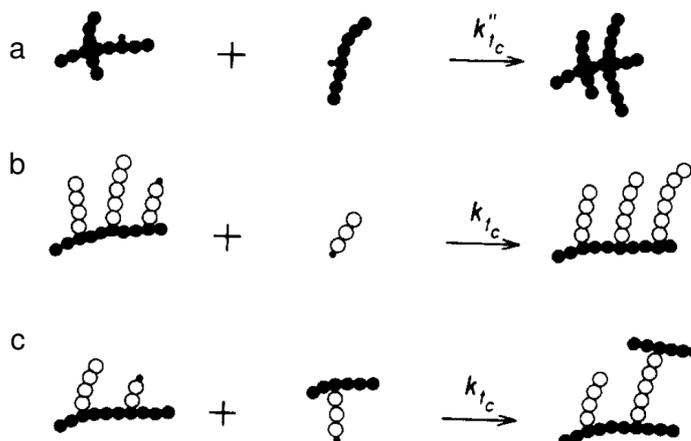


Figura 1.14. Posibles mecanismos para la obtención de: (a) entrecruzamiento de PB; (b) copolímero de injerto con estructura en "T"; (c) copolímero de injerto con estructura en "H". (Estenoz et al., 1996)

1.3.1.1. Proceso de producción

El HIPS se sintetiza industrialmente por polimerizaciones en masa o en solución concentrada. Diversos trabajos se han enfocado en el estudio de la cinética de polimerización, la evolución de la distribución de pesos moleculares, la generación de injerto (Huang y Sundberg, 1995; Estenoz et al., 1999; Casis et al., 2006), y la dinámica del

proceso industrial (Estenoz, et al., 1998; Verazaluce-Garcia et al., 2000; Luciani et al., 2005; Flores-Tlacuahuac et al., 2006), mediante el empleo de modelos matemáticos del proceso de polimerización.

En la producción de HIPS, el St se polimeriza en presencia de 5 - 10% en peso de PB, con una pequeña cantidad de solvente, y en presencia de iniciadores químicos. El proceso continuo involucra 4 etapas: disolución, prepolimerización, acabado y devolatilización. En la primera etapa el PB se disuelve en St a baja temperatura (70 °C). La prepolimerización se lleva a cabo a 90 – 120 °C, bajo buenas condiciones de agitación, hasta alcanzar una conversión de St del 30% aproximadamente. Luego, durante la etapa de acabado la polimerización continúa a 150 °C sin agitación para preservar la morfología desarrollada durante la prepolimerización. En el proceso continuo, la conversión final del St está restringida a valores inferiores a 75 %, por lo cual se requiere una etapa posterior de devolatilización (a 250 °C), para eliminar el St remanente y el solvente (Martin et al., 2003; Meira et al., 2007).

1.3.1.2. Morfología del HIPS

En la Figura 1.15 se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) donde se observa la morfología típica del HIPS desarrollada durante la prepolimerización. Antes de la observación, una delgada capa de este material cortada por ultramicrotomo criogénico, se tiñe positivamente con OsO₄, donde los dobles enlaces del PB reaccionan con el Os dando en la imagen un color oscuro/negro a la fase que contiene goma, y quedando translucido/blanco el PS. La morfología presentada en la Figura 1.15 se denomina “salame”, en la cual las partículas de PB, dentro de la matriz de PS, presentan múltiples oclusiones de PS.

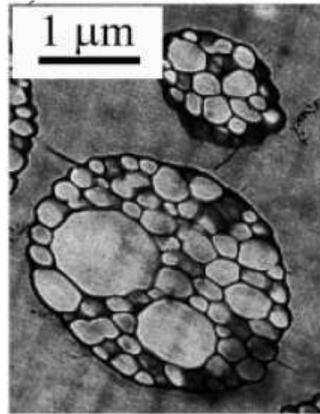


Figura 1.15. Imagen de TEM de una muestra de HIPS (Meira et al., 2007).

En la Figura 1.16 se presenta un diagrama de fases triangular para el sistema St-PS-PB, donde aparecen representadas las etapas del proceso de polimerización (Casis et al., 2006), e imágenes de TEM que muestran la formación de la morfología.

La polimerización comienza con una solución de PB en St (punto A). Entre 0.5 y 2% de conversión (punto B), el PS formado deja de ser soluble en la solución PB-St, y ocurre la “separación de fases” formándose gotas ricas en PS que están dispersas en la fase rica en PB (Figura 1.16b). Aproximadamente entre 5 y 25% de conversión ocurre la “inversión de fase”. Este fenómeno se detecta macroscópicamente como un cambio repentino en la viscosidad de la solución reaccionante, ya que durante esta etapa la fase rica en PS pasa a ser la fase continua, con una menor viscosidad que la fase rica en PB que pasa a ser la dispersa (Figura 1.16c), quedando algunas partículas ricas en PS dentro de la fase rica en PB, que luego originan las oclusiones de PS en la morfología “salame”.

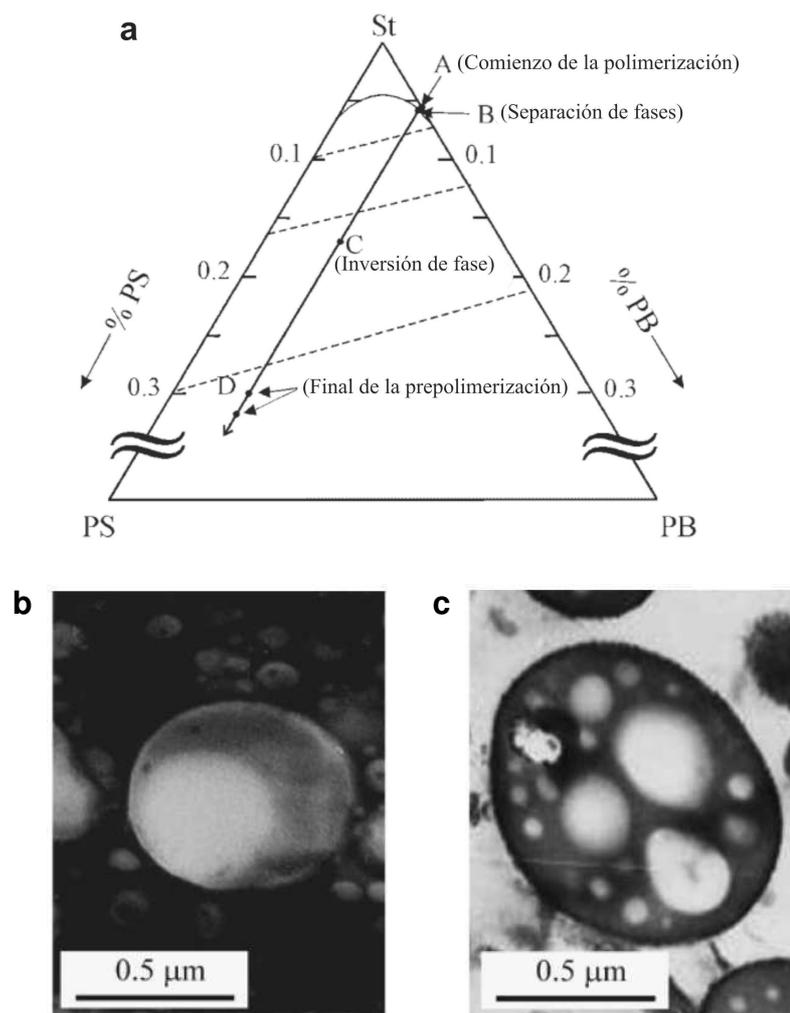


Figura 1.16. Diagrama de fases triangular, que representa el proceso de polimerización de St con PB (a) (Casis et al, 2006), y evolución de la morfología de partícula. Imágenes de TEM instantes antes (b), y después de la inversión de fase (c) (Meira et al., 2007).

Tanto la inversión de fase como la morfología de las partículas se rigen por la agitación y la eficiencia de injerto (es decir, la fracción de St injertado con respecto al total de St polimerizado). El copolímero de injerto PS-g-PB que se genera en las primeras etapas de la prepolimerización reduce la tensión interfacial entre las fases, promueve la inversión de fase y controla el tamaño de la fase rica en PB, (Meira et al., 2007). Fischer y Hellmann (1996), y Leal y Asua (2009), estudiaron en detalle el proceso de formación de la morfología en el HIPS. Según los primeros autores, la inversión de fase ocurre cuando el volumen de la fase rica en PS es igual al volumen de la fase rica en PB. Además, proponen que después de la

inversión de fase, las moléculas de copolímero con dos o más ramas de PS se ubican en la interfase externa de las partículas de goma, compatibilizando éstas con la matriz de PS, mientras que las moléculas de copolímero con una sola rama de PS se ubican en la interfase de las oclusiones de PS. Por otra parte, Leal y Asua (2009), determinaron que el grado de polímero de injerto formado es el principal factor que controla el desarrollo de la morfología, ya que elevados grados de injerto permiten estabilizar mayor interfase PS-PB y favorecer la formación de la morfología salame, pero consideran que no hay razón cinética para que ocurra la segregación de las moléculas de copolímero según el número de ramas de PS, después de la inversión de fase.

Este tipo de material no es transparente como lo es el PS, y esto se debe a la diferencia entre los índices de refracción de ambos polímeros, y al tamaño relativamente grande de las partículas de PB (generalmente $> 1 \mu\text{m}$) respecto a la longitud de onda visible, que dispersan la luz que incide sobre el material.

Por otra parte, es posible obtener un HIPS transparente mediante el empleo de copolímeros en bloque PS-b-PB sintetizados por polimerización aniónica (Kitchen and Szalla 1969; Fahrbach et al., 1975). Cuando ocurre la separación de fases de los diferentes bloques, se forman estructuras lamelares en lugar de partículas discretas. El espesor de las capas es mucho menor que el tamaño de las partículas de PB en la morfología salame, de modo que no se produce la dispersión de luz en los límites de fases.

1.3.2. Modificadores de impacto sintetizados por polimerización en emulsión.

Alternativamente, se ha demostrado que el PS puede ser efectivamente reforzado por incorporación de partículas sub-micrométricas constituidas por un núcleo de PB y una coraza de PS (Gao et al., 2006, 2007; Cai et al., 2013). Éste tipo de partículas, que se denominan “modificadores de impacto”, se sintetizan por polimerización en emulsión de St sobre una siembra de PB. Gao et al. (2006, 2007), y Cai et al. (2013) estudiaron la síntesis de éste tipo de partículas empleando iniciadores solubles en fase orgánica (Gao et al.,

2007), iniciadores solubles en fase acuosa (Cai et al., 2013), e iniciadores redox (Gao et al., 2007; Gao et al., 2006), y variando la cantidad de PS en la coraza (Gao et al., 2006; Cai et al., 2013). Además, evaluaron las propiedades mecánicas de los materiales que resultaron de mezclar estas partículas con PS comercial.

Cuando se emplearon iniciadores redox, Gao et al. (2007) observaron que las partículas presentaron pequeñas oclusiones de PS en el interior del núcleo de PB, resultando un material con baja resistencia al impacto. Sin embargo, se obtuvieron mejores propiedades mecánicas en los materiales con partículas sintetizadas mediante el iniciador soluble en fase orgánica, 1,2-azobisisobutironitrilo, atribuyéndose éstas mejoras a las oclusiones de PS de mayor tamaño en el núcleo de PB.

También, Gao et al. (2006) y Cai et al. (2013), observaron que el contenido de copolímero de injerto formado PB-g-PS durante la síntesis de las partículas, afectó la distribución de las mismas en la matriz de PS del material final, y esto influyó sobre sus propiedades mecánicas.

Por otra parte, Dai et al. (2010) combinaron éste tipo de partículas sub-micrométricas con morfología núcleo-coraza, con HIPS comercial de morfología salame, con el objetivo de evaluar el desempeño mecánico en un sistema con distribución de tamaño de partículas de goma bimodal. Los autores observaron mejoras significativas en la resistencia al impacto de los materiales, principalmente cuando se emplearon modificadores de impacto sintetizados con iniciadores redox.

1.3.3. Poliestireno reforzado por polimerización en miniemulsión

Muchos trabajos se han enfocado en el estudio de la polimerización en miniemulsión de St, investigándose diferentes aspectos como la estabilidad de la miniemulsión al emplear distintos emulsificantes y coestabilizantes, la cinética de polimerización y nucleación, el empleo de diferentes iniciadores, y el desarrollo de modelos matemáticos para describir el

sistema, entre otros. En la Tabla 1 se presentan éstos trabajos, indicándose los principales aspectos investigados en cada caso.

Tabla 1.1. Principales artículos sobre polimerización en miniemulsión de St y aspectos investigados.

Autores	Descripción de los aspectos investigados
Alduncin et al. (1994a)	Investigaron el empleo de diferentes iniciadores solubles en fase orgánica, respecto a su capacidad de actuar como coestabilizantes.
Alduncin et al. (1994b)	Estudiaron la evolución de las distribuciones de pesos moleculares a lo largo de la polimerización en miniemulsión, cuando se emplean diferentes iniciadores. Empleando un modelo matemático investigaron el efecto de la compartimentalización de los radicales sobre los pesos moleculares para cada sistema de iniciación.
Miller et al. (1995)	Estudiaron el mecanismo de polimerización en miniemulsión mediante mediciones de la velocidad de polimerización por calorimetría diferencial de barrido, y de la PSD por TEM.
Chern y Chen (1997a, 1997b)	Investigaron la estabilidad de miniemulsiones preparadas con coestabilizantes reactivos como el dodecil metacrilato y el estearil metacrilato.
Chern y Liou (1999a, 1999b)	Analizaron el efecto del tipo de iniciador sobre el proceso de nucleación, usando un pigmento insoluble en agua disuelto en las gotas de monómero, que permitió determinar el número de partículas formadas por nucleación en gotas.
Blythe et al. (1999a, 1999b, 2000)	Estudiaron la incorporación de pequeñas cantidades de PS preformado (1%), de diferentes pesos moleculares, en las miniemulsiones de St, y su efecto sobre la cinética de polimerización y nucleación.
Jia et al. (2007)	Investigaron el empleo de un PB líquido de bajo peso molecular, como coestabilizante, analizando su efecto sobre la estabilidad de la miniemulsión, diámetro de gotas de la misma, y cinética de polimerización.
Yildiz y Landfester (2008)	Estudiaron el empleo de un macroiniciador, que a su vez actúa como emulsificante, evaluando su eficiencia como iniciador y su capacidad para obtener miniemulsiones y látex estables.
Costa et al. (2013)	Investigaron experimental y computacionalmente diferentes homopolimerizaciones en miniemulsión, incluyendo la de St, y empleando un iniciador soluble en fase orgánica. Analizaron y explicaron la variación de la velocidad de polimerización con el tamaño de partículas.

Como se discutió previamente, la polimerización en miniemulsión representa una alternativa para la síntesis de látex híbridos, ya que permite la incorporación de un

componente hidrofóbico en las partículas de polímero. En este sentido, podría emplearse como una alternativa para incorporar PB comercial, (por ejemplo, el mismo que se emplea en la producción de HIPS) en nanopartículas de PS, obteniéndose un PS reforzado con las ventajas medioambientales y tecnológicas que presentan los métodos de polimerización en medio disperso acuoso frente a los procesos en masa. Sin embargo, hasta el momento, existen pocos trabajos que hagan referencia a la producción de PS reforzado con PB mediante polimerización en miniemulsión. Estos trabajos se enfocan principalmente en la síntesis y estudio de la cinética de polimerización. Así, Jeong et al. (2002, 2003) incorporaron una goma a base de PB en partículas de PS por polimerización en miniemulsión, con el objetivo de sintetizar partículas híbridas que puedan emplearse como modificadores de impacto. La goma empleada fue un copolímero tribloque PS-PB-PS (Kraton®), estudiándose el proceso de miniemulsificación (Jeong et al., 2003), la cinética de polimerización y la morfología de las partículas híbridas (Jeong et al., 2002). Por otra parte, en la Tesis de Maestría de Reveilleau (2011) se investigó la incorporación de PB de diferentes pesos moleculares ($543 \times 10^3 \text{g/mol}$, $284 \times 10^3 \text{g/mol}$ y $7.5 \times 10^3 \text{g/mol}$) en nanopartículas de PS, obtenidas mediante polimerización en miniemulsión, con 20% de contenido de sólidos. Se consideró la cinética de polimerización, la morfología de las partículas, y los pesos moleculares de los polímeros obtenidos, empleando diferentes iniciadores. En el Capítulo 4 de esta Tesis se presentan mayores detalles sobre dichos trabajos.

Capítulo 2: Materiales, Procesos y Métodos de Caracterización

2.1. MATERIALES

La Tabla 2.1, contiene la descripción de todos los reactivos que se utilizaron a lo largo del trabajo experimental de la presente Tesis. Con la excepción del monómero estireno (St), los demás reactivos se utilizaron como fueron recibidos. El St se lavó con una solución al 10% de hidróxido de potasio, para remover los inhibidores, y luego con agua desmineralizada hasta obtener el mismo pH del agua de lavado. Posteriormente, se le agregó CaCl_2 , para eliminar las trazas de agua, y finalmente se lo filtró. A lo largo de todo el trabajo experimental se empleó agua desmineralizada.

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

Reactivo	Función	Proveedor	Características
St	Monómero	Petrobrás Argentina S.A.	Grado técnico
Persulfato de potasio (KPS)	Iniciador	Mallinckrodt	99% de pureza
Peróxido de benzoílo (BPO)	Iniciador	B.D.H.	Con 30% de agua
tert-butil hidroperóxido (TBHP)	Iniciador	AkzoNobel (Perkadosx L-W75)	Con 25% de agua
Ácido Ascórbico (AsAc)	Iniciador	Aldrich	70/30 TBHP/agua
tert-butilperoxi 2-ethylhexil carbonato (TBEC)	Iniciador	Cicarelli	95% de pureza
Hexadecano (HD)	Coestabilizante	AkzoNobel (Trigonox 117)	Pureza \geq 99%
Lauril sulfato de sodio (SLS)	Emulsificante	Merck	95% de pureza
Dowfax 2EP (o Dowfax 2A1; dodecil difenil-eter)	Emulsificante	Cicarelli	45% de pureza
		Dow	

disulfonato de sodio)			
iso-octil-3-mercaptopropionato (<i>i</i> OMP)	Agente de Transferencia de Cadena (CTA)	Aldrich	Mezcla de isómeros > 99%
tert-dodecil mercaptano (tDM)	CTA	Fluka	95% de pureza
Hidroquinona (HQ)	Inhibidor de radicales libres	Fluka	> 99% de pureza
Metil etil cetona (MEK)	Solvente selectivo en la determinación de poliestireno injertado	Anedra	99% de pureza
Ciclopentano (CP)	Patrón interno en cromatografía gaseosa	Fluka	≥ 99% de pureza
Alcohol isopropílico	Agente de coagulación de los látex	Cicarelli	Pro-análisis
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

Las siguientes gomas se emplearon como polímeros preformados durante el trabajo experimental de esta Tesis.

- Polibutadieno (PB, Buna CB 55 GPT) provisto por Lanxess, que corresponde a un PB “*médium cis*” (36% de dobles enlaces *cis* 1,4), sintetizado en solución con catalizadores de Li.

- Dos cauchos estireno-butadieno (SBR) provistos por Petrobras Argentina S.A.: uno de ellos correspondiente al producto comercial Arpol 1502 de alto peso molecular (SBH), y otro no comercial de bajo peso molecular (SBL), ambos aleatorios y sintetizados por polimerización en emulsión a baja temperatura.

Las principales características moleculares de dichas gomas se resumen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Características básicas de las tres gomas utilizadas.

Goma	Contenido de PB [% peso]	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ (g mol ⁻¹)	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ (g mol ⁻¹)
PB	100	142.8	281.2
SBH	76.5	105.0	305.0
SBL	76.5	25.3	91.3

2.2. PROCESOS

2.2.1. Miniemulsificación

La fase orgánica se preparó disolviendo el polímero preformado (PS, PB o SBR) en una mezcla de St y HD, que se mantuvo durante 12 h con agitación para permitir la completa disolución del polímero. 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 los experimentos en los que se incorporó 10% w/w de PB se empleó agitación mecánica (500 rpm) para lograr la emulsificación, debido a la alta viscosidad de la fase orgánica. En el caso de las polimerizaciones en las que se emplearon iniciadores solubles en fase orgánica (TBEC o BPO) o CTA, éstos se incorporaron en la solución de St previo a la mezcla con la fase acuosa.

Para un sistema determinado, 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 el 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 periodos “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 se variaron de un sistema a otro.

Para eliminar el calor generado durante la sonicación se emplearon dos alternativas. En el caso de las miniemulsiones correspondientes a los experimentos de los Capítulos 3 y 4, en los cuales se trabajó con contenidos de sólidos moderados (20 – 30%), la sonicación se realizó colocando el recipiente que contenía la miniemulsión (200 ml aproximadamente) dentro de un baño de hielo, y manteniendo la miniemulsión agitada para que todas las gotas pasen por la región de sonicación cercana a la sonda del sonicador. Para los experimentos de los Capítulos 5 y 6 que involucraron altos contenidos de sólidos (40 - 50%), fue necesario realizar la sonicación sobre un volumen de miniemulsión más pequeño (80 – 90 ml), para aumentar la energía entregada al sistema y reducir el diámetro de las gotas hasta los valores buscados. En estas condiciones, el baño de hielo no fue eficiente para eliminar el calor generado durante la homogenización, y por tal motivo la sonicación se realizó en un vaso de vidrio encamisado con agitación magnética y capacidad de 100 ml por el cual circulaba agua a 2 – 3 °C (Figura 2.1). Esto determinó que la miniemulsión requerida fuera preparada por fracciones (de 80 – 90 ml) que luego se mezclaron, volviéndose a sonicar la mezcla durante 10 min. para homogeneizar el preparado total. En todos los casos, la temperatura de la miniemulsión durante la sonicación se controló por debajo de 35 °C.



Figura 2.1. Equipamiento de ultrasonido utilizado para preparar las miniemulsiones.

2.2.2. Polimerización en miniemulsión

El sistema de reacción utilizado (Figura 2.2) consta de un reactor de vidrio de 0.3 L, encamisado, con agitación mecánica, provisto de condensador de reflujo, entradas para carga del reactor, dosificaciones, toma de muestra y burbujeo de nitrógeno. La temperatura del medio de reacción se registra mediante una termoresistencia (Pt100) conectada a un controlador digital. Por la camisa del reactor circula agua proveniente de un baño termostático (a una temperatura cercana a la de reacción) con el objeto de controlar la temperatura de reacción isotéricamente.

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 TBEC o BPO, ellos se disolvieron 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.

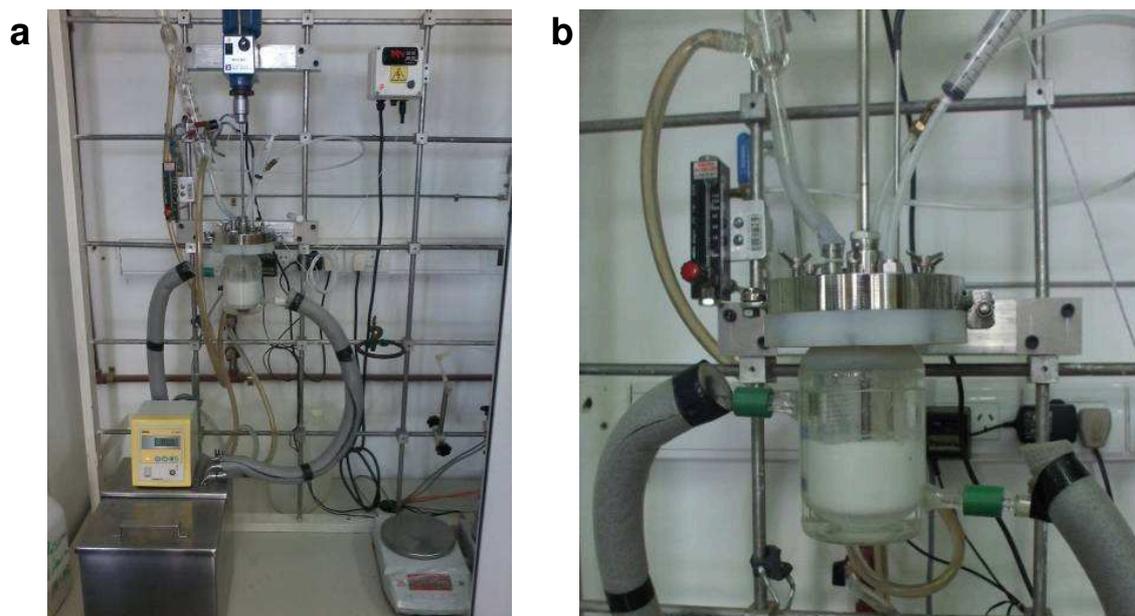


Figura 2.2. Fotografías del sistema de polimerización empleado. Sistema de reacción (a), y reactor con sus conexiones (b).

Por otra parte, las polimerizaciones con TBHP/AsAc se realizaron en forma semibatch, cargando inicialmente en el reactor el 20% del sistema de iniciación (oxidante y reductor) y dosificando el 80% restante durante 45 min. en corrientes separadas y a flujos constantes. En todas las reacciones se utilizó una relación molar TBHP/AsAc de 2/1 (Minari et al. 2009b). El sistema de dosificación utilizado consta de 2 bombas dosificadoras (Prominent Gamma/L) con 2 balanzas digitales (Ohaus) conectadas en circuito cerrado mediante una PC para el control automático del tiempo y caudal de alimentación. La Figura 2.3 muestra un esquema general del sistema de polimerización con dosificación de los iniciadores redox.

2.2.3. Post-polimerización

Se consideraron dos alternativas de post-polimerización, que consisten en post-tratamientos sobre los látex híbridos de PS-PB, con el objetivo de reducir el contenido de St residual remanente de la polimerización principal: i) post-polimerización mediante el empleo de iniciadores redox, dosificando al final de la polimerización principal, nuevo iniciador para convertir el monómero remanente; y ii) post-polimerización con iniciación térmica del St,

aprovechando la capacidad del St de formar radicales espontáneamente y en forma apreciable a alta temperatura ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Esta última estrategia tiene "a priori" la ventaja que evita el uso de iniciadores adicionales, pero la desventaja de someter el látex a temperaturas elevadas.

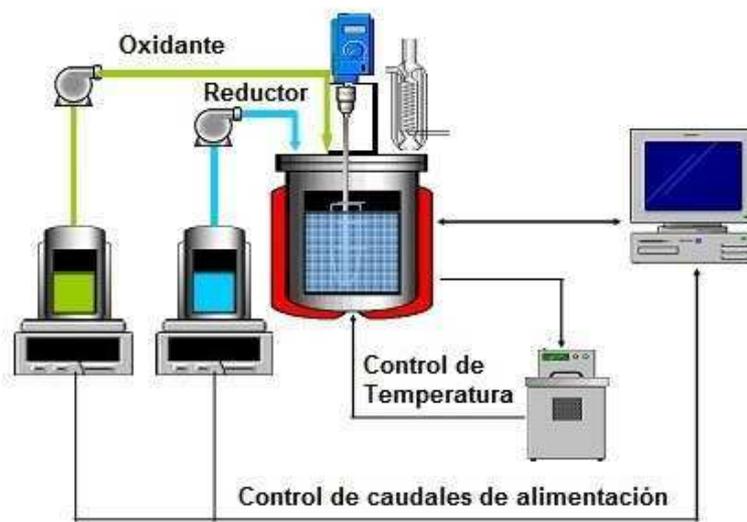


Figura 2.3. Esquema del sistema de polimerización semibatch, con dosificación del sistema de iniciación redox.

2.2.3.1. Post-polimerización con iniciadores redox

Este post-tratamiento se llevó a cabo en forma semicontinua con el mismo sistema de polimerización y dosificación detallado en 2.2.2 y en la Figura 2.3. El látex se cargó en el reactor, y se mantuvo bajo agitación (200 rpm) y burbujeo de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura de post-tratamiento ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Luego, soluciones acuosas de oxidante (H_2O_2 o TBHP) y reductor (AsAc), en relación molar 2/1, se dosificaron en corrientes separadas a caudal constante durante 60 min. Finalizada la dosificación, el reactor se mantuvo a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min. adicionales.

2.2.3.2. Post-polimerización por iniciación térmica del estireno

El post-tratamiento térmico se realizó en un mini-reactor (Parr Instrument) de 0.3 L de capacidad y una presión de operación máxima de 3000 psi, construido en acero inoxidable, con agitación mecánica, conexiones con válvulas para toma de muestras y burbujeo de nitrógeno, provisto de manómetro para el control de la presión dentro del reactor, y una termocupla conectada a un controlador digital para el registro de la temperatura del látex durante la reacción (Figura 2.4).

El látex se cargó al reactor y se burbujeó nitrógeno durante 15 min., manteniendo abierta la válvula de seguridad conectada al manómetro, para purgar el aire disuelto en el látex. Luego se detuvo el burbujeo de nitrógeno y se cerraron las válvulas. Posteriormente, el cuerpo del reactor se sumergió en un baño con aceite térmico calentado mediante una plancha calefactora con agitación magnética. El post-tratamiento se realizó durante 3 h a temperaturas de 120 o 130 °C, con agitación a 200 rpm.



Figura 2.4. Fotografía del mini-reactor utilizado para el post-tratamiento térmico.

2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

2.3.1. Caracterización 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 alrededor de $1-2 \times 10^5$ cuentas/s.

Las muestras se diluyeron en una solución saturada en St 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 o desorción del emulsificante (Chern and Chen 1997a).

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, 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 que el volumen de gotas es la suma de los volúmenes, V_i , de sus componentes: monómero y polímero preformado (PS, SBR o PB), según la ecuación 2.1 donde V_{total} es el volumen de la mezcla total presente en el reactor.

$$N_d (\text{gotas} / L) = \frac{6}{\pi \bar{d}_d^3} \times \frac{(V_{St} + V_{polímero \text{ preformado}})}{V_{total}} \quad 2.1$$

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 iluminación de la muestra sobre un tubo vertical con una fuente de luz infrarroja de 880 nm de longitud de onda. Luego, la luz dispersada por las gotas que conforman la miniemulsión se detecta a 180° (detector de transmisión) y a 45° (detector de “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 μm . Una representación del equipo se presenta en la Figura 2.5. Las curvas que se obtienen proporcionan el porcentaje de luz transmitida y 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 el flujo 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. Debido a la coalescencia / floculación aumenta el tamaño de las gotas y se reduce la concentración de gotas lo que conduce a una variación (por lo general una disminución) del “backscattering” en toda la altura de la muestra. En la Figura 2.5 se esquematizan las señales de backscattering y transmitancia para una separación total de la miniemulsión por “creaming”.

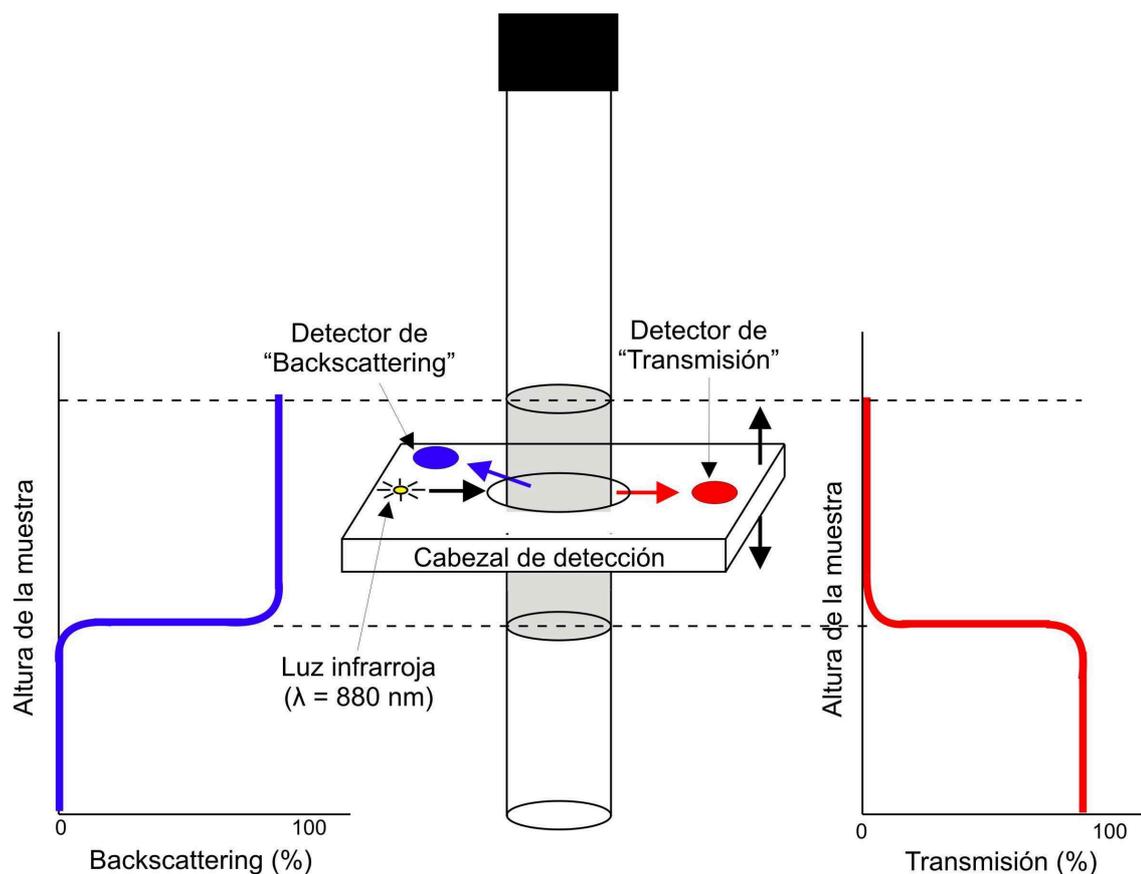


Figura 2.5. Esquema del principio de detección de un Turbiscan.

Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo Turbiscan TMA2000, a temperatura ambiente, durante 240 min. Cada 5 min, se realizó un escaneo de la luz dispersada a lo largo de la altura del vial, el cuál 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.

2.3.1.3. Tensión superficial

Una forma de determinar la presencia de micelas es a través de la tensión superficial (γ) de la miniemulsión y su comparación con la curva de γ del emulsificante. La Figura 2.6 muestra una curva típica de γ de una solución acuosa de emulsificante en función del logaritmo de la concentración del mismo. Como se puede observar, γ del agua pura es

72.8 mN/m. En la medida que aumenta la concentración de emulsificante, γ disminuye hasta alcanzar un valor constante, correspondiente a la Concentración Micelar Crítica (CMC). Una vez que la solución alcanza la CMC el emulsificante adicional forma micelas y no se encuentra disuelto, motivo por el cual γ es prácticamente constante. Por lo tanto, midiendo γ de la miniemulsión es posible determinar si la concentración de emulsificante libre en la fase acuosa es baja (región a de la Figura 2.6), cercana a la CMC (región b) o en presencia de micelas (región c).

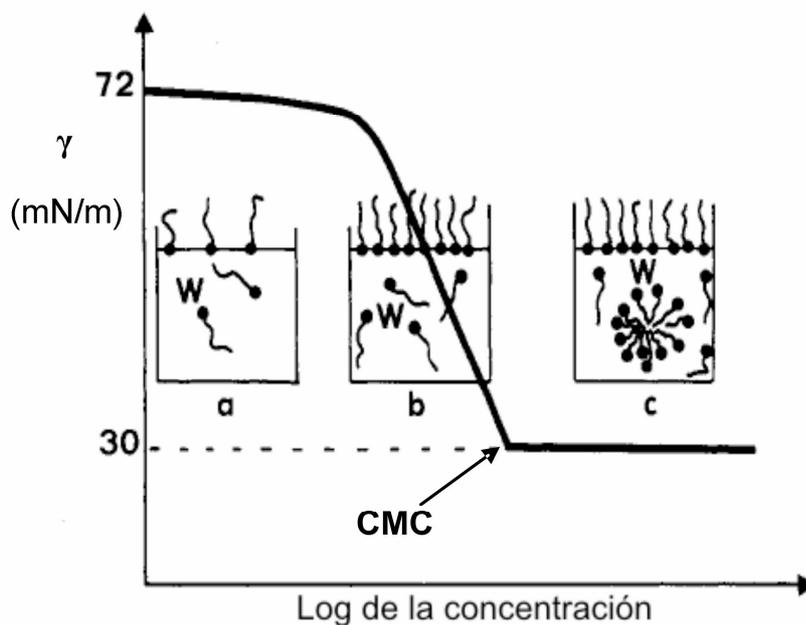


Figura 2.6. Curva esquemática de la tensión superficial de una solución de su emulsificante en función de su concentración.

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 γ del líquido, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$F = 2\pi (r_i + r_e) \gamma \quad 2.2$$

donde r_i y r_e son los radios interno y externo, respectivamente, del anillo.

Antes de medir la tensión de la miniemulsión, el anillo se lavo 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 .

Además, se confeccionaron curvas de γ en función de la concentración de los emulsificantes utilizados, SLS y Dowfax 2EP, en soluciones acuosas de los mismos, a fin de determinar γ correspondiente a la CMC de cada uno y compararla con los resultados de las mediciones de las miniemulsiones. Para esto, se prepararon soluciones acuosas de los emulsificantes con diferentes concentraciones, y se midieron las tensiones superficiales de cada una a 25 °C. Graficando γ en función de el logaritmo de la concentración de emulificante, como se muestra en la Figura 2.7, se determinó la CMC y la tensión correspondiente a esta concentración, como el punto donde se unen las dos líneas rectas que corresponden a las pendientes de la curva antes y después de la CMC.

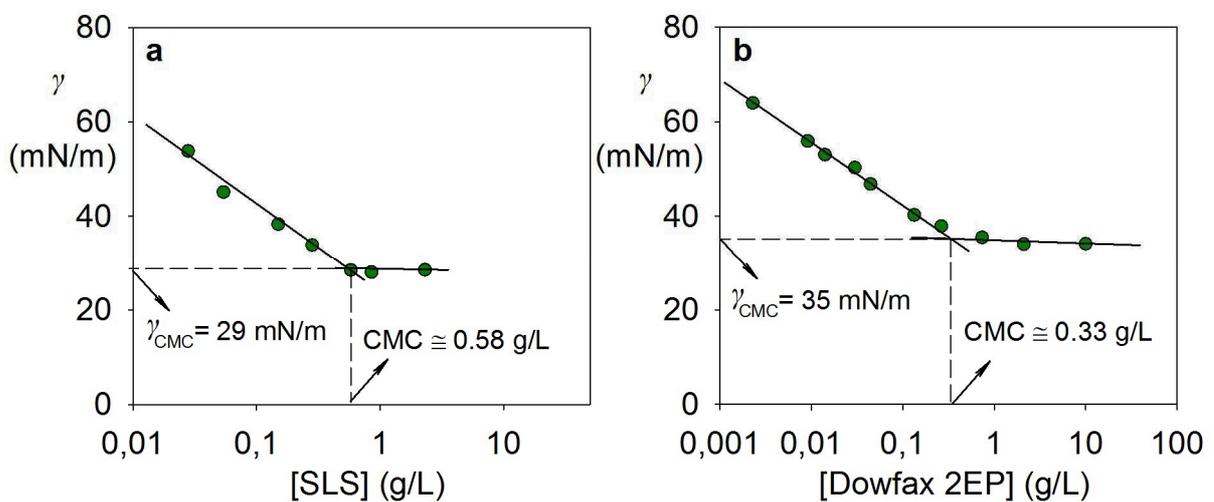


Figura 2.7. Curvas de tensión superficial (γ) vs. concentración de emulsificante para soluciones acuosas de SLS (a) y Dowfax 2EP (b).

2.3.2. Caracterización de los látex

2.3.2.1. Conversión de monómero por gravimetría

La conversión global de St (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 polímero preformado. La conversión global se calculó mediante la siguiente expresión:

$$x = \frac{\text{peso muestra seca} - \text{peso de otros sólidos y comp. no volátiles}}{\text{peso de St inicial}} \quad 2.3$$

donde el término peso de St inicial hace referencia a la masa de St al comienzo de la polimerización.

2.3.2.2. Estireno residual por Cromatografía Gaseosa

Durante las reacciones de post-polimerización, el St residual se determinó por Cromatografía Gaseosa (GC) empleando la técnica de “head-space” con evaporación total. El equipamiento empleado está constituido por un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Clarus 600, equipado con una columna capilar Agilent Technologies DB-5ms (50m x 0.25mm x 0.25um) y un detector de ionización de llama,

Las muestras de látex se diluyeron al 20% de sólidos y se les agregó una concentración conocida de CP (\approx 500 ppm). Luego, se tapó el vial que contiene la mezcla, se lo precintó para evitar la evaporación del CP y del St residual, y se lo agitó durante 12 horas para homogenizar la mezcla.

Para realizar las mediciones por GC mediante la técnica de “head-space” con evaporación total, una gota (≈ 0.01 gr) del látex diluido, conteniendo el CP, se colocó en un vial de 25 ml, el cual fue cerrado con un tapón septum y precinto. Luego, el vial se sumergió en un baño de arena a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 min, lo cual produce la evaporación total de los volátiles del látex, incluyendo el St residual y el CP. Posteriormente, con una jeringa gastight, se tomó $50\text{ }\mu\text{l}$ del vapor dentro del vial, y se lo inyectó al cromatógrafo. Se realizaron al menos 3 inyecciones por cada muestra.

Como fase móvil se utilizó N_2 a 1 ml/min , con una relación de split 1:1, y las condiciones del horno fueron: 5 min a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, calentamiento a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ hasta $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, y luego se mantuvo a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 min.

Para determinar la concentración de St residual se requiere de una calibración que vincule las áreas de los picos del St y del CP del cromatograma con la concentración de St y CP. Dicha calibración se realizó empleando un látex de Polimetacrilato de metilo (es decir, libre de St) con 20% de sólidos, y se prepararon diferentes muestras con concentraciones de St entre 20 y 5000 ppm, a las que se les agregó una cantidad conocida de CP (≈ 500 ppm). La preparación de los viales para “head-space” y las inyecciones de vapor se realizaron en las mismas condiciones que las muestras a analizar, detallado anteriormente. En la Figura 2.8a se muestra un cromatograma de una muestra de la calibración donde se puede observar los picos correspondiente al St y al patrón CP. Como resultados de dicha calibración, se obtuvo la curva representada en la Figura 2.8b. Se puede observar que el empleo de CP como patrón interno, permite construir una curva de calibración que es independiente del volumen inyectado, debido a que relaciona el cociente de áreas de los picos del cromatograma correspondiente al St y al CP con el cociente de masas de St y CP. De esa forma, se reducen los errores relacionados con el volumen de inyección.

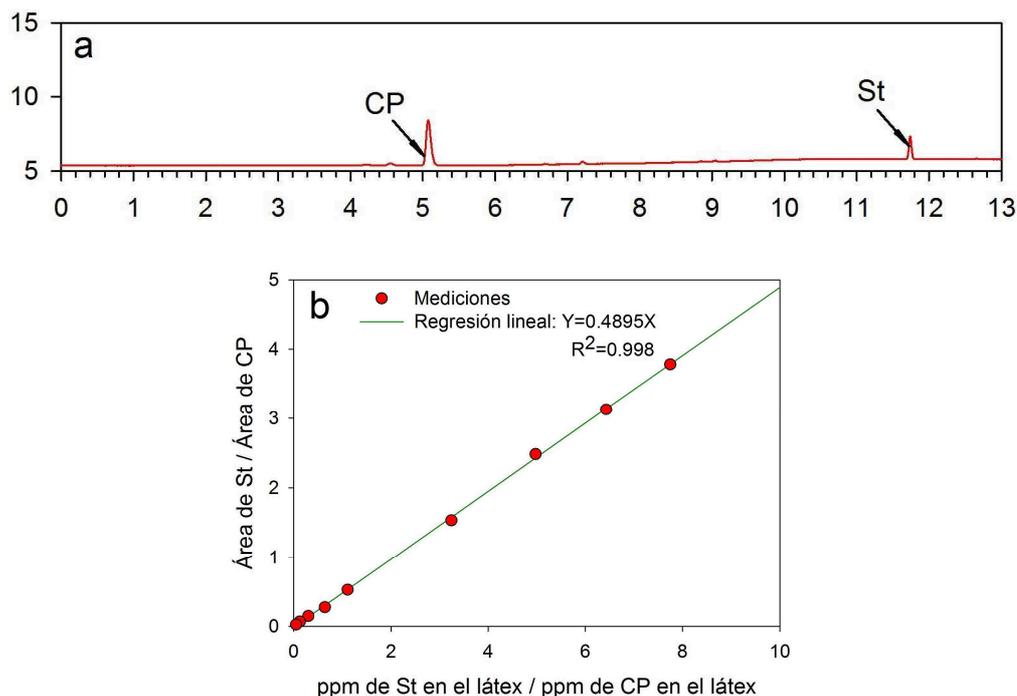


Figura 2.8. Cromatograma de GC de una muestra de látex de PMMA con concentraciones conocidas de St y CP (a), y curva de calibración utilizada para determinar el St residual por GC.

2.3.2.3. 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).

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 que el volumen de las partículas es la suma de los volúmenes (V) del St sin reaccionar, del St polimerizado y del polímero preformado (PS, SBR o PB), según la ecuación 2.4, donde V_{total} es el volumen de la mezcla total presente en el reactor.

$$N_p (\text{partículas/L}) = \frac{6}{\pi \bar{d}_p^3} \times \frac{(V_{St \text{ residual}} + V_{polímero \text{ preformado}} + V_{St \text{ polimerizado}})}{V_{total}} \quad 2.4$$

Es importante remarcar, que N_d y N_p presentan cierta incertidumbre ya que para su cálculo a través de las ecuaciones 2.2 y 2.4 se consideró lo siguiente: i) gotas y partículas monodispersas en tamaño, ii) se adoptó las mediciones en base a la intensidad obtenidas por DLS como \bar{d}_d y \bar{d}_p ; y iii) el volumen de fase es la suma de los volúmenes correspondientes a los componentes mayoritarios, despreciando el cambio de volumen por mezcla. Además, pequeños errores en la medición de los diámetros se traducen en importantes incertidumbres en los números calculas.

2.3.2.4. Distribución de tamaños de partículas por fraccionamiento hidrodinámico capilar

Silebi y Dos Ramos (1989) propusieron separar partículas coloidales sub-micrométricas a través del flujo generado en tubos capilares abiertos. Esta técnica se denomina Fraccionamiento Hidrodinámico Capilar (CHDF), e implica la separación por tamaños de una muestra pequeña de látex en un tubo capilar sin relleno. La Figura 2.9 esquematiza el principio de fraccionamiento en un equipo CHDF. El eluyente adopta un flujo laminar (o Poiseuille) con perfil parabólico, que es más lento cerca de la pared del tubo respecto de su centro. Las partículas introducidas en este sistema de flujo laminar se difunden al azar debido a su movimiento browniano. La difusión radial lleva las partículas a diferentes zonas de velocidad axial. Las partículas más grandes, son menos capaces de acercarse a la pared del capilar, y se mueven en las líneas de corrientes más rápidas eluyendo más temprano que las pequeñas. Las partículas pequeñas pueden difundir más cerca de las paredes del capilar, a una distancia mínima definida por su radio. Por lo tanto, se consigue una separación física de acuerdo con el tamaño de partícula, eluyendo en orden decreciente de tamaños. Para suprimir la influencia de las fluctuaciones de presión o temperatura, un corto

tiempo después de la inyección de la muestra, se inyecta un marcador cuyo tiempo de elución se toma como referencia.

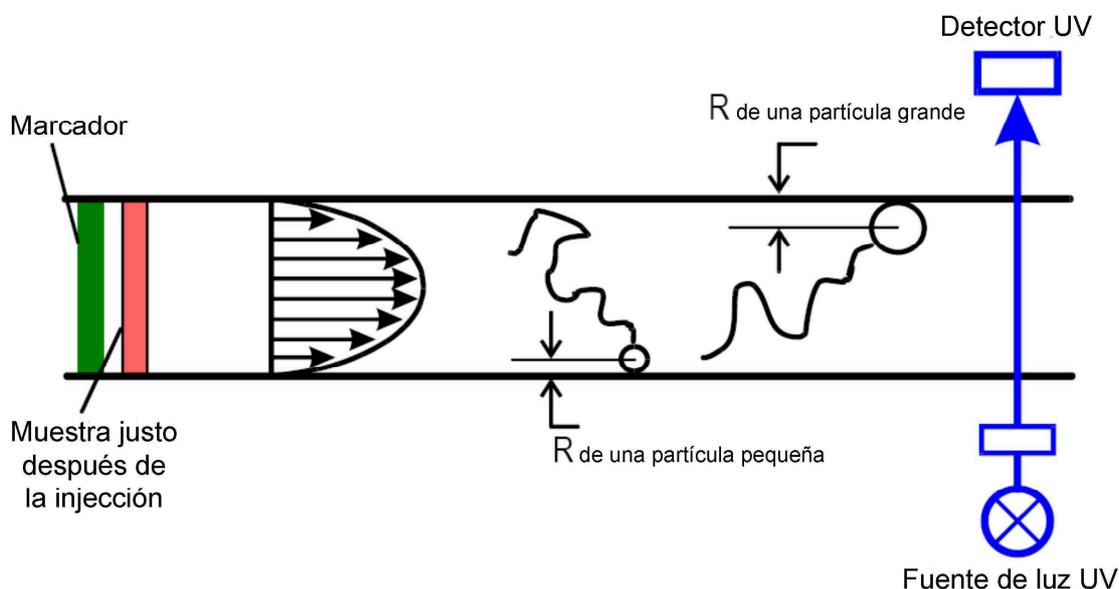


Figura 2.9. Esquema del principio de fraccionamiento por tamaños de un equipo CHDF

Para llegar a una separación efectiva, el diámetro interno del capilar debe ser de sólo unos pocos diámetros de partícula. Dependiendo del diámetro del capilar, la técnica de CHDF es capaz de fraccionar partículas de 10 nm a 1000 nm. Se requiere de un período de aproximadamente 20 minutos para completar el fraccionamiento.

Para evitar interacciones indeseables entre partículas o de éstas con las paredes del capilar, el eluyente debe ser un emulsificante adecuado y de baja fuerza iónica. Los equipos comerciales de Matec Applied Sciences (único fabricante hasta el momento) emplean un eluyente de su propiedad que consiste en una solución de emulsificantes y agua doblemente desionizada.

En CHDF, cada fracción eluida se detecta mediante un sensor de turbidez (normalmente a una sola longitud de onda de 220 nm o 254 nm). CHDF es una técnica relativa, que requiere del empleo de una curva de calibración obtenida sobre la base de estándares estrechos de diámetros medios conocidos. Una curva de calibración típica

consiste en un gráfico del tamaño de partícula (de cada patrón de calibración) en función de su factor de separación $R_f = t_0/t_p$, donde t_0 es el tiempo de retención promedio de las moléculas del fluido portador, definido por el pico de la señal del marcador, y t_p es el tiempo de elución que corresponde al pico del estándar de calibración. Para realizar la calibración, se inyectan un número finito de estándares, que cubren la gama submicrónica, en el capilar de fraccionamiento. La calibración permite la transformación del eje de R_f (o del tiempo de elución) de una muestra desconocida en el eje de diámetros de la PSD. Luego, la señal de turbidimetría se transforma en fracción en número (o masa) de partículas, siguiendo un procedimiento que requiere del empleo de la teoría de dispersión de luz de Mie (Mie 1908).

Para efectuar las estimaciones de las PSD de los látex sintetizados, las mediciones se llevaron a cabo en un equipo CHDF2000 (Matec Applied Science), con diluciones de los látex al 0.5 – 1% de sólidos. Para ello, se realizó la calibración representada en la Figura 2.10 con 6 látex patrones de PS, con diámetros medios de partícula entre 54 y 456 nm.

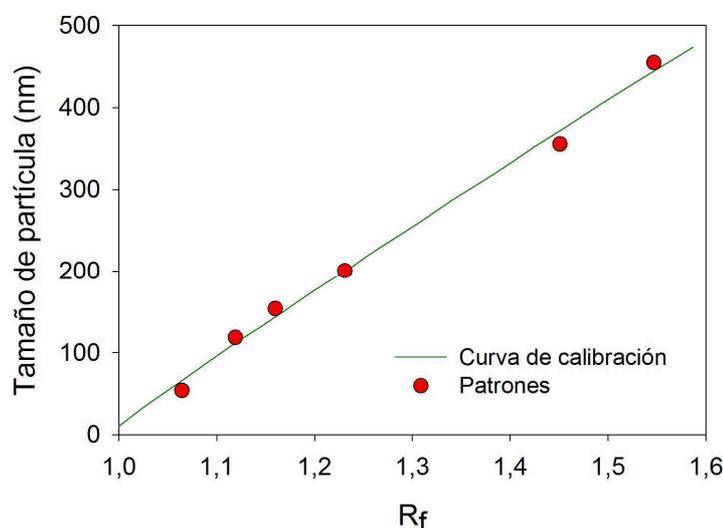


Figura 2.10. Curva de calibración para las mediciones por CHDF obtenida con 6 patrones angostos de PS con diámetro de partículas de 54, 119, 154, 201, 356, y 456 nm.

2.3.2.5. Coágulo: contenido y composición

Se denomina coágulo al polímero que se adhiere a las paletas del agitador, 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, el látex se pasó por un filtro de nylon de 85 μm y además se recolectó el adherido a las superficies del reactor. En la Figura 2.11 se muestra una foto del reactor con coágulo adherido sobre las superficies internas del mismo (agitador, termopar y tubo toma muestra) como así también el recolectado por filtrado del látex. El contenido de coágulo se cuantificó gravimétricamente, secando bajo vacío y a temperatura ambiente el coágulo recolectado y calculando su porcentaje con relación al total de miniemulsión cargada al reactor al comienzo de la polimerización.



Figura 2.11. Fotografía del coágulo obtenido durante una post-polimerización térmica.

La composición del coágulo en cuanto a su contenido de SBR o PB se determinó mediante Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN H^1) en un equipo Brüker Avance 300 a 300.14 MHz. Las muestras se hincharon con cloroformo- D_6 . En la Figura 2.12 se presenta un espectro típico de este tipo de muestras y la asignación de los picos correspondientes.

El número de unidades de St y B por unidad de protón (S_H y B_H , respectivamente) fueron calculados de acuerdo a las siguientes ecuaciones (Aerdt 1993):

$$S_H = \frac{A_{\delta=7.5-6.2}}{5} \quad 2.5$$

$$B_H = \frac{A_{\delta=5.4} - 0.5A_{\delta=4.9}}{2} + \frac{A_{\delta=4.9}}{2} \quad 2.6$$

donde $A_{\delta=7.5-6.2}$ es el área total de los 5 protones (Figura 2.12 protones [1]) correspondientes al anillo aromático del St; $A_{\delta=5.4}$ es el área de los protones olefínicos de las unidades *cis* y *trans* del B y de uno de los protones metínicos de la secuencia vinilica (Figura 2.12, protones [2]); y $A_{\delta=4.9}$ es el área de la señal correspondiente a los protones olefínicos del grupo CH_2 en la unidad vinilo-1,2 del B (Figura 2.12, protones [3]).

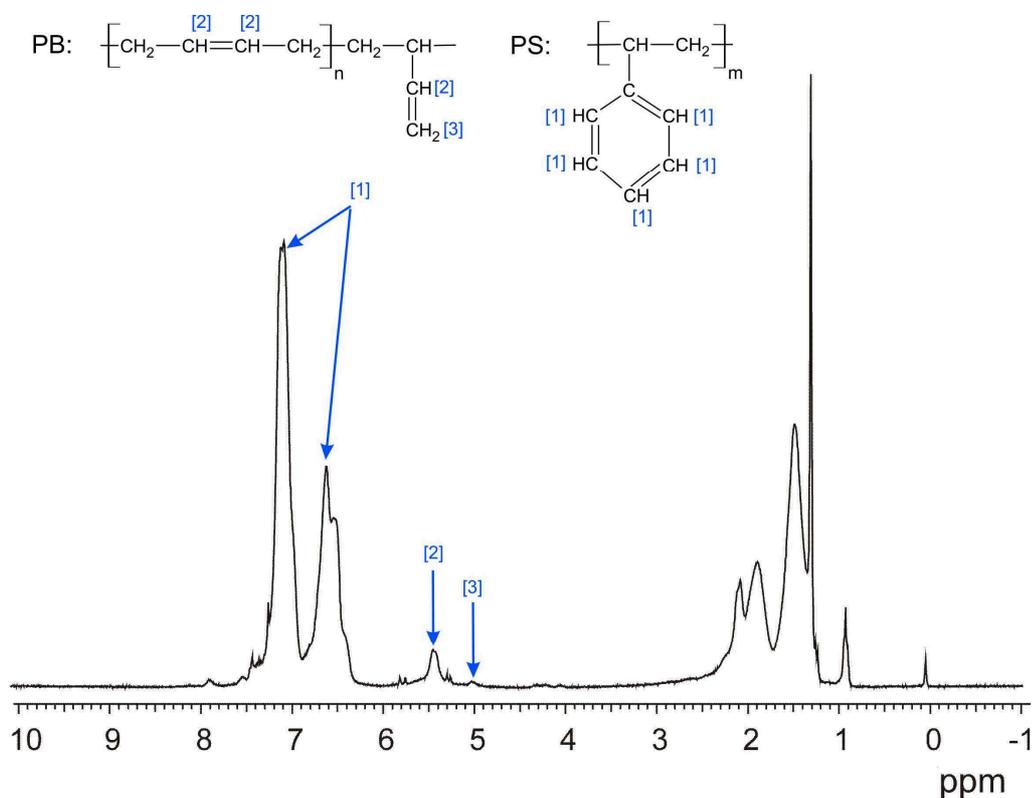


Figura 2.12. Espectro de RMN H^1 de una muestra de coágulo hinchada con cloroformo- D_6 .

Luego, se emplearon las siguientes expresiones para calcular el % en peso de goma en el coágulo (PB_{Coag} o SBR_{Coag}):

Con PB:
$$PB_{Coag} = \frac{B_H \times 54.09 \text{ g mol}^{-1}}{B_H \times 54.09 \text{ g mol}^{-1} + S_H \times 104.15 \text{ g mol}^{-1}} \times 100 \quad 2.7$$

Con SBR:

$$SBR_{coag} = \frac{B_H \times 54.09 \text{ g mol}^{-1} + \left(\frac{1 - 0.765}{0.765}\right) B_H \times 54.09 \text{ g mol}^{-1}}{B_H \times 54.09 \text{ g mol}^{-1} + S_H \times 104.15 \text{ g mol}^{-1}} \times 100 \quad 2.8$$

2.3.3. Caracterización de la microestructura molecular de las nanopartículas

Para las siguientes caracterizaciones de la microestructura del polímero, el látex se secó hasta peso constante a vacío y a temperatura ambiente para evitar la oxidación de la goma.

2.3.3.1. Contenido de gel

El contenido de gel se define como la fracción de polímero que no es soluble en un buen solvente (tetrahidrofurano, THF), y se determinó por extracción en soxhlet como se esquematiza en la Figura 2.13. Para ello, aproximadamente 0.5 g (W2) de polímero seco se colocó en un cartucho construido con papel de filtro de peso conocido (W1) 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 (W3). 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 2.9.

$$Gel_s (\%) = \frac{W3 - W1}{W2} \times 100 \quad 2.9$$

Cabe destacar que con el método antes expuesto, para algunas muestras se observó que parte del polímero insoluble, pero hinchado en THF, fue capaz de atravesar los poros del papel de filtro empleado para construir el cartucho. Esta fracción no determinada con la extracción directa por soxhlet, se cuantificó mediante separación por centrifugación. Para esto una parte del THF de extracción, que contiene el polímero soluble y el gel que atravesó el cartucho, se centrifugó a 6000 rpm durante 2.5 h. El gel separado por centrifugación (W4), se aisló del sobrenadante que contiene el polímero soluble (W5). Luego, ambos se secaron en estufa a 70 °C. El porcentaje de gel separado por centrifugación (Gel_C) se calculó en relación al total de muestra inicial (W2) de acuerdo a la ecuación 2.10. Luego, la suma de ambas fracciones de gel, se reporta como Gel Total.

$$Gel_C (\%) = \frac{W2 - W2 \times Gel_s (\%)}{W2} \times \frac{W4}{W4 + W5} \times 100 \quad 2.10$$

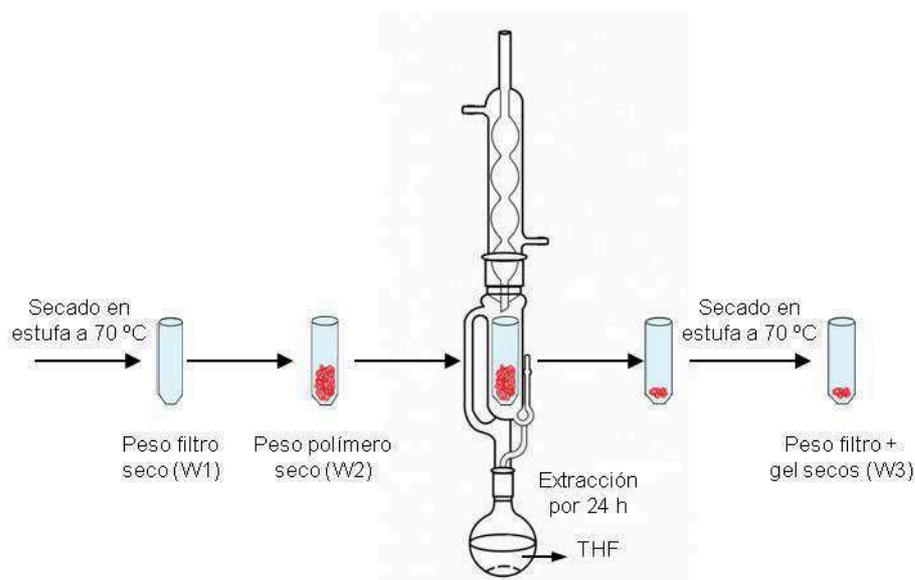


Figura 2.13. Determinación del contenido de gel. Esquema del método de extracción por soxhlet.

2.3.3.2. Poliestireno injertado

La eficiencia de injerto (E_g) y el grado de injerto (DG) se definen como la masa de St injertada sobre las cadenas de PB, con respecto a la masa de St polimerizado y a la masa de PB en la muestra, respectivamente. La masa de PS injertado se determinó por extracción con MEK, que disuelve el PS libre mientras el PB y el PS injertado permanecen insolubles (Peng 1990). Para esto, a 0.3 g de polímero seco se le agregó 10 ml de MEK y se mantuvo bajo agitación durante 12 h. Luego, la mezcla se centrifugó a 6000 rpm durante 2 h para separar el polímero insoluble. El sobrenadante que contiene el PS libre disuelto se separó del precipitado y se secó en estufa a 70 °C. El proceso se repitió sobre la fracción no soluble (el precipitado) hasta ausencia de PS libre en el sobrenadante. La fracción remanente insoluble se secó a vacío y a temperatura ambiente hasta peso constante. Los porcentajes de injerto se calcularon con las siguientes ecuaciones:

$$E_g = \frac{\text{Peso del material insoluble} - \text{peso del PB en la muestra}}{\text{Peso del PS en la muestra}} \times 100 \quad 2.11$$

$$DG = \frac{\text{Peso del material insoluble} - \text{peso del PB en la muestra}}{\text{Peso del PB en la muestra}} \times 100 \quad 2.12$$

2.3.3.3. Pesos moleculares

Las distribuciones de pesos moleculares (MWD) y los pesos moleculares medios en número (\bar{M}_n) y en masa (\bar{M}_w) 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 (Waters 440), y dos columnas de poli(St/DVB) (HR 4E y HR 5E de Waters Corp.) con rango de fraccionamiento entre 10^3 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.

2.3.3.4. Cálculo del número de puntos de injerto

El número medio de puntos de injerto (PI), es decir el número de cadenas de PS injertado por cadena de PB, se estimó sobre la base de los resultados de E_g y de \bar{M}_n correspondiente al PS libre y al PB, de acuerdo a la ecuación 2.13, asumiendo que el peso molecular del PS injertado coincide con el peso molecular del PS libre.

$$PI = \frac{E_g}{100} \times \frac{PS \text{ en la muestra}}{PB \text{ en la muestra}} \times \frac{\bar{M}_{nPB}}{\bar{M}_{nPS}} \quad 2.13$$

2.3.4. Morfología de las nanopartículas por Microscopía Electrónica de Trasmisión

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 los siguientes microscopios:

- Philips EM 300 (100kV) del Instituto de Física de Rosario
- JEOL 100 CX (100 kV) de Laboratorio de Microscopía del CCT-Bahía Blanca

Para la observación de los látex híbridos conteniendo gomas, PS/SBR o PS/PB, las muestras fueron diluidas (0.01%) y teñidas positivamente en fase líquida con una solución al 2% en peso de tetraóxido de osmio (OsO_4). El OsO_4 reacciona con los dobles enlaces del butadieno, y durante la observación la fase goma aparece de color negro ya que el Os bloquea el haz de electrones. Luego, se colocó una gota del látex diluido y teñido sobre una rejilla de cobre cubierta con polivinil formal (Formvar® de Fluka), y se dejó secar a temperatura ambiente. Las micrografías se tomaron en distintas zonas de la rejilla a diferentes magnificaciones, dependiendo del tamaño de partícula.

En el caso de los látex de PS (Capítulo 3), también se realizaron observaciones por TEM depositando las muestras diluidas (0.01 %) y teñidas negativamente (con ácido fosfotúngstico) sobre rejillas de cobre cubiertas con polivinil formal.

2.3.5. Caracterización de los materiales

Para las siguientes caracterizaciones que se describen a continuación fue necesario obtener el polímero en masa seco, y libre de emulsificante. Para esto, los látex se mezclaron primero con 1% en peso de antioxidante, para proteger a la goma de la oxidación. Luego los látex se coagularon con alcohol isopropílico, y el coágulo se lavó con agua desmineralizada para eliminar el emulsificante, por sucesivos ciclos de centrifugación y redispersión, hasta obtener en el sobrenadante una tensión superficial cercana a la del agua desmineralizada. Finalmente, el coágulo lavado se secó bajo vacío y a temperatura ambiente, obteniéndose los materiales “en masa” que se sometieron a caracterización.

2.3.5.1. Caracterización de la morfología de los materiales por Microscopía de Fuerza Atómica

La morfología de los materiales 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 una 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 2.14a esquematiza el funcionamiento de 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, al menos parcialmente, una función de las propiedades viscoelásticas de la superficie (Figura 2.14b). 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.

La superficie a analizar se obtuvo por un corte transversal realizado a un trozo del material “en masa”, que se preparó por moldeó por compresión a 180 °C y 2.5 Tn de presión durante 25 min. Previo al corte la muestra fue congelada por inmersión en N₂ líquido. Para ello, el material formado se sujetó sobre una mordaza especial (Figura 2.15), que facilitó el corte y el montaje en el portamuestra del AFM.

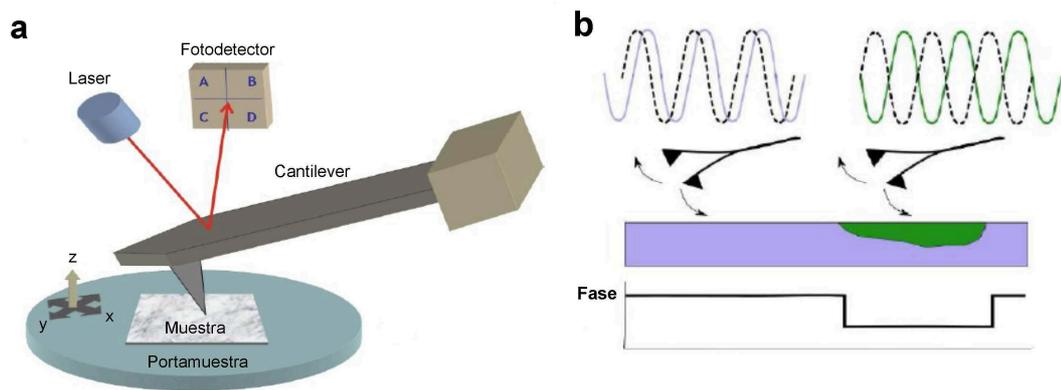


Figura 2.14. Representación esquemática del equipo de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) (a), y su funcionamiento en modo fase (b).



Figura 2.15. Fotografía de una 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, Sofia, Bulgaria) contruidos de silicio y recubiertos por una capa de Al de 30 nm, radio de punta < 10 nm, frecuencia de resonancia 80 ± 30 y 150 ± 80 kHz (más precisamente 67.4 y 132 kHz, respectivamente), y constantes de resorte de $k = 2.7$ y 7.4 N/m. Todas las mediciones de AFM se realizaron en aire a temperatura ambiente usando una velocidad de escaneo de 0.6 – 1 Hz, obteniéndose imágenes de topografía y de fase para distintas muestras de los materiales sintetizados. Para la adquisición y el procesamiento de las imágenes se utilizó el software libre WSxM (Horcas et al., 2007)

2.3.5.2. Opacidad de los materiales

La opacidad de los materiales se determinó de acuerdo al método descrito por Pereda et al. (2010).

Para esto, se prepararon muestras de los diferentes materiales sintetizados, con forma rectangular, y un espesor de aproximadamente 0.15 – 0.3 mm, mediante moldeo por compresión a 180 °C, durante 5 min.

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.

La opacidad se define 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). Se realizaron al menos 3 mediciones por cada muestra, reportándose como resultado el promedio de éstas mediciones, y la desviación estándar.

2.3.5.3. Ensayos de tracción

Las probetas para ensayos de tracción se prepararon mediante moldeo por compresión a 2.5 Tn y 180 °C, durante 25 min. Las probetas se construyeron con forma de pesa, como se muestra en la Figura 2.16 de acuerdo a las dimensiones establecidas en la norma ASTM D 638, siendo las dimensiones de la zona de elongación de 9.53 mm de largo con una sección transversal de 3.18×1 mm².

Las pruebas de tracción se realizaron en un equipo de ensayos universal INSTRON 3344, siguiendo la norma ASTM D 638, en condiciones controladas de temperatura (23 °C) y humedad (50%), a una velocidad de elongación de 0.5 mm/min. Se ensayaron al menos 5 probetas por cada muestra, y los resultados de las propiedades en tracción de éstas mediciones se reportaron como la media aritmética, junto a su desviación estándar.

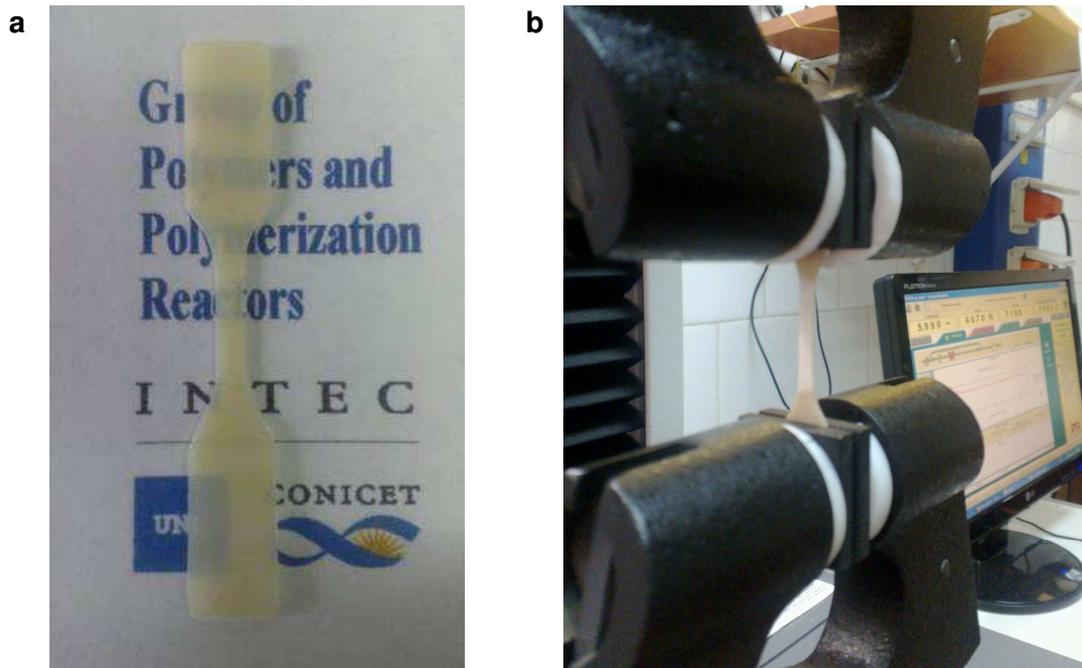


Figura 2.16. Imagen de una probeta para ensayo de tracción (a), y de la misma durante dicho ensayo (b).

2.3.5.4. Índice de Fluidez

El Índice de Fluidez (MFI) fue determinado de acuerdo a la norma ASTM D-1238. Según esta norma, el MFI es el peso del polímero fundido que fluye a través de una boquilla estándar (2.095 x 8 mm) a una temperatura dada y con un peso estándar aplicado al pistón, que empuja la muestra.

Las mediciones se realizaron en un equipo Melt Flow Tester del laboratorio de control de la empresa PETROBRAS en su planta de Zárate, Argentina. Las muestras fueron analizadas a 200 °C y 5 Kg de presión, que son las condiciones establecidas en la norma, pero como algunas muestras no fluyeron a esta temperatura también se trabajó a 230 °C y 3.5 Kg de presión. El MFI se expresó como la masa de material fundido que se recolectó en 10 min de ensayo.

Capítulo 3: Polimerización en Miniemulsión de Estireno. Influencia del Tipo de Iniciador sobre la Nucleación de Partículas*

3.1. INTRODUCCIÓN

La polimerización en miniemulsión representa la principal alternativa para la síntesis de látex híbridos, ya que permite la incorporación de compuestos altamente hidrófobos en las partículas de polímero evitando su difusión a través de la fase acuosa (El Aasser y Miller 1997; Sudol y El Aasser 1997; Schork et al., 1999; Asua 2002). Esto se debe a que en una polimerización en miniemulsión la nucleación ocurre en gotas submicrométricas (50 – 500 nm) previamente estabilizadas, que contienen todos los componentes que se desean incorporar al material. Por lo tanto, 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, determinando las propiedades finales de los látex sintetizados. A pesar de que se acepta que la nucleación en gotas se ve afectada por la estabilidad de la miniemulsión, el tamaño de las gotas, y la cantidad de emulsificante en la fase acuosa, la iniciación (formación de radicales) es un aspecto no siempre considerado.

Tanto los iniciadores solubles en fase acuosa, como los solubles en la fase orgánica, se han empleado en las polimerizaciones en miniemulsión. Aunque los primeros son los más utilizados, el uso de iniciadores solubles en fase orgánica ha ido creciendo a lo largo del

*Parte de los resultados de este capítulo se encuentran en prensa en: L.I. Ronco, R.J. Minari, L.M. Gugliotta. "Particle Nucleation Using Different Initiators in the Miniemulsion Polymerization of Styrene", Braz. J. Chem. Eng., MS ID BJCE-3150 (vol. 32, Nº 01, enero-marzo, 2015) (ISSN: 0104-6632)

tiempo. Sin embargo, la información experimental sobre la influencia de los sistemas de iniciación en las polimerizaciones en miniemulsión es un tanto conflictiva, y la mayoría de los trabajos se enfocan solamente en la cinética de polimerización (Alduncin et al., 1991; Blythe et al., 1999c; Luo y Schork 2002; Tsavalas et al., 2003a; Autran et al., 2007; Costa et al., 2013) sin considerar al proceso de nucleación.

Luo y Schork (2002), observaron que la polimerización en miniemulsión de acrilato de butilo (BA), empleando el iniciador soluble en fase orgánica 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN), procedió más lenta en presencia de un inhibidor de radicales libres en fase acuosa (NaNO_2) que en ausencia del mismo, y que éste fenómeno tuvo menor importancia cuando las partículas de polímero fueron más pequeñas. Esto se consideró como un indicio de que la formación de radicales en la fase acuosa presentó un rol importante durante la polimerización. Más tarde, en el mismo grupo (Tsavalas et al., 2003a) observaron que en la polimerización en miniemulsión de monómeros acrílicos en presencia de una resina alquídica, la velocidad de polimerización del metacrilato de metilo (MMA) se redujo cuando se usó un iniciador soluble en fase orgánica (AIBN o peróxido de bezoilo: BPO), respecto a la misma polimerización utilizando un iniciador soluble en fase acuosa (persulfato de potasio: KPS). Esta diferencia fue asociada a que una gran fracción de los radicales formados a partir del iniciador soluble en fase orgánica se consumen dentro de las gotas, lo que ocasiona la reducción de la concentración de éste iniciador en la fase acuosa. Basándose en los resultados de Luo y Schork (2002) y usando un modelo para representar la población de partículas de polímero, Autran et al. (2007) mostraron que la desorción de radicales (en vez de la formación de radicales en la fase acuosa) fue el principal mecanismo que controló la cinética de polimerización en miniemulsión de BA cuando se empleó AIBN como iniciador soluble en fase orgánica. Alduncin et al. (1991), publicaron previamente resultados similares para polimerizaciones en emulsión convencional sembradas y en miniemulsión de estireno (St) con AIBN, donde la polimerización ocurrió principalmente en la fase orgánica, y la desorción de radicales primarios dio lugar a partículas de polímero con un

único radical. También, Blythe et al. (1999c) reportaron que el sitio más probable de generación de radicales en la polimerización en miniemulsión de St con el iniciador soluble en fase orgánica 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), fue dentro de las gotas. Recientemente, Costa et al. (2013) investigaron experimental y computacionalmente las homopolimerizaciones en miniemulsión de MMA, St y BA con AIBN como iniciador. Para cada sistema monomérico determinaron un tamaño de partículas límite, por encima del cual el efecto de compartimentalización comenzaba a ser despreciable y la cinética de polimerización no dependía del tamaño de partícula, tal como ocurre en las polimerizaciones en masa. Es importante remarcar, que la mayoría de los estudios citados previamente asumen que todas las partículas se producen por nucleación en gotas.

Sin embargo, se han reportado diferentes mecanismos de nucleación en las polimerizaciones en miniemulsión, según el tipo de iniciador empleado. Así, Chern y Liou (1999a, 1999c) investigaron el efecto del tipo de iniciador (AIBN vs. KPS) sobre el proceso de nucleación en la polimerización en miniemulsión de St, usando un pigmento insoluble en agua disuelto en las gotas de monómero, que permitió determinar el número de partículas formadas por nucleación en gotas. De esta manera, se determinó que el iniciador soluble en fase orgánica (AIBN) promovió la formación de partículas por nucleación en gotas, mientras otros mecanismos de nucleación como micelar u homogénea predominaron en las polimerizaciones llevadas a cabo con el iniciador soluble en fase acuosa KPS (Chern y Liou 1999a). Además, observaron que al aumentar la concentración de AIBN creció el número de partículas formadas por nucleación secundaria, por lo cual determinaron que la fracción de AIBN disuelto en la fase acuosa podría tener un rol importante en la formación de partículas (Chern y Liou 1999b).

La incorporación de un polímero preformado en las miniemulsiones puede afectar el tamaño de gotas, dependiendo de su concentración y pesos moleculares (Lopez et al., 2008; Blythe et al., 2000). Colmán et al. (2011) investigaron el efecto de incorporar 10 - 20% de poliestireno (PS) y polimetacrilato de metilo sobre la cinética y el proceso de nucleación

en las homopolimerizaciones en miniemulsión de St y MMA, empleando KPS como iniciador. Se reportó que la presencia de nucleación secundaria fue menos importante en las homopolimerizaciones en miniemulsión de MMA que en las de St, debido a los menores tamaños de gotas obtenidos en el primero. Rodríguez et al. (2007) obtuvieron resultados similares en sistemas silicona – acrílicos polimerizados por vía batch en miniemulsión, empleando KPS como iniciador. Se observó, que trabajando con altos contenidos de silicona, los tamaños de gotas resultaron elevados (177 nm), favoreciéndose significativamente la formación de partículas por nucleación homogénea.

De lo expuesto anteriormente, se puede resaltar que los efectos reportados del sistema de iniciación en las polimerizaciones en miniemulsión son conflictivos, que la contribución de la nucleación en gotas sobre la formación de partículas no ha sido considerada en todos los trabajos, y que no se han estudiado diferentes alternativas de iniciación sobre un mismo sistema en miniemulsión con diferentes diámetros de gotas. Por esta razón, éste Capítulo tiene como objetivo investigar la influencia de las principales variables del sistema de iniciación sobre la cinética y el proceso de nucleación en la polimerización de miniemulsiones estables de St con diferentes tamaños de gotas. Los tipos de iniciadores estudiados 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. Los iniciadores empleados fueron KPS, tert-butil hidroperóxido /ácido ascórbico (TBHP/AsAc), tert-butilperoxi 2-etilhexil carbonato (TBEC), y BPO. Los diferentes tamaños medios de gotas de las miniemulsiones se obtuvieron disolviendo en la fase orgánica distintas cantidades de PS preformado, con diferentes pesos moleculares.

3.2. TRABAJO EXPERIMENTAL

La descripción detallada de los materiales, la especificación de los equipos, métodos de síntesis y caracterización, que fueron empleados a lo largo del trabajo experimental de ésta

Tesis, se han incluido en el Capítulo 2. Por esta razón, a continuación se hará referencia solo a los aspectos del trabajo experimental que se aplican particularmente a éste Capítulo.

3.2.1. Síntesis de PS preformados

Se sintetizaron 3 látex de PS mediante polimerización en emulsión no sembrada, que se emplearon como polímeros preformados, con el objetivo de obtener miniemulsiones estables con diámetro medio de gotas variable. El PS de bajo peso molecular (PSL) se sintetizó en forma semicontinua bajo condiciones de inanición “starved”, alimentando durante 408 min. una solución mezcla de St e *iso*-octil-3-mercaptopropionato (*i*OMP), como Agente de Transferencia de Cadena (CTA), a caudal constante, para obtener un peso molecular medio en número $\bar{M}_n=15000 \text{ g mol}^{-1}$ y baja polidispersidad. Los PS con peso molecular intermedio (PSI) y alto (PSH) se sintetizaron de forma discontinua utilizando las condiciones y recetas reportadas en Minari et al. (2008). Para sintetizar el PSI se empleó 1% wbm (peso en base al monómero) de *i*OMP, mientras que el PSH se produjo en ausencia de CTA. En la Tabla 3.1 se presentan los resultados de pesos moleculares medios (\bar{M}_n y \bar{M}_w) de los diferentes PS preformados, determinados por cromatografía líquida de exclusión por tamaños (SEC). Los tres látex de PS se coagularon con alcohol isopropílico, y el emulsificante remanente en el polímero se eliminó por sucesivos ciclos de centrifugación y posterior redispersión del coágulo en agua desmineralizada, hasta alcanzar en el medio de dispersión la misma tensión superficial del agua de lavado.

Tabla 3.1. Pesos moleculares medios de los PS preformados.

<i>Nomenclatura</i>	\bar{M}_n ($\times 10^{-3} \text{ g mol}^{-1}$)	\bar{M}_w ($\times 10^{-3} \text{ g mol}^{-1}$)
PSL	15.2	33.4
PSI	54.4	380.8
PSH	333.2	1755.0

3.2.2. Miniemulsificación

En la Tabla 3.2 se presenta la receta general empleada en la preparación de las miniemulsiones. Todas las miniemulsiones tienen un contenido de sólidos de 20 %. Las variaciones en el contenido de PS preformado de una receta a otra serán detalladas en el desarrollo de la discusión.

Tabla 3.2. Receta general para la preparación de las miniemulsiones.

Fase	Componente	Cantidad	
Orgánica	Monómero	St	100%
	PS preformado	PSL, PSI, o PSH	1 – 20% wbop ^a
	Coestabilizante	Hexadecano (HD)	4% wbm
Acuosa	Emulsificante	Lauril sulfato de sodio (SLS)	2% wbop
	Buffer	NaHCO ₃	0,2016% wbw ^b
	Agua		400% wbop

^a peso en base a la fase orgánica. ^b peso en base al agua

La pre-emulsión (alrededor de 200 ml) se sonicó con un equipo Sonic VC 750 (potencia: 750 watts) durante 25 min., a 100% de amplitud con ciclos de 20 s “on” y 5 s “off”. Estas condiciones de sonicación se adoptaron teniendo en cuenta los resultados de un trabajo de miniemulsificación que se llevó a cabo con miniemulsiones preparadas incorporando goma (SBR) en vez de PS preformado, y que se describe en la sección 4.3.1 del Capítulo 4. Los detalles del proceso de miniemulsificación se presentaron en la sección 2.2.1 del Capítulo 2.

3.2.3. Polimerización

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

orgánica antes de la preparación de la miniemulsión. Por otra parte, en las polimerizaciones con TBHP/AsAc, 20% de los reactivos (oxidante y reductor, en relación molar 2/1) se cargaron al reactor al inicio de la reacción y el 80% restante se dosificó durante 45 min. en corrientes separadas a caudales constantes. En la sección 2.2.2 del Capítulo 2 se detallaron los sistemas de polimerización empleados.

El tiempo total de polimerización fue de 2 h para las reacciones con KPS y TBHP/AsAc, y se extendió a 3 h para las polimerizaciones con TBEC y BPO.

La Figura 3.1 muestra las reacciones químicas que involucran la generación de radicales libres para cada sistema de iniciación empleado. Las principales características de cada uno son: i) el KPS produce radicales SO_4^- solubles en agua (Figura 3.1. A), que deben polimerizar en la fase acuosa hasta ser suficientemente hidrofóbicos para poder entrar a la fase orgánica; ii) el sistema TBHP/AsAc es un iniciador redox capaz de controlar el flujo de radicales desde la fase acuosa, donde se forman radicales tert-butoxilo (Figura 3.1 B), que resultan suficientemente hidrofóbicos como para entrar directamente a la fase orgánica; iii) los iniciadores TBEC y BPO son solubles en la fase orgánica y producen radicales dentro de las gotas de monómero y de las partículas de polímero (Figura 3.1 C y D). Aunque los radicales tert-butoxilo, 2-etilhexil carbonato y benzoiloxilo son hidrofóbicos, presentan diferente afinidad con la fase acuosa, con la siguiente secuencia de incremento de hidrofobicidad: tert-butoxilo < benzoiloxilo < 2-etilhexil carbonato.

3.2.4. Caracterización

Utilizando las metodologías descritas en la sección 2.3 del Capítulo 2, la tensión superficial (γ) de las miniemulsiones se midió en un tensiómetro Krüss K8; y la estabilidad de las miniemulsiones se determinó en un Turbiscan TMA2000, a temperatura ambiente, obteniéndose en este último caso la fracción de intensidad de luz retro-dispersada (“backscattering”) a lo largo del vial que contiene la miniemulsión cada 5 min, y durante un período de 240 min. La evolución de la señal de “backscattering” a lo largo del tiempo da

una indicación de la estabilidad de la miniemulsión, resultando ésta más estable cuando menor es el cambio detectado.

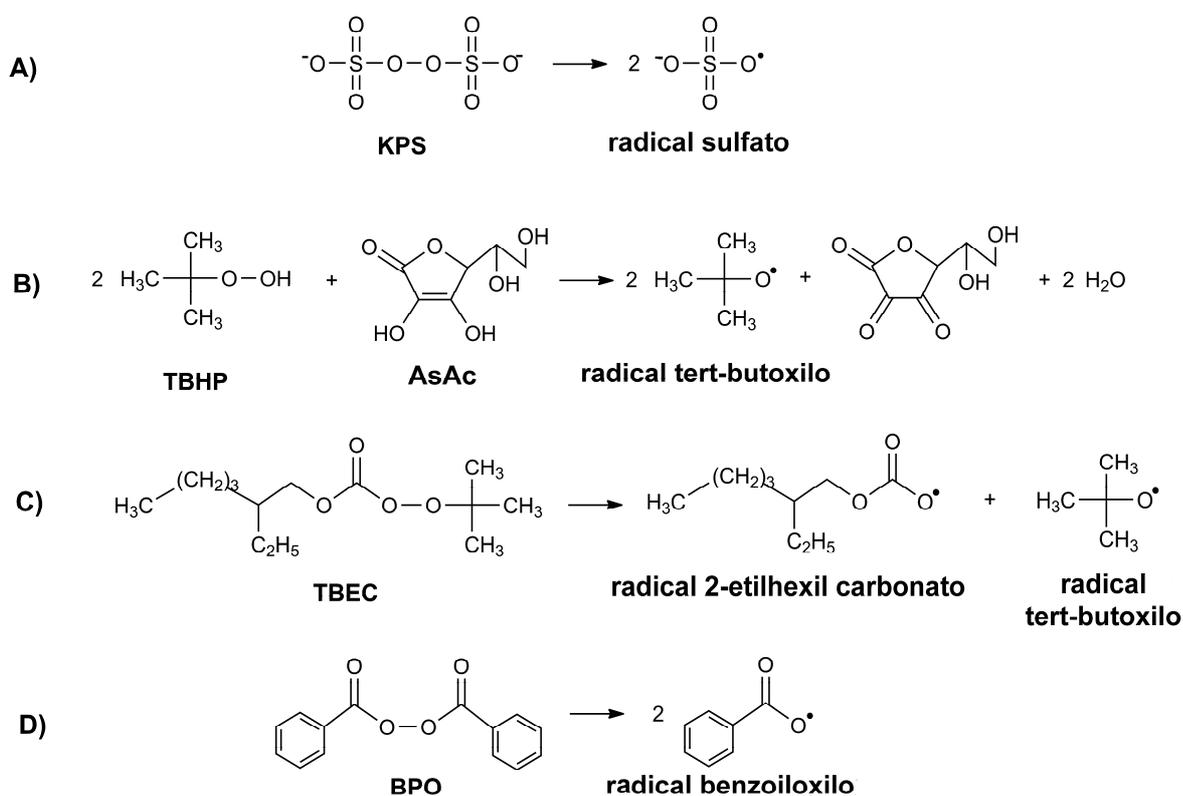


Figura 3.1. Reacciones de formación de radicales libres con los diferentes sistemas de iniciación empleados.

Sobre la base de muestras tomadas a lo largo de las reacciones, se realizaron las siguientes mediciones: i) conversión de monómero (x), por gravimetría; ii) diámetro medio de gotas (\bar{d}_d) y diámetro medio de partículas (\bar{d}_p) por Dispersión de Luz Dinámica (DLS) a un ángulo de detección de 90° en un fotómetro Brookhaven BI-9000 AT; iii) distribuciones de tamaños de gotas y de partículas basadas en la intensidad, por inversión numérica de las funciones de autocorrelación medidas por DLS (Clementi et al., 2010); y iv) distribuciones de tamaños de partículas (PSD) basadas en el volumen (o en la masa), por Fraccionamiento Hidrodinámico Capilar (CHDF), en un equipo Matec Applied Sciences, modelo 2000. 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 obtenidas por DLS, utilizando las ecuaciones 2.1 y 2.4 descritas en el Capítulo 2.

Las partículas se observaron por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), usando un equipo Philips EM 300 (100kV), del Instituto de Física de Rosario. Las micrografías se tomaron a diferentes magnificaciones, dependiendo del tamaño de partículas.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 3.3 resume los experimentos llevados a cabo con los distintos tipos de iniciadores, y contenidos variables de PS preformado de diferentes pesos moleculares (PSL, PSI, PSH). Cada experimento se codificó comenzando con la abreviatura que corresponde a cada tipo de PS preformado, seguido por el contenido del mismo (% wbop) indicado como subíndice, el tipo de iniciador empleado, designando al KPS con la letra “K”, al TBHP/AsAc con la letra “T”, al BPO con la letra “B”, y al TBEC con la letra “E”, y finalmente la concentración de iniciador (% wbm) indicada como subíndice. Así por ejemplo: PSL₅K_{0.75} se llevó a cabo con 5% wbop de PSL y 0.75% wbm de KPS.

En todos los experimentos, el valor medido de γ para cada una de las miniemulsiones formuladas fue mayor que 41 mN/m, indicando la ausencia de micelas (γ para una solución de SLS a la CMC es de 28 mN/m, como se indicó en la sección 2.3.1.3 del Capítulo 2). Además, como era esperable, \bar{d}_d aumentó cuando se incrementó el contenido de PS preformado y/o su peso molecular.

Tabla 3.3. Resumen de las polimerizaciones en miniemulsión del St. Condiciones y resultados.

Experimento	\bar{d}_d^a [nm]	γ^b [mN/m]	x^c [%]	\bar{d}_p^d [nm]	N_p/N_d^e
PSL ₁ K _{0.75}	87	50.9	93	106	0.8
PSI ₁ K _{0.75}	124	49.4	94	97	1.8
PSH ₁ K _{0.75}	137	49.3	92	100	2.2
PSL ₅ K _{0.75}	92	52.2	92	85	1.1
PSH ₅ K _{0.75}	223	41.4	88	104	8.6
PSL ₁₀ K _{0.75}	95	52.7	94	87	1.1
PSL ₁₀ K _{1.5}	101	54.0	93	95	1.0
PSL ₂₀ K _{0.75}	141	51.2	94	114	1.6
PSH ₅ T _{1.5}	228	42.5	90	107	8.4
PSL ₁₀ T _{1.5}	105	53.2	95	101	1.0
PSL ₂₀ T _{1.5}	131	51.6	96	121	1.1
PSH ₅ E _{2.1} ^f	209	44.2	46 (73)	136	3.2
PSL ₂₀ E _{2.1} ^f	117	53.8	88 (93)	110	1.1
PSH ₅ B _{2.1} ^f	244	41.0	75 (92)	212	1.3
PSL ₂₀ B _{2.1} ^f	117	53.8	87 (91)	120	0.8

^a Diámetro medio inicial de gotas de la miniemulsión. ^b Tensión superficial de la miniemulsión.

^c Conversión a 2 h de polimerización (con BPO y TBEC también se reporta entre paréntesis x a 3 h).

^d Diámetro medio final de partícula. ^e Cociente entre el número de partículas final y el número de gotas inicial. ^f Tr = 80 °C

La Figura 3.2a muestra las señales de "backscattering" a lo largo de 240 min para una miniemulsión que contiene sólo 4% wbm de HD, como coestabilizante, y a la que no se le ha incorporado PS preformado. Para ésta miniemulsión (que no fue polimerizada), la señal de "backscattering" a lo largo del vial (que contiene la muestra) experimentó cambios durante el ensayo, debido a que la fase dispersa se fue concentrando en la parte superior de la muestra. Este fenómeno es conocido como "creaming", y también se observó en la

miniemulsión preparada con 1% w/w de PS_L ($PSL_1K_{0.75}$) (Figura 3.2b). Sin embargo, al incrementar el peso molecular del PS preformado ($PSL_1K_{0.75}$) o su concentración ($PSL_{20}K_{0.75}$), fue posible mejorar significativamente la estabilidad de la miniemulsión (Figuras 3.2c,d), evitándose la aparición de “creaming”. Este comportamiento es similar al previamente observado por Reimers y Schork (1996) para la miniemulsión de MMA/PMMA, que presentó mayor velocidad de separación de la fase dispersa (es decir, “creaming”) cuando se incorporó PMMA de bajo peso molecular.

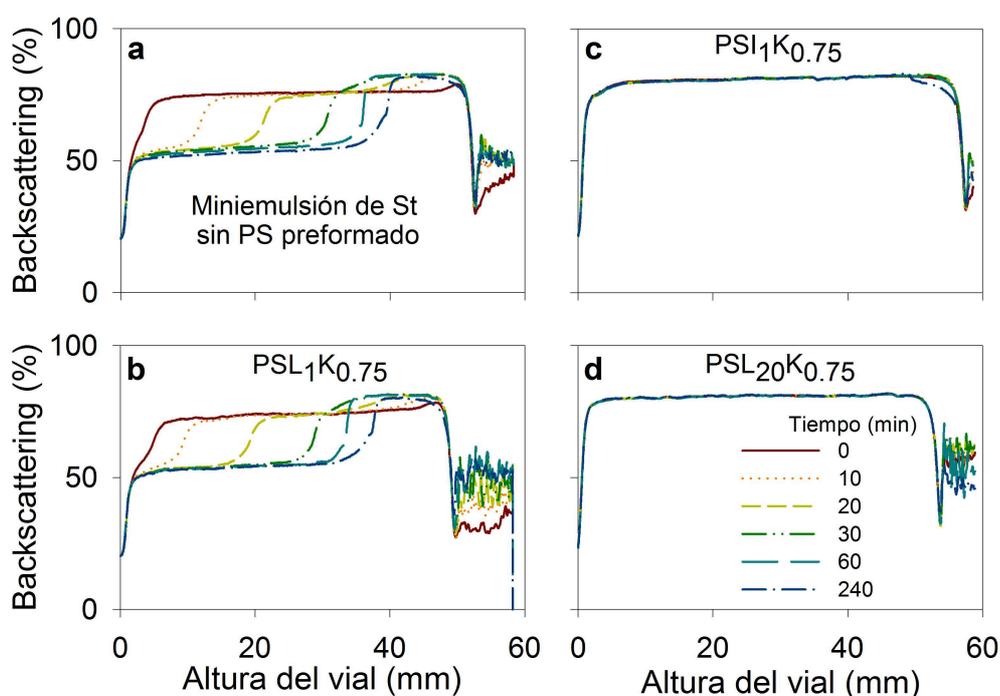


Figura 3.2. Señales de “backscattering” en función de la altura del vial, obtenidas a diferentes tiempos (entre 0 y 240 min) y a temperatura ambiente, para proveer información de la estabilidad coloidal de las miniemulsiones.

La presencia de “creaming” en la miniemulsión depende del tamaño de las gotas. La velocidad de “creaming” se puede calcular a partir de la ecuación de velocidad límite de gotas de la ley de Stokes (v_{Stokes}):

$$v_{Stokes} = \frac{d_d^2(\rho_d - \rho_f)g}{18\eta} \quad 3.1$$

donde ρ_d y ρ_f son las densidades de las gotas y de la fase acuosa continua, respectivamente, g la aceleración de la gravedad, y η la viscosidad de la fase (acuosa) continua. De ésta ecuación se puede determinar que las gotas de mayor tamaño presentan mayor velocidad de “creaming” que las más pequeñas.

Adicionalmente, en paralelo a las mediciones de “backscattering” de PSL₁K_{0.75}, \bar{d}_d fue monitoreado, observándose un incremento de 8 nm y un ensanchamiento de la distribución de tamaño de gotas basada en la intensidad, después de 240 min. de producida la miniemulsión. Esto puede atribuirse a la coalescencia de las gotas y/o a su degradación por difusión del monómero. Mientras que la coalescencia de las gotas depende fuertemente del emulsificante, la degradación por difusión del monómero se ve retardada por el coestabilizante (Asua 2002). Con el propósito de explicar el comportamiento de la miniemulsión PSL₁K_{0.75} respecto a su estabilidad, se añadió una cantidad adicional de SLS a una fracción fresca de PSL₁K_{0.75}, para lograr la misma fracción de área de gotas cubierta por el emulsionante que la observada en PSL₁K_{0.75}, que no presentó “creaming”. Sin embargo, la incorporación de SLS no evitó este fenómeno, lo que indicaría que la coalescencia no es el principal mecanismo responsable del crecimiento del tamaño de las gotas y de la aparición de “creaming”. Con lo cual, es probable que en la miniemulsión PSL₁K_{0.75}, la incorporación de 1% wboop de PSL no sea suficiente para retardar la difusión de monómero, que conduce al crecimiento de las gotas de mayor tamaño, y a la formación de “creaming”.

Cuando se empleó KPS como iniciador, se observaron diferencias en las velocidades de polimerización (R_p) y en la nucleación en gotas, que dependen a su vez del \bar{d}_d y de la concentración y peso molecular del PS preformado (Tabla 3.3 y Figura 3.3).

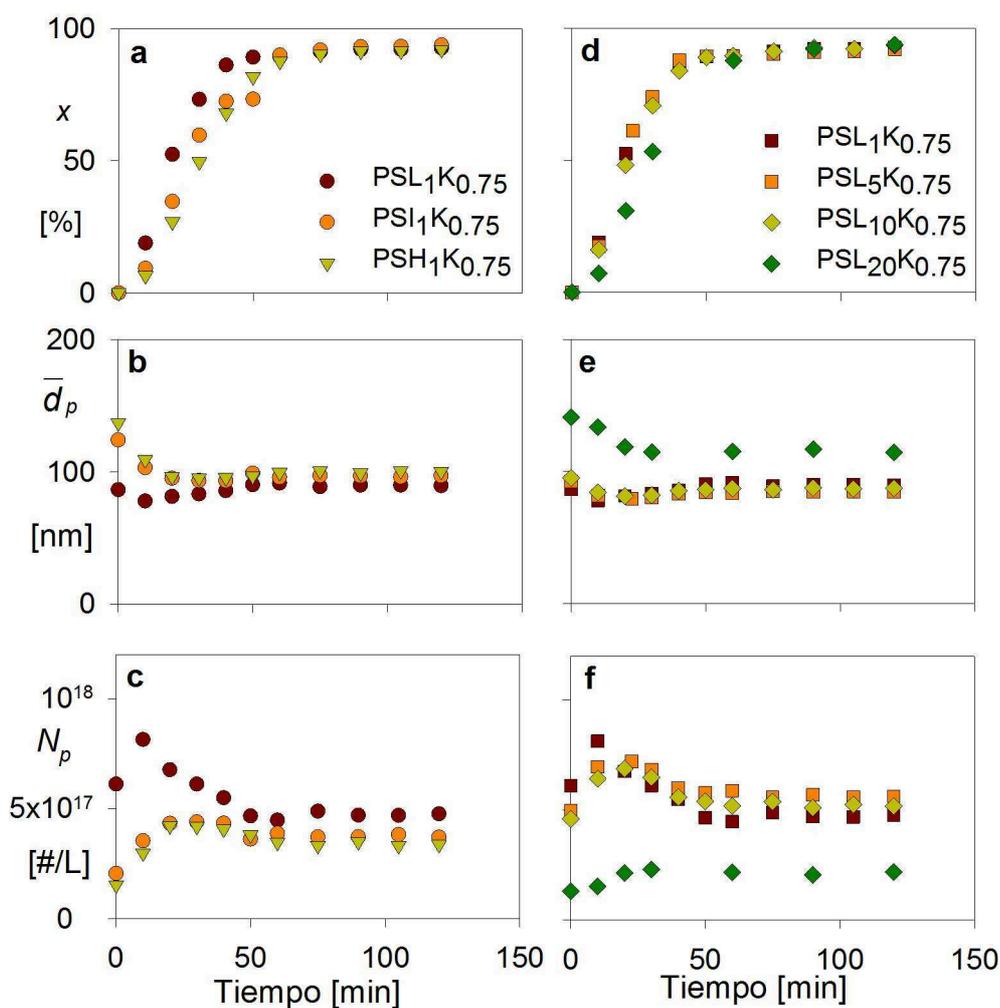


Figura 3.3. Comparación de los resultados de las polimerizaciones en miniemulsión de St con iniciador KPS y PS preformado de distintos pesos moleculares (a-c) y con diferentes contenidos de PSL (d-f). Evolución de la conversión de St (a,d), del diámetro de partículas (b,c) y del número de partículas (c,f).

Con bajos contenidos de PSL ($\leq 10\%$ wbp), la fase orgánica no presentó una viscosidad relativamente alta, permitiendo obtener \bar{d}_d bajos (alrededor de 100 nm). Esto, incrementó el área de gotas y fue posible generar una alta formación de partículas por nucleación en gotas empleando el iniciador soluble en la fase acuosa, KPS ($N_p/N_d \approx 1$, Tabla 3.3). Sin embargo, aunque los valores finales de $N_p/N_d \approx 1$ en PSL₁K_{0.75}, PSL₅K_{0.75} y PSL₁₀K_{0.75}, las evoluciones de N_p y \bar{d}_p (Figura 3.3b,c,e,f) muestran la formación de

partículas por mecanismos secundarios de nucleación, principalmente nucleación homogénea, ya que fue determinada la ausencia de micelas en las mediciones de γ de las miniemulsiones. Como se puede observar, N_p se incrementa al comienzo de la polimerización debido a la formación temprana de nuevas partículas de polímero por nucleación secundaria, mientras que luego se reduce probablemente como consecuencia de la desaparición de gotas no nucleadas, que proveen de monómero a las nuevas partículas en crecimiento. En cuanto a la R_p de estas polimerizaciones, no se observaron diferencias apreciables, debido a los valores similares de N_p .

La Figura 3.4a muestra, para PSL₅K_{0.75}, las distribuciones de tamaños en intensidad de las gotas y de las partículas del látex final, junto con la PSD en volumen del látex final. Se puede observar, que la distribución en intensidad de las partículas finales se corre a menores diámetros, respecto a la distribución en intensidad de las gotas, y coincide razonablemente con la PSD en volumen medida por CHDF, lo cual indica la formación de pequeñas partículas por nucleación secundaria. La imagen de TEM de la Figura 3.4b confirma la presencia de partículas pequeñas en el látex final PSL₅K_{0.75}. Se destaca que la ocurrencia de nucleación secundaria es más probable cuando se emplean iniciadores solubles en la fase acuosa (ej. KPS), que generan radicales hidrofílicos y promueven la formación de nuevas partículas por nucleación micelar u homogénea (Lopez et al., 2011; Goikoetxea et al., 2009).

Por otra parte, con altas viscosidades de la fase orgánica, la reducción del diámetro de las gotas se vio limitada, y por lo tanto también el número de gotas capaces de ser nucleadas por radicales provenientes de la fase acuosa. Como se puede observar, al emplear PSI, PSH (Figura 3.3b) o 20% wbop de PSL (Figure 3.3e), \bar{d}_p se redujo significativamente a lo largo de la polimerización con respecto al diámetro inicial de gotas, \bar{d}_d , indicando una importante formación de partículas por mecanismos secundarios (Figura 3.3c,f). Nótese, que los valores de N_p en estos casos resultaron siempre menores que los

obtenidos en las polimerizaciones con $\bar{d}_d \approx 100$ nm (PSL₁K_{0.75}, PSL₅K_{0.75} y PSL₁₀K_{0.75}), y por lo tanto se redujo R_p (Figura 3.3a,d). Estos resultados concuerdan con los reportados por Costa et al. (2013), donde la polimerización en miniemulsión resultó más lenta cuando se incrementó el tamaño de partículas, debido a una reducción en el efecto de compartimentalización.

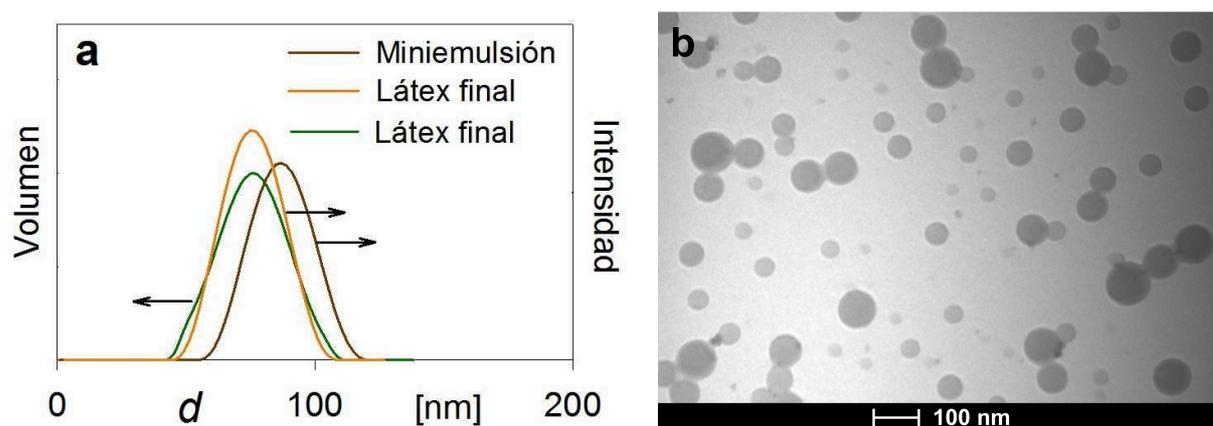


Figura 3.4. Distribuciones de tamaños de gotas iniciales y de partículas finales obtenidas en el experimento PSL₅K_{0.75}. PSD del látex basada en volumen, medida por CHDF (a), distribuciones basadas en intensidad para las gotas de la miniemulsión y para las partículas del látex, medidas por DLS (a), y micrografía de TEM para el látex final (b).

Los experimentos con TBEC y BPO involucraron mayores concentraciones de iniciador, temperaturas más elevadas (80 °C), y tiempos de polimerización más prologados (3 h), debido a que las constantes de descomposición (k_d) a 70 °C para el TBEC ($k_{d(TBPEC)} = 3.27 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ [Brandrup et al., 1999]) y BPO ($k_{d(BPO)} = 1.46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [González et al., 1996]) son menores que la del KPS ($k_{d(KPS)} = 2.17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [Salazar et al., 1998]), y además una gran fracción de los radicales producidos dentro de las gotas y de las partículas pueden sufrir terminación bimolecular, ya que están restringidos a un volumen pequeño (Autran et al., 2007). La Figura 3.5 compara las evoluciones de x , \bar{d}_p y N_p para polimerizaciones con la misma fase orgánica, es decir con la misma relación St/PS preformado (que resultan en

similares diámetros de gotas iniciales \bar{d}_d), empleado como iniciadores KPS, TBHP/AsAc, TBEC o BPO.

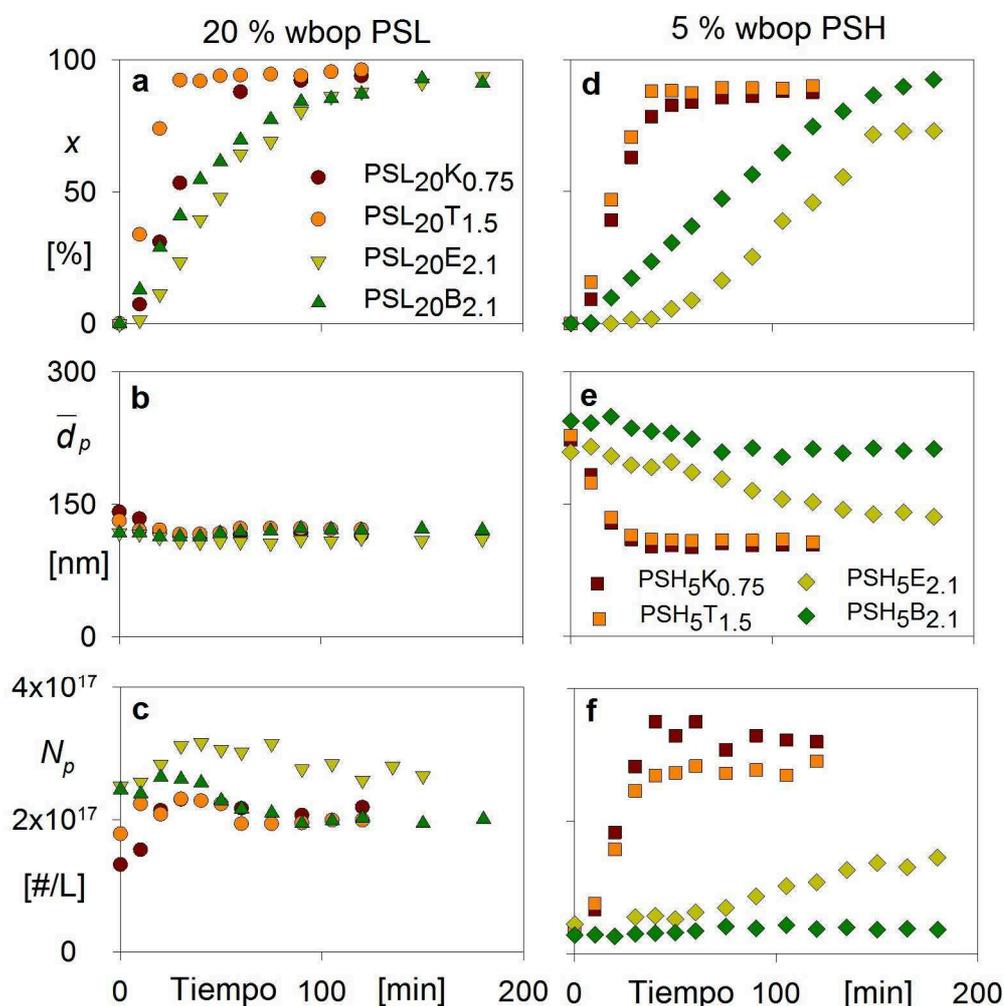


Figura 3.5. Comparación de las polimerizaciones en miniemulsión de St con diferentes iniciadores. $T_r = 70^\circ\text{C}$ con KPS y TBHP/AsAc, y $T_r = 80^\circ\text{C}$ con TBEC y BPO. Evolución de la conversión de St (a,d), del diámetro de partículas (b,c) y del número de partículas (c,f).

En los experimentos con 20% w/w de PSL (PSL₂₀K_{0.75}, PSL₂₀T_{1.5}, PSL₂₀E_{2.1} y PSL₂₀B_{2.1}), y con \bar{d}_d un poco mayor de 100 nm ($117 \text{ nm} < \bar{d}_d < 145 \text{ nm}$), la nucleación en gotas mejoró al emplear el sistema redox TBHP/AsAc, que genera radicales tert-butoxilo hidrofóbicos, respecto de la obtenida con los radicales hidrofílicos SO_4^- formados por descomposición térmica del KPS; alcanzándose una relación N_p/N_d cercana al valor ideal de

1 ($N_p/N_d = 1.1$, Tabla 3.3). El sistema de iniciación redox, TBHP/AsAc, produjo un aumento de la disponibilidad de radicales, lo que incrementó la velocidad de nucleación de las gotas y por lo tanto R_p . Por otra parte, el empleo de TBEC y BPO a una concentración igual a 2.1% wbm y a 80 °C (PSH₅E_{2.1} y PSH₅B_{2.1}), produjo menores R_p que los obtenidos con KPS y TBHP/AsAc (PSH₅K_{0.75}, PSL₂₀K_{0.75}, PSH₅T_{1.5} y PSL₂₀T_{1.5}, Figura 3.5a,c), pero permitieron obtener alta nucleación en gotas con N_p/N_d iguales a 1.1 y 0.8, respectivamente.

Con 5% wbop de PSH, los \bar{d}_d iniciales fueron mayores de 200 nm. En estas condiciones, las polimerizaciones con KPS y TBHP/AsAc (PSH₅K_{0.75} y PSH₅T_{1.5}) presentaron un comportamiento cinético similar. En ambos casos, se obtuvo $N_p/N_d > 8$ (Tabla 3.3) y las evoluciones de \bar{d}_p y N_p a lo largo de las polimerizaciones evidenciaron que la mayor parte de las partículas se formaron por mecanismos secundarios de nucleación (Figura 3.5e,f). En este caso, la polimerización procedió con difusión del monómero desde las gotas no nucleadas, a través de la fase acuosa, hacia las partículas formadas por nucleación secundaria. Los resultados similares de R_p obtenidos con KPS y con TBHP/AsAc, parecen indicar que, debido a la alta nucleación secundaria, la difusión del monómero es la que controla a R_p , en lugar de la generación de los radicales.

La nucleación secundaria se redujo claramente cuando se emplearon iniciadores solubles en la fase orgánica como TBEC y BPO (PSH₅E_{2.1} y PSH₅B_{2.1}), ya que los radicales se forman dentro de las gotas y la solubilidad en agua de estos iniciadores es muy baja (la solubilidad en agua del BPO = 3×10^{-4} g/ 100 g [Yalkowsky and Banerjee 1992]; la solubilidad en agua del TBEC se estimó a 25 °C con el programa Wskowwin v1.42, que permite calcular la solubilidad en agua de compuestos orgánicos a partir de su estructura química, resultando 2.6×10^{-4} g/ 100 g). Con TBEC (PSH₅E_{2.1}), la nucleación en gotas mejoró respecto a los experimentos con KPS (PSH₅K_{0.75}) y TBHP/AsAc (PSH₅T_{1.5}), pero aún un alto número de

partículas se formó por nucleación secundaria (N_p creció hasta $N_p/N_d = 3.2$). Esto probablemente se deba a la desorción de los radicales tert-butoxilo (formados por descomposición del TBEC dentro de las gotas) hacia la fase acuosa, que pudieron haber generado otras partículas por nucleación secundaria. La desorción de radicales desde la fase orgánica fue reportada previamente por Alduncin et al. (1991) en la polimerización en miniemulsión de St con AIBN como iniciador (soluble en la fase orgánica). Sin embargo, cuando se empleó como iniciador BPO ($\text{PSH}_5\text{B}_{2.1}$), N_p se mantuvo prácticamente constante, alcanzándose una relación $N_p/N_d = 1.3$, lo que indica una alta nucleación en gotas. Esto se debe a que los radicales benzoiloxilo son más hidrofóbicos que los radicales tert-butoxilo y por esta razón su desorción es menos probable.

La Figura 3.6 muestra las distribuciones de tamaños de gotas iniciales y de partículas del látex final para los experimentos $\text{PSH}_5\text{K}_{0.75}$, $\text{PSH}_5\text{T}_{1.5}$, $\text{PSH}_5\text{E}_{2.1}$ y $\text{PSH}_5\text{B}_{2.1}$. Como puede observarse, en todos los casos las distribuciones de tamaños de gotas en base a la intensidad resultaron anchas. En $\text{PSH}_5\text{K}_{0.75}$ y $\text{PSH}_5\text{T}_{1.5}$ (Figuras 3.6a,b) las gotas más grandes desaparecieron durante la polimerización, y se obtuvo una distribución más angosta en el látex final, que contiene una alta fracción de partículas pequeñas formadas por nucleación secundaria. Se observa claramente, que las gotas de mayor tamaño no pudieron ser nucleadas cuando los radicales fueron generados en la fase acuosa. También, el empleo del iniciador soluble en fase orgánica TBEC generó una distribución de tamaños de partículas más angosta, comparada con la distribución de gotas de la miniemulsión (Figura 3.6c). Esto probablemente se deba a la desorción del radical tert-butoxilo, desde las gotas o partículas hacia la fase acuosa, que pueden dar origen a la formación de nuevas partículas por nucleación secundaria. Finalmente, cuando se empleó BPO como iniciador, las distribuciones de tamaños en base a la intensidad de las gotas iniciales y de las partículas finales resultaron similares, y la PSD en base al volumen del látex final medida por CHDF mostró claramente la presencia de partículas grandes (Figura 3.6d), indicando que las gotas

fueron el principal sitio de nucleación. En la Figura 3.7 se muestra una imagen de TEM para el látex PSH₅B_{2.1}, donde se observa una distribución de tamaños de partícula ancha, con la presencia de partículas grandes, que sólo pueden haberse formado por nucleación de gotas.

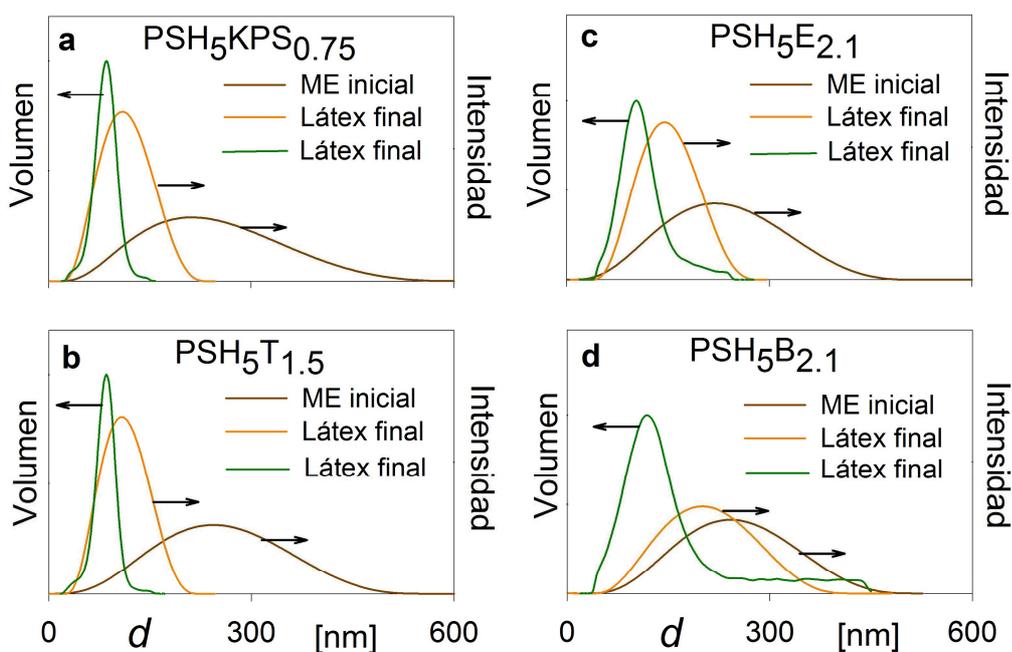


Figura 3.6. PSDs en base al volumen (medidas por CHDF) y distribuciones en base a la intensidad (medidas por DLS) para los experimentos con 5 % wbop de PSH y diferentes sistemas de iniciación.

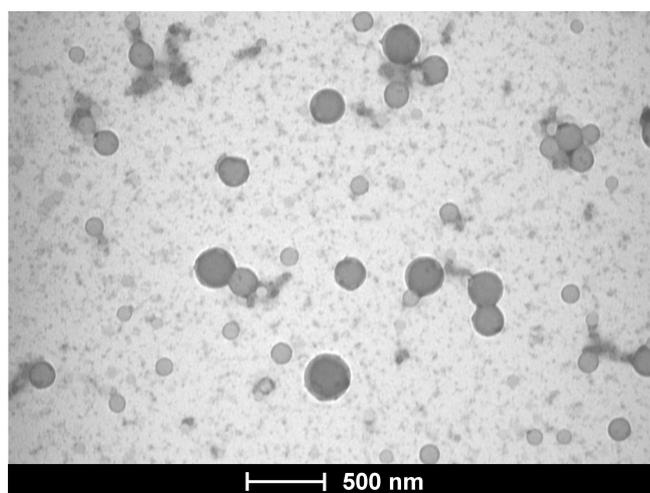


Figura 3.7. Micrografía de las partículas del látex final obtenido en el experimento PSH₅B_{2.1}, medida por TEM.

3.4. CONCLUSIONES

En este Capítulo se discutió el efecto de emplear distintos sistemas de iniciación sobre la cinética y los mecanismos de nucleación de partículas, en la polimerización de miniemulsiones estables de St/PS con diferentes diámetros medios de gotas.

Los resultados experimentales mostraron que la ocurrencia del proceso de nucleación en gotas dependió fuertemente de la combinación entre el tipo de iniciador empleado y el diámetro medio de gotas de la miniemulsión. Cuando el diámetro de las gotas de las miniemulsiones fue de 100 – 140 nm, la nucleación en gotas fue significativa, tanto con iniciadores que generan radicales en la fase acuosa como con iniciadores solubles en la fase orgánica. Sin embargo, con tamaños de gotas mayores de 200 nm e iniciadores solubles en la fase acuosa (ej. KPS o TBHP/AsAc), se obtuvo una alta formación de partículas por nucleación secundaria. Es decir que en este escenario, el tamaño de gotas no fue suficientemente pequeño para favorecer su nucleación con radicales formados en la fase acuosa. Bajo estas mismas condiciones, los iniciadores solubles en la fase orgánica (TBEC y BPO) mejoraron la nucleación en gotas. Sin embargo, con TBEC aún se observó una importante formación de partículas por mecanismos secundarios de nucleación, promovido por la desorción del radical tert-butoxilo desde las partículas de polímero, que es menos hidrofóbico que el otro radical (2-etilhexil carbonato) generado por la descomposición del TBEC. Por el contrario, la nucleación en gotas se vio fuertemente favorecida con el empleo del iniciador BPO, que produce radicales altamente hidrofóbicos dentro de las gotas.

Finalmente, se debe destacar que los resultados presentados en este Capítulo se emplearon como una guía en los capítulos siguientes para elegir el tipo de iniciador que permita lograr la contribución requerida de nucleación en gotas, teniendo en cuenta la fase afín del iniciador, y de los radicales que genera, en combinación con el tamaño de gotas de la miniemulsión. Sin embargo, se debe notar que los resultados presentados podrían diferir al variar la fase orgánica (monómeros y polímeros preformados) y/o el contenido de sólidos.

Capítulo 4: Incorporación de Polibutadieno en Nanopartículas de Poliestireno por Polimerización en Miniemulsión*

4.1. INTRODUCCIÓN

La polimerización en miniemulsión representa una alternativa para la síntesis de látex híbridos, porque permite la incorporación de componentes hidrofóbicos en las partículas de polímero, evitando su difusión a través de la fase acuosa. Por ésta razón, muchas publicaciones se han enfocado en la síntesis de materiales para recubrimientos y adhesivos en base acuosa mediante polimerización en miniemulsión. Así por ejemplo, se ha investigado la obtención de nanopartículas híbridas acrílico-poliuretano (Lopez et al. 2011; Li et al. 2005) y acrílico-resinas adherentes (Canetta et al. 2009) para emplearse como adhesivos sensibles a la presión, y recubrimientos acrílico-alquídico “libres de solventes” (Goikoetxea et al. 2009). Por lo antedicho, el proceso de polimerización en miniemulsión podría permitir la incorporación directa de cauchos de butadieno (B) en partículas de poliestireno (PS), para la producción de partículas nanoestructuradas con potencial aplicación en materiales reforzados. Dicho proceso tiene las ventajas medioambientales que presentan las polimerizaciones en medio disperso acuoso, pudiéndose trabajar a altas conversiones, sin mayores dificultades de agitación y transferencia de calor.

Sin embargo, hasta el momento, pocos trabajos han hecho referencia a la producción de PS reforzado con polibutadieno (PB) mediante polimerización en miniemulsión, y esos

*Parte de los resultados de este capítulo fueron publicados en: L.I. Ronco, R.J. Minari, J.R. Vega, G.R. Meira, L.M. Gugliotta. “Incorporation of Polybutadiene into Waterborne Polystyrene Nanoparticles via Miniemulsion Polymerization”, *European Polymer Journal*, 49(9):2635-2644 (2013) (ISSN: 0014-3057)

trabajos se enfocan principalmente en la síntesis y estudio de la cinética de polimerización.

Jeong et al. (2002, 2003) incorporó una goma a base de PB en partículas de PS por polimerización en miniemulsión, con el objetivo de sintetizar partículas híbridas que puedan emplearse como modificadores de impacto. En ese caso, la goma empleada fue un copolímero tribloque PS-PB-PS (Kraton®), y la fase orgánica estuvo compuesta por una relación másica 20/80 goma/estireno (St). Las miniemulsiones se prepararon con un homogenizador de alta presión Manton-Gaulin y posterior filtración por membrana para eliminar las gotas de mayor tamaño. Estos autores estudiaron el proceso de miniemulsificación (Jeong et al., 2003), la cinética de polimerización y la morfología de las partículas híbridas (Jeong et al., 2002).

En la tesis de Maestría de Reveilleau (2011) se investigó la incorporación de PB de diferentes pesos moleculares (5.43×10^5 g/mol, 2.84×10^5 g/mol, 7.5×10^3 g/mol) en nanopartículas de PS, a través del proceso de polimerización en miniemulsión, y utilizando contenidos de sólidos medios (20%). Se observó que, el PB de menor peso molecular, se incorporó hasta en un 30%, mientras que los otros dos PB, de mayores pesos moleculares, sólo se incorporaron hasta en un 5%. Dicha tesis involucró el estudio de la cinética de polimerización, empleando un iniciador soluble en fase acuosa (persulfato de potasio: KPS), y dos iniciadores solubles en fase orgánica (peróxido de benzoílo: BPO y 2,2'-azobisisobutironitrilo: AIBN). Entre sus principales resultados, se resaltó las diferencias en la cinética de polimerización y en la microestructura del polímero obtenido, de acuerdo al tipo de iniciador empleado. Se observó que el iniciador BPO, genera menores velocidades de polimerización y favorece la nucleación en gotas, formándose PS de menores pesos moleculares, respecto de los producidos con el iniciador KPS (soluble en fase acuosa), que genera una importante nucleación secundaria con formación de partículas que contienen sólo PS. Además, se reportaron resultados cinéticos similares a los observados con KPS, cuando se utilizó AIBN, debido a la alta fracción soluble en agua de éste último, que favorece la formación de partículas por nucleación secundaria.

En un sistema en el cual ocurre separación de fases, como es el caso del PS-PB, la polimerización en miniemulsión permitiría el contacto íntimo entre los componentes, favoreciendo la formación de copolímero de injerto, PS-g-PB, que compatibiliza ambas fases, e influye en el desarrollo de la morfología (Leal y Asua 2009). Como el injerto ocurre principalmente por abstracción de los hidrógenos alílicos de la cadena de PB (Leal y Asua 2009; Huang y Sundberg 1995), la capacidad de abstracción del tipo de iniciador empleado puede definir la microestructura del polímero y la morfología de las partículas híbridas. Así por ejemplo, para la polimerización en miniemulsión de St en presencia de 20% de PB de bajo peso molecular ($\bar{M}_w = 7.55 \times 10^3$), Reveilleau (2011) observó cualitativamente mediante SEC una mayor formación de copolímero de injerto cuando se empleó BPO como iniciador, respecto de las mismas polimerizaciones llevadas a cabo con KPS o AIBN. Sin embargo, no se cuantificó la cantidad de copolímero de injerto formado en cada caso

Por otra parte, la morfología y la microestructura molecular de las partículas híbridas pueden depender también de las características moleculares de la goma a base de B utilizada. Se pueden usar diferentes gomas, como PB o copolímeros de St-B (SBR) o copolímeros en bloques de PS-PB, observándose que los copolímeros que contienen St en su composición resultan gomas más compatibles con el PS. En este sentido, Jeong et al. (2002), al emplear el copolímero tribloque PS-PB-PS (Kraton®), obtuvieron partículas con morfología celular, es decir una fase rica en goma rodeada de otra fase rica en PS. Además, observaron diferencias en el contenido de goma de las partículas grandes respecto de las pequeñas. Éstas últimas resultaron más ricas en PS, como consecuencia de nuclearse más rápidamente que las partículas más grandes, y por difusión del St sin reaccionar desde las partículas de mayor tamaño a las menores.

En el presente Capítulo, se investigó la polimerización en miniemulsión de St en presencia de diferentes gomas de B (PB y SBR) y con contenidos de sólidos moderados de 20 y 30 %, con el objetivo de sintetizar nanocompuestos híbridos PS-goma, con diferente

microestructura y morfología, capaces de ser aplicados como plásticos reforzados. Para esto, se estudió el efecto de la temperatura de polimerización, el contenido de goma y el empleo de diversos sistemas de iniciación, sobre la cinética de polimerización, la microestructura molecular del polímero, y la morfología de las nanopartículas. En el caso particular del SBR, se emplearon cauchos de diferentes pesos moleculares.

4.2. TRABAJO EXPERIMENTAL

La descripción detallada de los materiales, la especificación de los equipos, métodos de síntesis y de caracterización, empleados a lo largo del trabajo experimental de ésta 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 éste Capítulo.

4.2.1. Miniemulsificación

En la Tabla 4.1 se presenta la receta general empleada en la preparación de las miniemulsiones. Se prepararon miniemulsiones en las que se varió el contenido de sólidos (20% y 30%), el tipo y contenido de goma y/o el iniciador.

4.2.2. Polimerización

El procedimiento de polimerización fue el siguiente. Se cargó la miniemulsión en el reactor, y el sistema se mantuvo bajo agitación y burbujeo de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura de reacción ($T_r = 70 - 90$ °C). Cuando se empleó KPS como iniciador, éste se disolvió en una pequeña cantidad agua (parte del agua de la receta) y se inyectó al reactor al comienzo de la polimerización; mientras que el BPO se disolvió en la fase orgánica previo a la preparación de la miniemulsión. Por otra parte, en las polimerizaciones con TBHP/AsAc, 20% de los reactivos (oxidante y reductor, en relación molar 2/1) se cargaron al reactor al inicio de la reacción y el 80% restante se dosificó durante 45 min. en corrientes separadas y

a caudales constantes. El tiempo total de polimerización fue de 2 h para las reacciones con KPS y TBHP/AsAc, y se extendió a 3 h para las polimerizaciones con BPO. En el Capítulo 2 de esta Tesis (sección 2.2.2) se detallaron los sistemas de polimerización empleados.

Tabla 4.1. Receta general para la preparación de las miniemulsiones.

Fase	Componente		Cantidad
	Monómero	St	100%
Orgánica	Goma	PB o SBH ^a o SBL ^b	1 – 10% wbop^c
	Coestabilizante	Hexadecano (HD)	4% wbm^d
	Emulsificante	Lauril sulfato de sodio (SLS)	1 – 2.5% wbop
Acuosa	Buffer	NaHCO ₃	0,2016% wbw^e
	Agua		240 – 400%^f wbop

^a SBH: SBR de alto peso molecular. ^b SBL: SBR de bajo peso molecular. ^c peso en base a la fase orgánica. ^d peso en base al monómero. ^e peso en base al agua. ^f 400% wbop para un contenido de sólidos del 20% y 240% wbop cuando el contenido de sólidos fue del 30%

Los radicales formados con estos sistemas de iniciación fueron presentados en la Figura 3.1 (Capítulo 3), reacciones A, B, y D. Los radicales tert-butoxilo que se forman en la fase acuosa por la reacción redox del sistema TBHP/AsAc son suficientemente hidrofóbicos y pueden entrar directamente a la fase orgánica, a diferencia de los radicales SO₄⁻, provenientes del KPS, que son altamente hidrofílicos y deben polimerizar con St en la fase acuosa hasta alcanzar una determinada longitud de cadena, antes de poder entrar a la fase orgánica. Por otra parte, el BPO genera radicales dentro de la fase orgánica.

4.2.3. Caracterizaciones

La estabilidad de las miniemulsiones se determinó en un equipo Turbiscan TMA2000, a temperatura ambiente, obteniéndose la fracción de intensidad de luz retro-dispersada ("backscattering") cada 5 min, a lo largo del vial que contiene la miniemulsión, y durante un período de 240 min. La evolución de la señal de "backscattering" a lo largo del tiempo da

una indicación de la estabilidad de la miniemulsión, resultando más estable cuando menor es el cambio detectado.

A partir de muestras tomadas a lo largo de las reacciones, se realizaron las siguientes mediciones: i) conversión de monómero (x), por gravimetría; ii) diámetro medio de gotas (\bar{d}_d), y diámetro medio de partículas (\bar{d}_p) por Dispersión de Luz Dinámica (DLS) a un ángulo de detección de 90° en un fotómetro Brookhaven BI-9000 AT; y iii) distribuciones de tamaño de gotas y de partículas, basadas en la intensidad de luz dispersada, por inversión numérica de las funciones de autocorrelación medidas por DLS (Clementi et al., 2010). El número de gotas y de 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 .

La masa de coágulo se cuantificó por gravimetría después de recolectarlo de las superficies del reactor y por filtrado del látex con un filtro de nylon de $85 \mu\text{m}$, y posterior secado a vacío. La composición del coágulo se determinó por Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H) en fase gel, empleando un equipo Brüker Avance 300 a 300.14 MHz. Para ello, las muestras de coágulo fueron hinchadas con cloroformo- D_6 .

Las siguientes caracterizaciones de la microestructura del polímero, se realizaron luego que el látex se secó a vacío y a temperatura ambiente, para evitar la oxidación de la goma. El contenido de gel, se determinó por extracción en soxhlet con THF durante 24 h. La eficiencia de injerto (E_g), que se define como la masa de St injertado (sobre las cadenas de PB) con respecto a la masa total de St polimerizado, se determinó por extracción con MEK, el cual disuelve el PS libre mientras permanecen insolubles el PB y el copolímero de injerto (PS-g-PB). Las distribuciones de pesos moleculares (MWD) y sus valores medios (\bar{M}_n y \bar{M}_w) para el PS libre, separado en la extracción con MEK, se determinaron por SEC.

La morfología de las partículas se observaron por TEM, en un microscopio JEOL 100 CX (100 kV), del laboratorio de microscopía del CCT-Bahía Blanca, previa dilución y tinción

positiva del látex con OsO_4 , el cual reacciona con los dobles enlaces de la goma, observándose esta fase de color oscuro.

Mayores detalles sobre estas técnicas de caracterización se presentaron en la sección 2.3 del Capítulo 2.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Miniemulsificación

Se sabe que se favorece la nucleación en gotas sobre los otros mecanismos de nucleación cuanto menor es el \bar{d}_d , debido a que se aumenta el área interfacial de gotas y además se adsorbe mayor cantidad de emulsificante, reduciendo la concentración libre del mismo. Para favorecer la nucleación en gotas, se estudiaron las condiciones de sonicación capaces de producir una miniemulsión estable y con un \bar{d}_d lo más bajo posible. Para ello, se variaron los tiempos de los pulsos y los tiempos totales de sonicación aplicados a muestras de una miniemulsión con 20% de sólidos, 5% w/w de SBH y 2% w/w de SLS. En la Figura 4.1 se muestra la evolución del \bar{d}_d durante el proceso de sonicación, con una amplitud de 100% para tres combinaciones de duración de pulsos ("on") y supresión del mismo ("off") durante 30 minutos. Como se puede observar, después de 30 min de sonicación las tres condiciones evaluadas permiten obtener \bar{d}_d similares. Sin embargo con los pulsos de 1 s "off" – 2 s "on" y 5 s "off" – 20 s "on" se alcanza el diámetro final aproximadamente a los 20 min de sonicación. De estas dos opciones, se eligió el pulso de 5 s "off" – 20 s "on" porque permitió un mejor control de la temperatura del medio, que se logró reducir durante los 5 s sin sonicación.

En función de los resultados anteriores, se definieron las siguientes condiciones de sonicación:

-Amplitud: 100%

-Pulso: 5 s "off" – 20 s "on"

-Tiempo: 25 min

-Volumen sonicado: aproximadamente 200 ml

-Temperatura de la miniemulsión durante la sonicación: < 35 °C

Estas condiciones se emplearon para la preparación de todas las miniemulsiones consideradas en éste Capítulo. Cabe destacar que las condiciones óptimas de sonicación podrían variar al cambiar el contenido de sólidos de 20 a 30%, el tipo de goma o su concentración. Sin embargo, se trabajó siempre en las mismas condiciones a efectos de la comparación de resultados. Mayores detalles del proceso de miniemulsificación pueden encontrarse en la sección 2.2.1 del Capítulo 2.

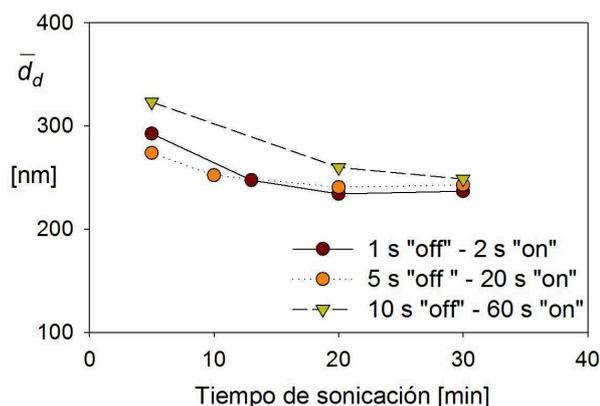


Figura 4.1. Evolución del diámetro medio de gotas con el tiempo de sonicación para una miniemulsión con 20% de sólidos, 5% wbop de SBH y 2% wbop de SLS, sonicada con diferentes tiempos de pulsos.

En la Tabla 4.2 se resumen los resultados globales de los experimentos de polimerización en miniemulsión. Cada experimento se ha codificado comenzando con la abreviatura que corresponde a cada caucho, seguido por el contenido de caucho (% wbop), el tipo de iniciador empleado, designando al KPS con la letra "K", al TBHP/AsAc con la letra "T", y al PBO con la letra "B", y finalmente la concentración de iniciador (% wbm). Por ejemplo: PB₅K_{0.75} se llevó a cabo con 5% wbop de PB y 0.75% wbm de KPS. Para los

experimentos que repiten la composición de goma e iniciador, pero cambian otras variables como contenido de sólidos, Tr y concentración de emulsificante, se ha incluido una letra al final de la nomenclatura (A, B, C,...), indicándose la variable modificada en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Resultados globales de los experimentos de polimerización en miniemulsión de St en presencia de diferentes contenidos de SBH, SBL o PB.

Experimento	Sólidos (%)	SLS (% wbop)	Tr [°C]	\bar{d}_d [nm]	x^a [%]	\bar{d}_p^b [nm]	N_p/N_d^c	Coágulo [%] ^d
SBH ₁ K _{0.75} A	20	2	70	167	92	106	3.1	< 0.01
SBH ₁ K _{0.75} B	20	1	70	220	93	123	5.0	0.24
SBH ₅ K _{0.75}	20	2	70	245	89	110	10.5	0.04
SBL ₁ K _{0.75}	20	2	70	114	93	101	1.1	0.04
SBL ₅ K _{0.75}	20	2	70	201	92	106	5.4	< 0.01
PB ₅ K _{0.75}	30	2	70	331	96	102	26.7	Ausencia
PB ₅ K _{1.5}	20	2	70	229	94	108	7.5	0.08
SBH ₁ T _{1.5}	20	2	70	182	92	108	3.7	< 0.01
SBL ₅ T _{1.5}	20	2	70	216	93	108	6.2	< 0.01
PB ₅ T _{1.5} A	30	2	70	362	95	100	37.0	0.1
PB ₅ T _{1.5} B	20	2	70	255	90	97	14.3	0.03
SBL ₅ B _{0.5}	20	2	70	208	5.7 (9)	222	0.8	Ausencia
SBL ₅ B _{2.1} A	20	2	70	205	35 (52)	189	1.1	Ausencia
SBL ₅ B _{2.1} B	20	2	80	208	75 (95)	189	1.05	Ausencia
SBL ₁₀ B _{2.1}	20	2	80	245	68 (88)	204	1.4	1.8
PB ₅ B _{2.1} A	20	1.5	80	335	77 (91)	204	3.7	1.8
PB ₅ B _{2.1} B	20	2	80	282	68 (86)	243	1.6	0.8
PB ₅ B _{2.1} C	20	2	90	287	90 (90)	225	2.1	2.2
PB ₅ B _{2.1} D	20	2.5	90	254	85 (87)	219	1.3	1.0

^a Conversión a 2 h de polimerización (con BPO también se reporta entre paréntesis x a 3 h).

^b Diámetro medio final de partícula. ^c Cociente entre el número de partículas final y el número de gotas inicial. ^d % en peso basado en el látex total.

Todas las miniemulsiones resultaron estables a temperatura ambiente, de acuerdo a los perfiles de backscattering obtenidos en las mediciones de Turbiscan. A manera de ejemplo, en la Figura 4.2 se presentan los perfiles de "backscattering" de 4 miniemulsiones preparadas con 20 o 30% de sólidos, 1.5 o 2% wbop de SLS y 5% wbop de SBL o PB. Como se puede observar en la Figura 4.2, no hay variaciones en los perfiles de "backscattering", indicando que las miniemulsiones permanecieron estables durante los 240 min de medición.

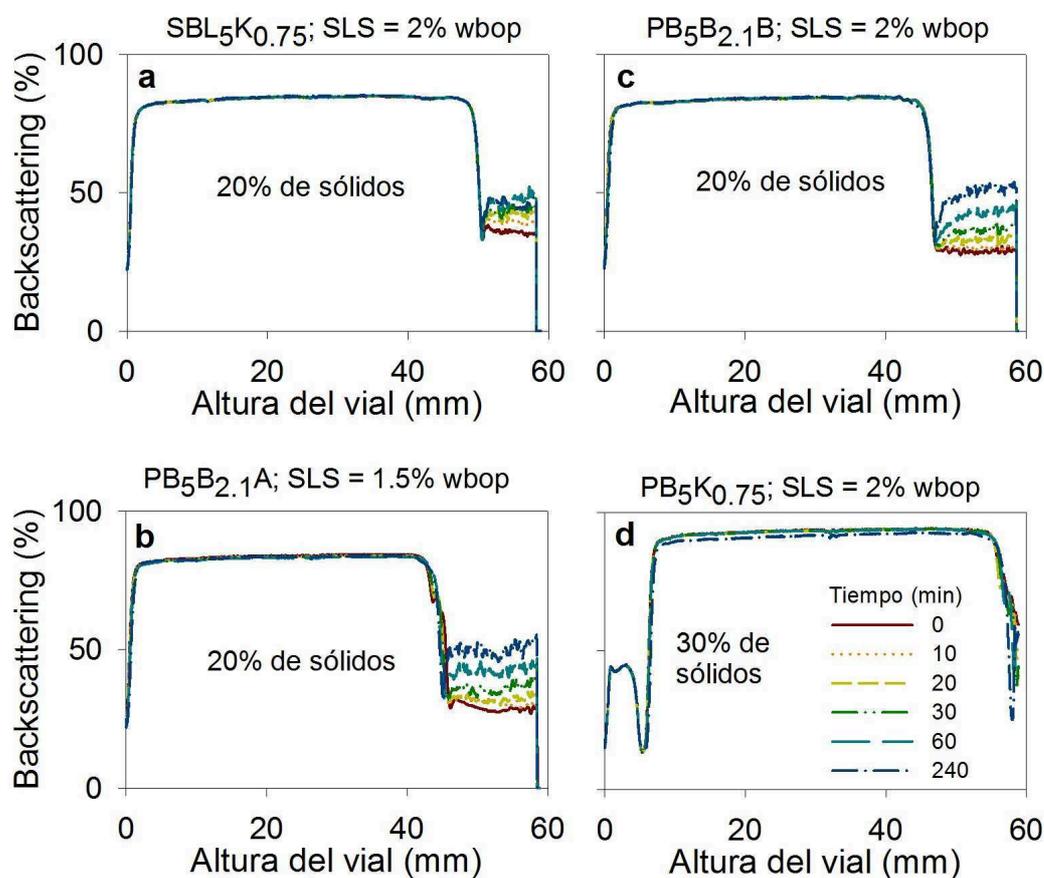


Figura 4.2. Señales de "backscattering" en función de la altura del vial, obtenidas a diferentes tiempos (entre 0 y 240 min) y a temperatura ambiente, para las miniemulsiones de los experimentos SBL₅K_{0.75} (a); PB₅B_{2.1}A (b); PB₅B_{2.1}B (c); y PB₅K_{0.75} (d).

Bajo las mismas condiciones de miniemulsificación, un aumento en el contenido de goma y/o en el peso molecular de la misma, incrementa la viscosidad de la fase orgánica, y por lo tanto el tamaño de gotas de la miniemulsión (ver Tabla 4.2), resultando los valores finales de \bar{d}_d de la competencia entre la coalescencia y la ruptura de las gotas. Bajo las mismas condiciones de homogenización, la coalescencia está gobernada por la concentración de emulsificante, mientras que la ruptura de las gotas depende principalmente de la viscosidad de la fase orgánica. Para las miniemulsiones que involucran la misma composición de la fase orgánica, el aumento en la concentración de emulsificante permitiría reducir el \bar{d}_d final de la miniemulsión. Por ejemplo, al aumentar el contenido de SLS de 1 a 2% wbop en la miniemulsión con 1% de SBH (SBH₁K_{0.75}B y SBH₁K_{0.75}A, respectivamente), el \bar{d}_d se redujo de 220 nm a 167 nm, indicando que en estas condiciones la coalescencia de las gotas influye significativamente en el proceso de homogenización. El mismo efecto se observó para PB₅B_{2.1} cuando la concentración de SLS se aumentó de 1.5 a 2% wbop, resultando \bar{d}_d igual a 335 nm (PB₅B_{2.1}A) y 282 nm (PB₅B_{2.1}B), respectivamente. Sin embargo, cuando a la miniemulsión con 5% wbop de PB y 2.1% wbm de BPO se le aumentó la concentración de SLS a 2.5% wbop (PB₅B_{2.1}D), la reducción de \bar{d}_d fue menos significativa ($\bar{d}_d = 282$ nm para la miniemulsión PB₅B_{2.1}B con 2% wbop de SLS y en el caso de la miniemulsión PB₅B_{2.1}D con 2.5% wbop de SLS $\bar{d}_d = 254$ nm). Este resultado sugiere que por encima de 2% wbop de SLS la coalescencia no es el único proceso gobernante en la reducción del tamaño de gotas, mientras que la viscosidad de la fase orgánica o la potencia de homogenización empleada estarían restringiendo el proceso de ruptura de las gotas.

4.3.2. Cinética de polimerización

Independientemente, del tipo de goma y de su contenido, en las reacciones con KPS y TBHP/AsAc los valores de x final del St después de 2 h de polimerización rondaron el 90%, resultando mayores que los obtenidos con BPO al mismo tiempo de reacción (Tabla 4.2). Además, con los iniciadores solubles en fase acuosa se obtuvieron \bar{d}_p finales de alrededor de 100 nm, mientras que con el iniciador soluble en fase orgánica, BPO, resultaron tamaños de partículas mayores y cercanos al \bar{d}_d de las correspondientes miniemulsiones iniciales.

La Figura 4.3 muestra la evolución de x y \bar{d}_p para las polimerizaciones de St en presencia de diferentes gomas y empleando KPS como iniciador. En las 4 reacciones con SBR (SBH₁K_{0.75}A, SBH₅K_{0.75}, SBL₁K_{0.75}, SBL₅K_{0.75}), no se vio un efecto significativo de la concentración y el \bar{M}_w del caucho SBR empleado, sobre x (Figura 4.3a, Tabla 4.2). Además, como se puede observar en la Figura 4.3b, \bar{d}_p decrece a lo largo de la polimerización con respecto al valor inicial de \bar{d}_d . Esto sugiere la presencia de una importante nucleación secundaria, por mecanismo micelar u homogéneo, promovido por la formación de radicales hidrofílicos a partir del KPS, que es soluble en fase acuosa (Lopez et al., 2011; Goikoetxea et al., 2009). Este efecto sobre el mecanismo de nucleación, concuerda con los resultados presentados en el Capítulo 2, para las polimerizaciones en miniemulsión de St en presencia de PSH, que mostraron $\bar{d}_d > 200$ nm.

Como es esperable, al reducir la viscosidad de la fase orgánica, disminuyendo el contenido de SBR o su \bar{M}_w , se obtienen \bar{d}_d menores, aumentando el área total de gotas y por lo tanto su probabilidad de nucleación por radicales provenientes de la fase acuosa. Este fue el caso del experimento SBL₁K_{0.75}, para el que se obtuvo una relación $N_p/N_d \approx 1$, indicando que la nucleación en gotas fue el principal mecanismo involucrado en la formación de partículas. En el caso de las polimerizaciones con 5% wbop de PB, la velocidad de

polimerización no se vio significativamente afectada por el incremento del contenido de sólidos de 20% (PB₅K_{1.5}) a 30% (PB₅K_{0.75}) (Figura 4.3c), pero en ambos casos los altos valores de N_p/N_d y la importante disminución de \bar{d}_p a lo largo de la polimerización, sugieren que la mayoría de las partículas se formaron por nucleación secundaria.

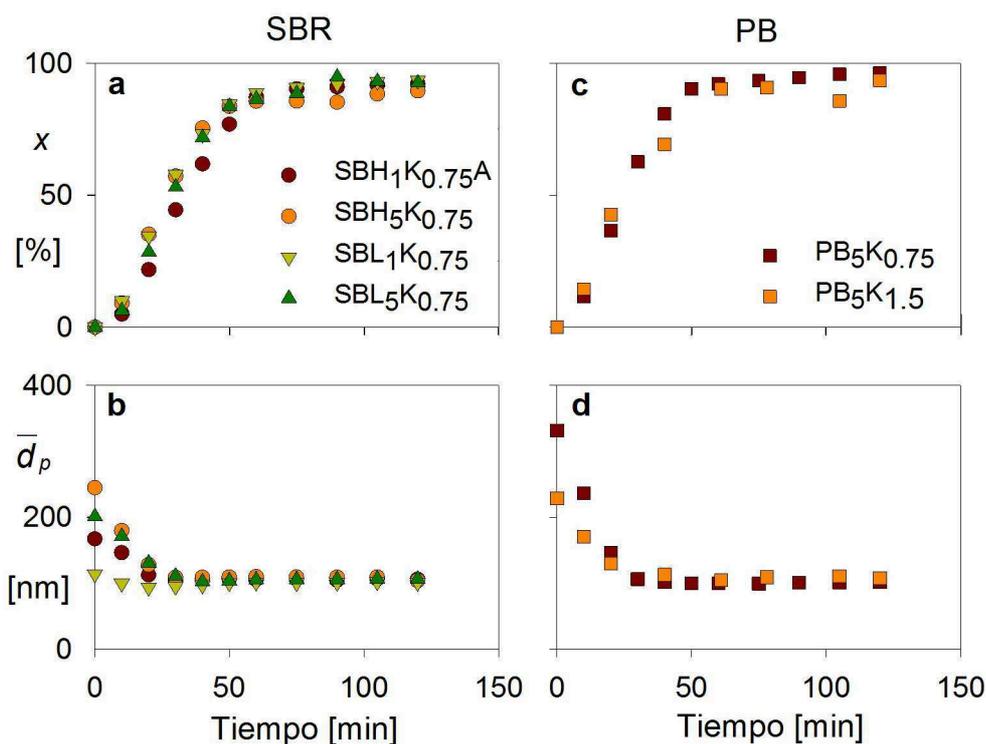


Figura 4.3. Polimerizaciones en miniemulsión de St empleando KPS como iniciador, y en presencia de SBR (a, b) o PB (c, d). Evolución de la conversión de St (a, c), y del diámetro medio de partícula (b, d).

En la Figura 4.4 se comparan las evoluciones de x y \bar{d}_p para reacciones equivalentes llevadas a cabo con los iniciadores TBHP/AsAc y KPS. El mayor flujo de radicales generado por el sistema de iniciación redox incrementó la velocidad de polimerización (Figura 4.4a,c). Sin embargo, la relación N_p/N_d no mejoró respecto de los experimentos con KPS (Tabla 4.2), observándose nuevamente una importante presencia de nucleación secundaria.

En estos experimentos con KPS y TBHP/AsAc, la cantidad de coágulo obtenida fue reducida e incluso en algunas de ellas no se observó su formación (Tabla 4.2). Para los

experimentos con PB en los cuales hubo coágulo, éste se analizó por SEC. A manera de ejemplo, en la Figura 4.5 se presentan los cromatogramas correspondientes a los detectores de índice de refracción diferencial (DR) y de luz ultravioleta (UV) a 254 nm, para el coágulo obtenido en el experimento PB₅K_{1.5}. Comparando las señales de ambos detectores, y teniendo en cuenta que la señal del PB a 254 nm es despreciable, se pudo determinar que el coágulo está formado principalmente por PB. Esto sugiere que la pequeña cantidad de coágulo obtenido, se puede haber formado a partir de gotas no nucleadas, que perdieron una gran parte del St por migración hacia las partículas formadas por nucleación secundaria.

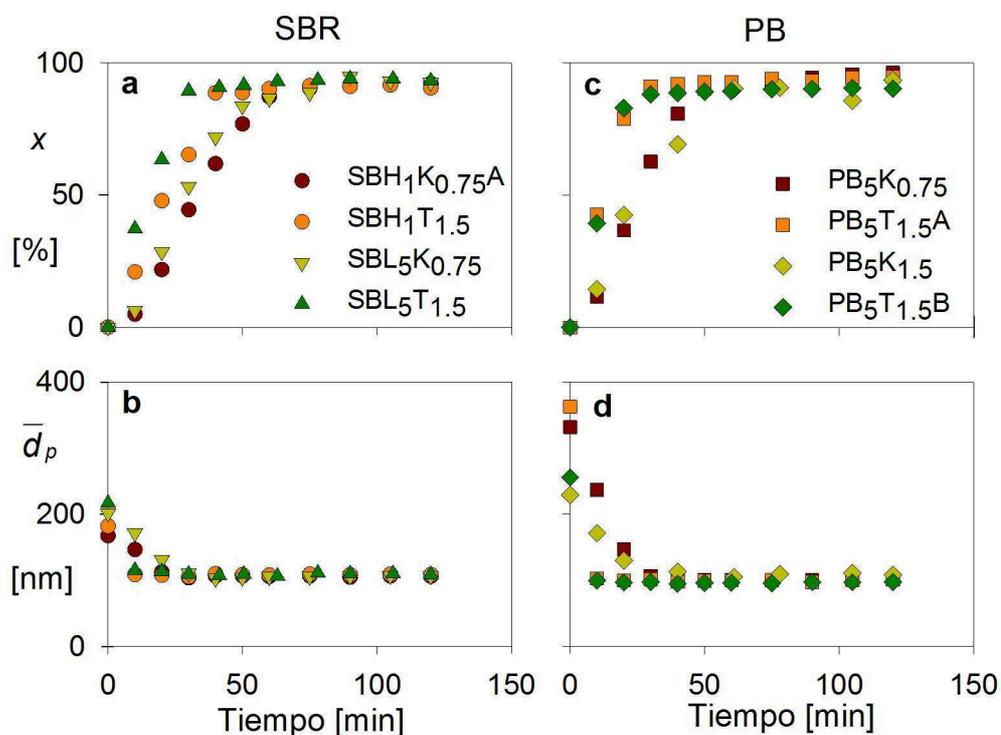


Figura 4.4. Polimerizaciones de St en miniemulsión en presencia de SBR (a, b) o PB (c, d). Comparación de la evolución de la conversión de St (a, c), y del diámetro medio de partícula (b, d) con los iniciadores KPS y TBHP/AsAc.

La nucleación secundaria debería reducirse con el empleo de iniciador BPO, soluble en fase orgánica, como consecuencia de la formación de radicales dentro de las gotas y por la baja solubilidad del BPO en agua; tal cual fue observado para la polimerización en

miniemulsión de St en presencia de PS en el Capítulo 3. En el experimento SBL₅B_{0.5} realizada a 70 °C, se obtuvo una conversión de St muy baja (9% a 3h), a pesar de que a esta temperatura la velocidad de descomposición del BPO ($k_{d(BPO)} = 1.31 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) (Gonzales et al. 1996) es similar a la del KPS ($k_{d(KPS)} = 2.17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) (Salazar et al. 1998). Esto podría deberse a la baja eficiencia de los radicales primarios formados dentro de las gotas, que están restringidos a un volumen pequeño, favoreciendo la terminación bimolecular (Autran et al. 2007). Por esta razón, las polimerizaciones realizadas con BPO involucraron concentraciones más altas de iniciador, mayores temperaturas (80, 90 °C), y el tiempo de polimerización se extendió a 3 h, de acuerdo con los resultados obtenidos en el Capítulo 3 de esta Tesis.

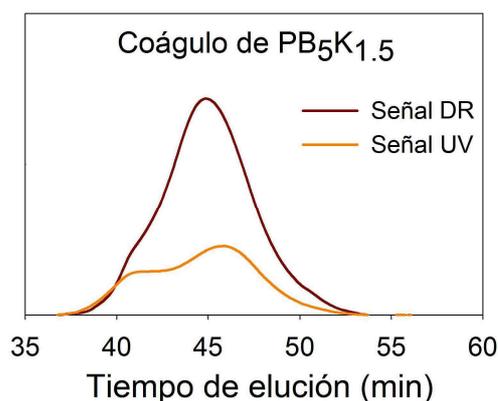


Figura 4.5. Cromatogramas de SEC para el coágulo obtenido en el experimento PB₅K_{1.5}. Comparación de los resultados obtenidos con los detectores de DR y de UV.

En la Figura 4.6 se muestran las evoluciones de x , \bar{d}_p , y N_p para las polimerizaciones con BPO en presencia de SBL y PB. En todos estos experimentos, la nucleación en gotas fue el mecanismo principal de formación de partículas, como lo siguen los valores constantes de N_p a lo largo de la reacción y de N_p/N_d cercanos a la unidad de la Tabla 4.3. Se puede notar, que la velocidad de polimerización y la x final que se obtuvo con 2.1% wbp de BPO a 70 °C (SBL₅B_{2.1A}) fue muy baja, mientras que a 80 °C fue posible alcanzar una x

final del 95% a las 3 h de reacción (SBL₅B_{2.1}B). También se observó una reducción en la velocidad de polimerización al incrementar el contenido de SBL a 10% wbop (SBL₁₀B_{2.1}), lo que produjo un aumento de la viscosidad de la fase orgánica, obteniéndose \bar{d}_d más elevados, menor número de gotas, y por lo tanto menor N_p . Para este último experimento, se obtuvo una cantidad importante de coágulo, que no se había formado al trabajar con 5% wbop de SBL. Además, en comparación con los experimentos realizados con KPS, el iniciador BPO produjo menor velocidad de polimerización, debido principalmente a su menor eficiencia de iniciación y al menor valor de N_p (debido a que la mayoría de las partículas se formaron por nucleación en gotas).

En los experimentos con PB, el aumento de la temperatura de 80 a 90 °C (Figura 4.6d-f, PB₅B_{2.1}A y PB₅B_{2.1}B) incrementó notablemente la velocidad de polimerización, pero también la cantidad de coágulo, que fue posible reducir aumentando el contenido de SLS a 2.5% wbop (PB₅B_{2.1}D), sin afectar la velocidad de polimerización.

A pesar de que en las polimerizaciones con 2.1% wbop de BPO la nucleación en gotas fue importante, también se observó una leve reducción de \bar{d}_p a lo largo de la polimerización. Esto podría deberse a la formación de partículas pequeñas por nucleación secundaria. Sin embargo, como la solubilidad del BPO en agua es baja, se espera que pocas partículas se formen por esta vía. Además, esta caída en \bar{d}_p es más notoria en los experimentos con altos contenidos de coágulo (SBL₁₀B_{2.1}, PB₅B_{2.1}A-D), obteniéndose valores finales de N_p/N_d entre 1.5 y 3.7. Esto podría deberse a la coalescencia de las partículas más grandes y por lo tanto más inestables, que forman coágulo, el cual se separa del látex, quedando en este último las partículas de menor tamaño. Por ello, al incrementar la concentración de emulsificante, sin variar la composición de la fase orgánica ni la temperatura de polimerización (PB₅B_{2.1}A y PB₅B_{2.1}B; PB₅B_{2.1}C y PB₅B_{2.1}D), se obtuvo menos coágulo,

debido a la mayor estabilidad de las partículas (mejor recubiertas por emulsificante), y por tanto un valor de N_p/N_0 más cercano a la unidad.

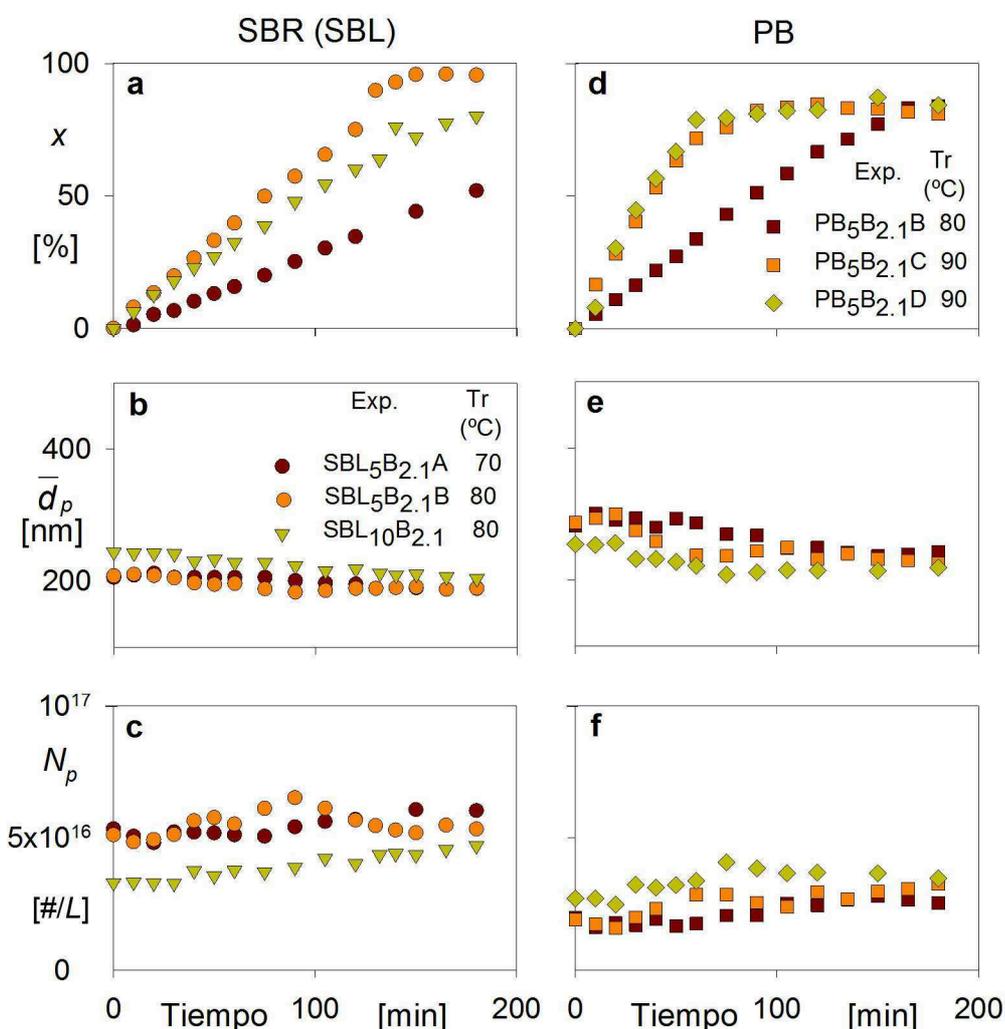


Figura 4.6. Polimerizaciones en miniemulsión de St empleando BPO como iniciador, y en presencia de SBL (a, b, c) o PB (d, e, f). Evolución de la conversión de St (a, d), del diámetro medio de partícula (b, e), y de N_p (c, f).

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados del % en peso de goma (PB o SBR) obtenidos en el coágulo ($Goma_{coag}$) para los experimentos con BPO (PB₅B_{2.1}B-D) y determinados por RMN H^1 , mediante el procedimiento presentado en la sección 2.3.2.5 del Capítulo 2. Nótese que los valores de $Goma_{coag}$ obtenidos son bajos y cercanos al contenido

inicial de goma en la fase orgánica, lo que indica que el coágulo se ha formado en base a partículas generadas a través de gotas nucleadas.

Tabla 4.3. Composición del coágulo separado en los experimentos con BPO. Resultados obtenidos por RMN H^1 .

Experimento	Goma _{Coag} (%)
SBL ₁₀ B _{2.1}	7.5
PB ₅ B _{2.1} B	3.2
PB ₅ B _{2.1} C	5.1
PB ₅ B _{2.1} D	4.0

La Figura 4.7 muestra las distribuciones de tamaño de gotas, basadas en intensidad, de la miniemulsión inicial y de las partículas en el látex final, ambas determinadas por inversión numérica de las funciones de autocorrelación obtenidas por DLS y medidas a 90° (Clementi et al. 2010). Se observa que las distribuciones de tamaño de partículas del látex final se angostan respecto a las de gotas de la miniemulsión inicial. Como se mencionó anteriormente, esto puede deberse a la coagulación de las partículas más grandes e inestables, originadas a partir de nucleación en gotas, que dan origen al coágulo que se separa del látex al final de la reacción. Este efecto es más pronunciado, en los experimentos SBL₁₀B_{2.1} y PB₅B_{2.1}C, para las cuales se obtuvo un alto contenido de coágulo (Figura 4.7b y c), mientras que se observa una menor diferencia en las distribuciones de tamaño de gotas y de partículas en el experimento SBL₅B_{2.1} en la cual no hubo formación de coágulo.

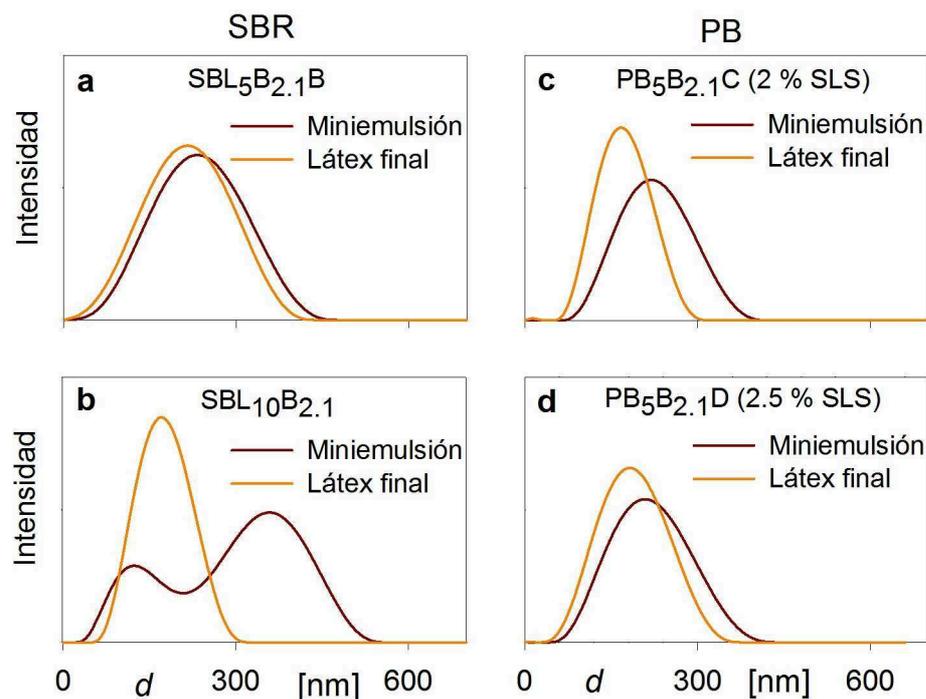


Figura 4.7. Distribuciones (basadas en la intensidad) del tamaño de gotas en las miniemulsiones y de las partículas en los látex finales, correspondientes a los experimentos realizados con BPO como iniciador y SBR (a, b) o PB (c, d) como polímero preformado.

4.3.3. Microestructura del polímero

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados de contenido gel y eficiencia de injerto de los látex finales, y pesos moleculares medios del PS libre (separado por extracción con MEK). Pueden observarse importantes diferencias en E_g , \bar{M}_n , \bar{M}_w , y % de gel de acuerdo al iniciador empleado (KPS, TBHP/AsAc o BPO). Como la polimerización en miniemulsión de St no produce gel y las gomas empleadas no contienen una cantidad apreciable de fracción insoluble después de la extracción con THF, el gel obtenido en los polímeros sintetizados debería corresponder a la fracción insoluble del copolímero de injerto.

En comparación con los iniciadores solubles en fase acuosa, el BPO produce mayor contenido de gel y E_g . El injerto ocurre principalmente por abstracción de los hidrógenos alílicos de la cadena de PB (Leal y Asua 2009; Huang y Sundberg 1995; Minari et al. 2009b). Además, los radicales centrados en oxígeno, como los producidos por descomposición del

BPO, tienen mayor capacidad para abstraer hidrógenos de la cadena de PB, que los radicales estirilo (Moad y Solomon 1995). Por ejemplo, se ha reportado que a 90 °C la capacidad de transferencia del radical iniciador benzoiloxilo es 1400 veces mayor que la del radical estirilo (Estenoz et al. 1996). Los iniciadores KPS y TBHP/AsAc también generan radicales centrados en oxígeno (Figura 3.3, Capítulo 3), pero dichos radicales son producidos en la fase acuosa. Los radicales sulfato generados por descomposición del KPS son muy hidrofílicos, y deben polimerizar en la fase acuosa antes de poder entrar a la fase orgánica. Los radicales estirilo formados que entran desde la fase acuosa a las partículas (con goma), inducen menos injerto y por lo tanto menos gel, que los radicales primarios de BPO. En cambio, el radical tert-butoxilo producido a partir del sistema TBHP/AsAc es más hidrofóbico, y puede entrar directamente a la fase orgánica sin necesidad de polimerizar en la fase acuosa. Sin embargo, su baja eficiencia de nucleación en gotas (ver los altos valores de N_p/N_d en la Tabla 4.2) reduce significativamente la probabilidad de injerto, dando lugar a los bajos valores de E_g que se muestran en la parte central de la Tabla 4.4.

Con respecto a los pesos moleculares medios del PS libre producido, se observa que los valores más altos se obtuvieron con KPS y los menores con BPO. Los valores de \bar{M}_w obtenidos con KPS son similares a los producidos en las polimerizaciones en emulsión (convencional) de St, con control de los pesos moleculares por transferencia al monómero, y tamaños de partícula entre 90-130 nm (Minari et al. 2008). Sin embargo, los valores comparativamente más bajos de \bar{M}_n podrían deberse a una mayor contribución de las reacciones de terminación, que tienen lugar en las partículas más grandes formadas por nucleación en gotas (Figura 4.8), con una mayor concentración de radicales. Los radicales tert-butoxilo solubles en fase orgánica producen PS libre de menor peso molecular respecto del obtenido con KPS. Finalmente, debido a la mayor concentración de BPO empleada, y a que la polimerización ocurre dentro de partículas más grandes, con $\bar{d}_p > 200$ nm, que dan lugar a un sistema con comportamiento pseudo-bulk (Costa et al. 2013), en el cual se

favorecen las reacciones de terminación, cuando se empleó éste iniciador los pesos moleculares del PS libre fueron los más bajos (parte inferior de la Tabla 4.4).

Tabla 4.4. Contenido de gel y eficiencia de injerto de los látex finales, y pesos moleculares medios del PS libre separado.

Experimento	Gel (%)	E_g (%)	\bar{M}_n PS (g mol ⁻¹)	\bar{M}_w PS (g mol ⁻¹)
SBH ₅ K _{0.75}	3.2	4.7	208000	2218000
SBL ₅ K _{0.75}	2.2	3.1	214000	1843000
PB ₅ K _{0.75}	2.3	7.5	236000	1959000
PB ₅ K _{1.5}	2.2	3.4	141000	2164000
SBL ₅ T _{1.5}	1.1	4.4	42000	285000
PB ₅ T _{1.5} A	3.0	8.5	40000	224000
PB ₅ T _{1.5} B	3.3	5.6	27000	278000
SBL ₅ B _{2.1} B	8.8	5.5	18000	147000
SBL ₁₀ B _{2.1}	21.0	8.9	11000	78000
PB ₅ B _{2.1} B	17.0	13.7	13000	80000
PB ₅ B _{2.1} C	21.7	14.4	11000	66000
PB ₅ B _{2.1} D	17.8	14.0	11000	62000

4.3.4. Morfología de las partículas

La Figura 4.8 muestra una imagen de TEM de las partículas obtenidas en el experimento PB₅K_{0.75}B, y una ampliación de una partícula híbrida. Se observa que la mayoría de las partículas son homogéneas en su morfología interna, debido a que se formaron por nucleación secundaria y son el resultado de la polimerización de St en ausencia de PB. Por otra parte, algunas partículas presentan una morfología interna heterogénea en las que se observan 3 fases: i) una coraza de PS, ii) una fase intermedia

rica en PB, y iii) un núcleo parcialmente hueco de PS. La morfología del látex final del experimento PB₅T_{1.5}B mostrada en la Figura 4.9 y sintetizado con TBHP/AsAc, presenta características similares al producido con KPS. La mayor parte de las partículas se formaron también por nucleación secundaria, resultado partículas homogéneas de PS, mientras que algunas están compuestas principalmente por PB y presentan una morfología interna de tipo núcleo-coraza. Esto puede deberse a que las partículas de mayor tamaño, formadas por nucleación en gotas, perdieron la mayor parte del monómero por difusión hacia las partículas más pequeñas en crecimiento, formadas por nucleación secundaria.

Finalmente, en los látex sintetizados en presencia de PB y con BPO como iniciador, se observaron partículas grandes ricas en PB con múltiples oclusiones de PS (Figura 4.10). En contraste, las partículas más pequeñas son más homogéneas y más ricas en PS. Sin embargo, examinándolas en detalle, se puede observar que la mayor parte de ellas presentan un anillo fino negro que corresponde a la fase rica en PB. Estas diferencias en el contenido de goma entre partículas de diferentes tamaños fueron reportadas previamente por otros autores (Jeong et al. 2002). La Figura 4.11 muestra una imagen de TEM del látex final obtenido en el experimento SBL₁₀B_{2.1}, sintetizado en presencia de SBL y BPO como iniciador. En este caso, la mayor compatibilidad del SBR con el PS genera una morfología interna de sólo dos fases, con un núcleo rico en SBR y una coraza rica en PS.

La separación de fases sólo se observa en las partículas producidas por nucleación en gotas, debido a que como se explicó anteriormente las partículas formadas por nucleación secundaria son homogéneas en PS, ya que el PB tiene impedida su difusión a través de la fase acuosa. Por lo tanto, el desarrollo de la morfología que se explica a continuación considera solamente a las partículas formadas por nucleación en gotas, de acuerdo al esquema que se presenta en la Figura 4.12. La polimerización comienza con gotas homogéneas que contienen una solución de PB en St (Figura 4.12a). La separación de fases en las partículas se espera que ocurra a baja conversión de St (entre 0.5 y 2%, Casís

et al., 2006), y después de este fenómeno las partículas se transforman en una solución rica en PB conteniendo nanogotas dispersas ricas en PS (Figura 4.12b). Las cadenas de copolímero de injerto, PS-g-PB, que se van formando durante la polimerización, estabilizan las interfases entre la fase rica en PS y la fase rica en PB (Leal y Asua 2009), promoviendo el desarrollo de la morfología definitiva. Una producción temprana de copolímero de injerto estabilizaría las nanogotas de PS previniendo su coagulación. En contraste, una baja eficiencia de injerto será insuficiente para mantenerlas estables y las nanogotas ricas en PS atrapadas en la fase rica en PB tenderían a coagular entre ellas en una única oclusión o fase. Esto último es lo que podría ocurrir con KPS, que promovió un bajo injerto, resultando una morfología con una única oclusión de PS dentro de una capa de PB, y con una fase externa rica en PS (Figura 4.12d). El monómero contenido dentro del núcleo central de PS estaría inaccesible a los radicales que provienen desde la fase acuosa (Tsavalas et al. 2003b), debido a que tienen que difundir a través de dos capas externas de polímero. Por lo tanto, durante la preparación de las muestras para TEM, el St que no ha reaccionado, y que está contenido en el núcleo, se volatiliza durante el secado previo a la observación, produciendo el hueco que se ve en las partículas híbridas de la Figura 4.8. En contraste, el alto contenido de copolímero de injerto de los látex sintetizados con BPO permite estabilizar múltiples oclusiones de PS contenidas en la fase rica en PB (Figura 4.12c), resultando en una nanomorfología de tipo "salame", similar a la morfología observada en el HIPS a escala micrométrica. Finalmente, debido a la reducida eficiencia de injerto observada con el sistema de iniciación TBHP/AsAc (Tabla 4.4), y a la baja concentración de St presente en las gotas nucleadas, como consecuencia de su difusión a las partículas homogéneas formadas por nucleación secundaria, las partículas heterogéneas exhiben una morfología núcleo-coraza más simple (Figura 4.12e).

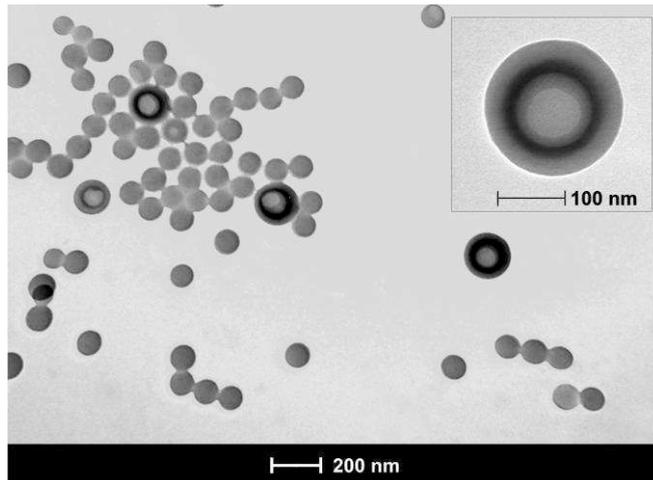


Figura 4.8. Imagen de TEM de las partículas del látex final correspondiente al experimento $PB_5K_{0.75}B$, sintetizado en presencia de PB y con KPS como iniciador.

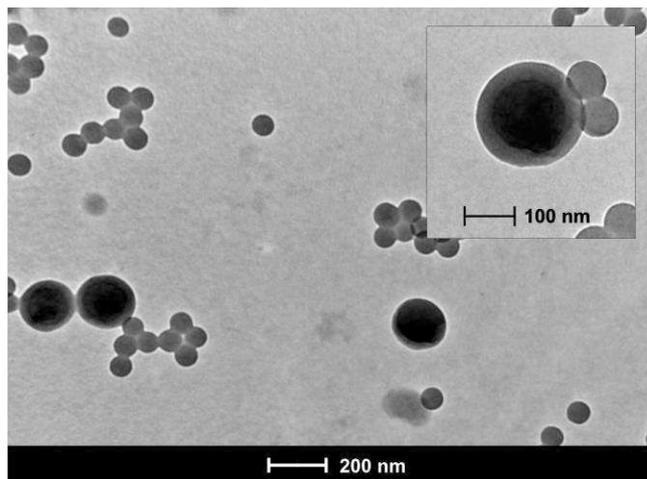


Figura 4.9. Imagen de TEM de las partículas del látex final correspondiente al experimento $PB_5T_{1.5}B$, sintetizado en presencia de PB y con TBHP/AsAc como iniciador.

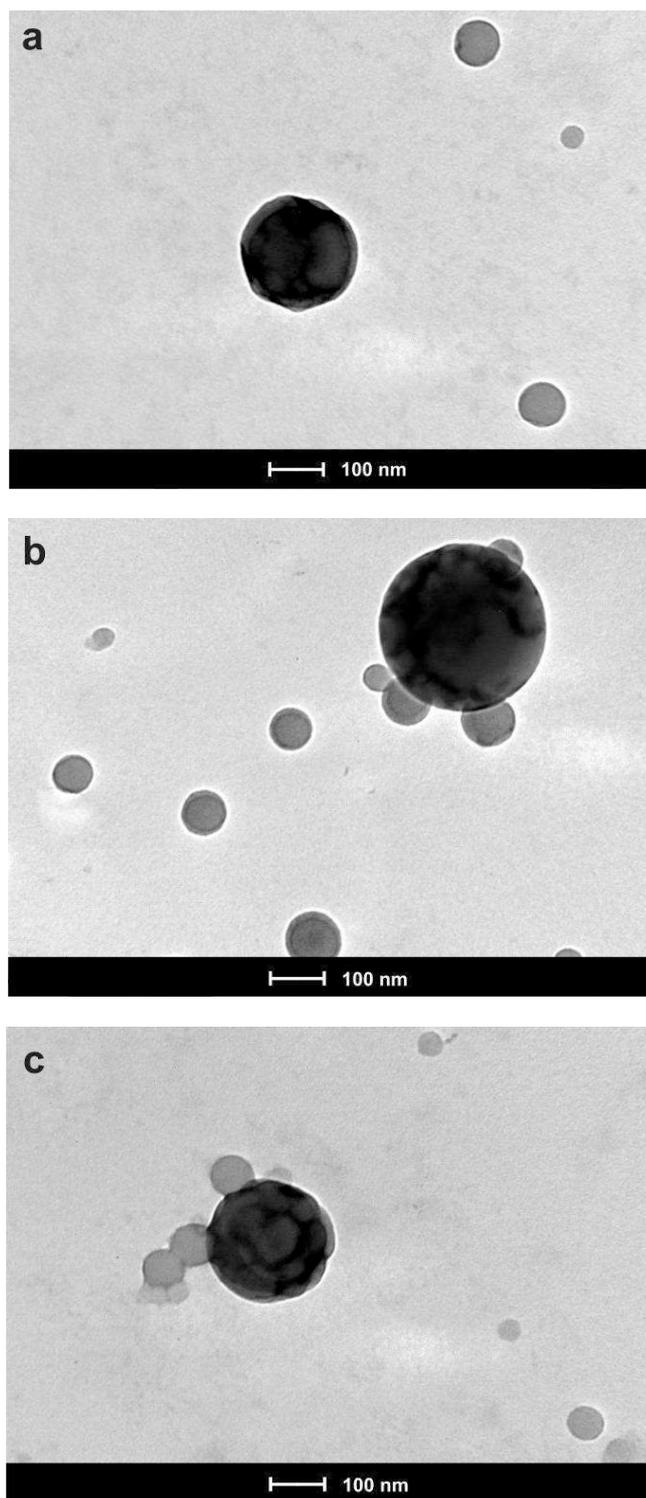


Figura 4.10. Imágenes de TEM de las partículas de los látex finales correspondientes a los experimentos $PB_5B_{2.1}B$ (a); $PB_5B_{2.1}C$ (b); $PB_5B_{2.1}D$ (c), sintetizados en presencia de PB y con BPO como iniciador.

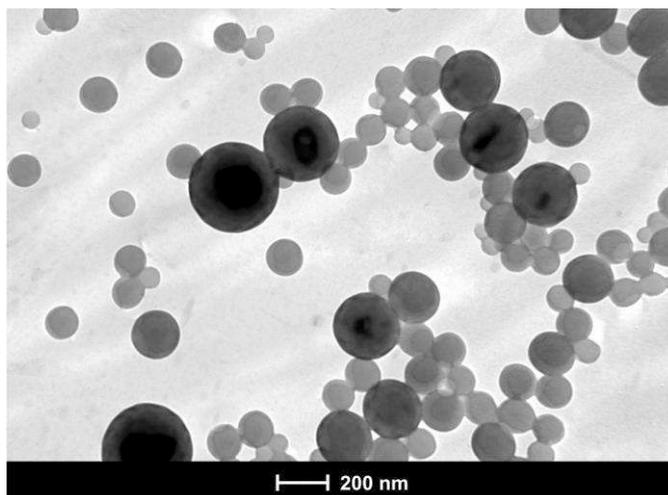


Figura 4.11. Imagen de TEM de las partículas del látex final correspondiente al experimento SBL₁₀B_{2.1}, sintetizado en presencia de SBL y con BPO como iniciador.

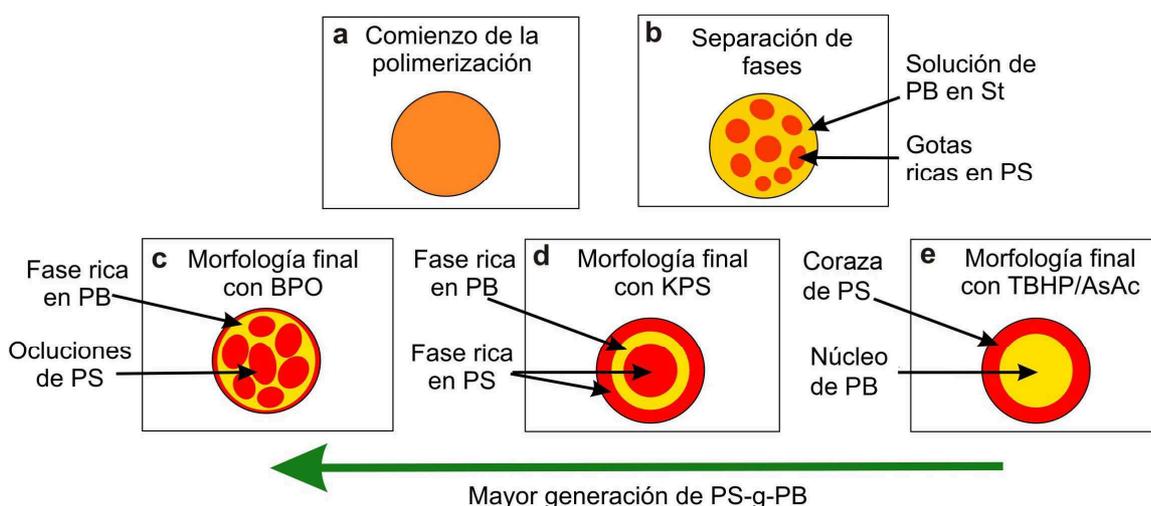


Figura 4.12. Esquema representativo de la formación de las partículas híbridas y de las nanomorfologías resultantes.

4.4. CONCLUSIONES

En este Capítulo se estudió la síntesis de nanopartículas híbridas PS-goma de B, con diferentes microestructuras moleculares y morfologías, mediante polimerización en miniemulsión con contenidos de sólidos moderados (20-30 %). Se pudo observar que el tamaño de gotas de la miniemulsión se vio afectado por el contenido de goma y por su peso

molecular. Sólo cuando se utilizó una baja concentración (1% wbop) de SBR de bajo peso molecular, el tamaño de gotas se acercó a los 100 nm, y en estas condiciones el iniciador soluble en fase acuosa, KPS, generó una importante nucleación en gotas. Sin embargo, al incrementar el contenido de goma, los diámetros medios de gotas de las miniemulsiones fueron superiores a 200 nm, y los iniciadores solubles en fase acuosa (KPS o TBHP/AsAc) indujeron la formación de un elevado número de partículas por nucleación secundaria. En contraste, el iniciador soluble en fase orgánica, BPO, favoreció la nucleación en gotas, pero fue necesario emplear temperaturas de polimerización y concentraciones de iniciador más elevadas, debido a la baja eficiencia de los iniciadores solubles en fase orgánica, cuyos radicales primarios se forman en un volumen pequeño y tienen una alta probabilidad de terminación bimolecular. Esto promovió la formación de PS de menor peso molecular comparado al obtenido con los iniciadores solubles en fase acuosa.

Además, la eficiencia de injerto y la morfología de las partículas también quedaron determinadas por la naturaleza química del iniciador y por las características moleculares de la goma empleada. Para una concentración de SBR de 10% wbop, y utilizando BPO como iniciador, las partículas presentaron una morfología de dos fases, con un núcleo rico en goma y una coraza rica en PS. En los experimentos con PB, se observaron morfologías más complejas, dependiendo del tipo de iniciador empleado y de la eficiencia de injerto que cada uno generó. El KPS indujo baja eficiencia de injerto, y las partículas híbridas exhibieron una morfología interna de 3 fases: i) una coraza externa rica en PS, ii) una capa intermedia rica en PB, y iii) un núcleo parcialmente hueco, en la observación de TEM, rico en PS. En contraste, el BPO promovió la formación de una elevada cantidad de copolímero de injerto, que permitió estabilizar múltiples dominios de PS dentro de una fase rica en PB, resultando una nanomorfología interna de tipo "salame".

Capítulo 5: Obtención de Nanopartículas Híbridas

Poliestireno – Polibutadieno por Polimerización en Miniemulsión con Alto Contenido de Sólidos*

5.1. INTRODUCCIÓN

La obtención de látex con altos sólidos, es un aspecto industrialmente importante porque permite incrementar la capacidad productiva, reducir los costos de remoción de agua y de transporte. La principal limitación para alcanzar un elevado contenido de sólidos es la viscosidad del látex resultante. 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., 1999a; Miller et al., 1995). Así por ejemplo, al comparar las viscosidades de látex de estireno/ 2 etil hexil acrilato/ ácido metacrílico con 55% de sólidos sintetizados por polimerización en emulsión y en miniemulsión, Masa et al. (1993) determinaron viscosidades de 4.5 Pa s y 0.7 Pa s, respectivamente.

Se han estudiado diferentes estrategias de miniemulsificación y polimerización para obtener látex con alto contenido de sólidos. López et al. (2008) investigaron las condiciones

* Parte de los resultados de este capítulo se encuentran publicados en: L.I. Ronco, R.J. Minari, M.C. Passeggi(J), G.R. Meira, L.M. Gugliotta. "Toughened Polystyrene Nanoparticles through High-Solids Miniemulsion Polymerization", Chem. Eng. J., 263:231-238 (2015) (ISSN: 1385-8947)

de miniemulsificación, evaluando diferentes equipos de homogenización, para preparar miniemulsiones con 50 % de sólidos, a partir de una fase orgánica compuesta por monómeros acrílicos y 50 % w/w 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 (100nm), para esta 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 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 sólidos y alimentando otra miniemulsión con 66% 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.

En este Capítulo se consideró la producción de látex híbridos de PS-goma con contenido de sólidos de hasta 50%, con el objetivo que el proceso estudiado en esta Tesis tenga interés industrial. Se analizó también el aumento del contenido de polibutadieno (PB) incorporado hasta el 10% w/w, superando el 5% empleado en el Capítulo anterior. Para esto, se realizó un estudio de las condiciones de miniemulsificación que permitan obtener una miniemulsión estable y con diámetros de gotas pequeños. Se investigó el uso de dos de los iniciadores empleados en los capítulos anteriores: i) persulfato de potasio (KPS), como iniciador soluble en fase acuosa, y ii) peróxido de benzoilo (BPO), como iniciador soluble en fase orgánica; analizándose la influencia de los mismos sobre la cinética de polimerización, la microestructura del polímero, y la nanomorfología de las partículas híbridas.

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 ésta 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 éste Capítulo.

El PB utilizado a lo largo de todos los experimentos de éste Capítulo es el mismo que se empleó en las polimerizaciones del Capítulo 4, es decir PB comercial médium *cis* (Buna CB 55 GPT), provisto por Lanxess (ver características en la sección 2.1 del Capítulo 2).

5.2.1. Miniemulsificación

En los experimentos de éste Capítulo, que involucraron alto contenido de sólidos, fue necesario realizar el proceso de homogenización por ultrasonido sobre un volumen pequeño de miniemulsión (80 – 90 ml), para aumentar la energía entregada al sistema y reducir el diámetro de las gotas, hasta obtener miniemulsiones estables (ver información adicional en la sección 2.2.1 del Capítulo 2). En la Tabla 5.1, se presenta la receta general empleada en la preparación de las miniemulsiones.

Tabla 5.1. Receta general para la preparación de las miniemulsiones con alto contenidos de sólidos.

Fase	Componente		Cantidad
	Monómero	St	100%
Orgánica	Goma	PB	5 – 10% wbop^a
	Coestabilizante	Hexadecano (HD)	4% wbm^b
	Emulsificante	SLS o Dowfax 2EP ^d	2 – 3% wbop
Acuosa	Buffer	NaHCO ₃	0,2016% wbw^c
	Agua		150 – 100%^e wbop

^a Peso en base a la fase orgánica. ^b Peso en base al monómero. ^c Peso en base al agua. ^d Cuando se emplea Dowfax 2EP, el % wbop hace referencia al emulsificante activo. ^e 150% wbop para un contenido de sólidos del 40% y 100% wbop cuando el contenido de sólidos fue del 50%

La sonicación se realizó con el mismo programa de pulsos empleado en los Capítulos anteriores, es decir 20 s "on" – 5 s "off" y 100% 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.

En los experimentos en los que se empleó BPO como iniciador o tert-dodecil mercaptano (tDM) como Agente de Transferencia de Cadena (CTA), ambos se disolvieron en la fase orgánica previamente a su mezcla con la fase acuosa.

5.2.2. 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 ($T_r = 70 - 90$ °C). Cuando se empleó KPS como iniciador, éste se disolvió en agua (parte del agua de la receta) y se inyectó al reactor para dar comienzo a la polimerización; mientras que el BPO se disolvió en la fase orgánica antes, de la preparación de la miniemulsión. En la sección 2.2.2 del Capítulo 2 se detallaron los sistemas de polimerización empleados.

El tiempo total de polimerización fue de 2 h para las reacciones con KPS y de 3 h para las polimerizaciones con BPO.

5.2.3. Caracterizaciones

Utilizando las metodologías descritas en la sección 2.3 del Capítulo 2, la tensión superficial (γ) de las miniemulsiones se midió en un tensiómetro Krüss K8; y la estabilidad de las mismas se determinó en un Turbiscan TMA2000, a temperatura ambiente, obteniéndose la fracción de intensidad de luz retro-dispersada ("backscattering") a lo largo del vial que contiene la miniemulsión, cada 5 min y durante un período total de 240 min. La evolución de la señal de "backscattering" a lo largo del tiempo da una indicación de la estabilidad de la miniemulsión, resultando más estable cuanto menor es el cambio detectado.

A lo largo de las reacciones se tomaron muestras y sobre ellas se realizaron las

siguientes mediciones: i) conversión de monómero (x), por gravimetría; ii) diámetros medios de gotas (\bar{d}_d), y de partículas (\bar{d}_p), por Dispersión de Luz Dinámica (DLS) a un ángulo de detección de 90° en un fotómetro Brookhaven BI-9000 AT; y iii) distribuciones de tamaños de gotas y partículas basadas en la intensidad, por inversión numérica de las funciones de autocorrelación medidas por DLS a 90° (Clementi et al., 2010). 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 como se indicó en las secciones 2.3.1.1 y 2.3.2.3 del Capítulo 2.

La masa de coágulo se cuantificó por gravimetría después de recolectarlo de las superficies del reactor y por filtrado del látex con un filtro de nylon de $85\ \mu\text{m}$, y posterior secado a vacío. La composición del coágulo se determinó por Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H) en fase gel, empleando un equipo Brüker Avance 300 a $300.14\ \text{MHz}$. Para ello, las muestras de coágulo fueron hinchadas con cloroformo- D_6 .

Para las siguientes caracterizaciones de la microestructura del polímero, el látex se secó a vacío y a temperatura ambiente, para evitar la oxidación de la goma. El contenido de gel, se determinó por extracción en soxhlet con THF durante 24 h. Algunas muestras también presentaron gel, que no fue retenido en el papel de filtro durante la extracción en soxhlet. Dicha fracción se separó del polímero soluble en THF mediante centrifugación a $6000\ \text{rpm}$ durante 2.5 h. Luego, la suma de ambas fracciones de gel, se reportó como Gel Total. La eficiencia de injerto (E_g) y el grado de injerto (DG), que se definen como la masa de St injertado (sobre las cadenas de PB), con respecto a la masa total de St polimerizado, y a la masa de PB en la muestra, respectivamente, se determinaron por extracción con metil etil cetona (MEK); el cual disuelve el PS libre, mientras permanecen insolubles el PB y el copolímero de injerto (PS-g-PB). Las distribuciones de pesos moleculares (MWD) y los valores medios (\bar{M}_n y \bar{M}_w) del PS libre, separado en la extracción con MEK, se determinaron por SEC.

La morfología de las partículas se observaron por TEM, en un microscopio JEOL 100

CX (100 kV), del laboratorio de microscopía del CCT-Bahía Blanca, previa dilución y tinción positiva del látex con OsO_4 , el cual reacciona con los dobles enlaces de la goma, observándose esta fase de color oscuro.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Miniemulsificación

Para incrementar el contenido de sólidos, se realizó un estudio del proceso de miniemulsificación, determinando los tiempos de sonicación, concentración y tipo de emulsificante que permitieran obtener miniemulsiones estables con diámetros de gotas reducidos. En una primera etapa, se estudió la miniemulsificación trabajando con 40% de sólidos, y luego se incrementó hasta 50%.

En la Figura 5.1 se muestra la evolución del diámetro medio de gotas de la miniemulsión durante el proceso de sonicación, y las distribuciones de tamaño de gotas (DSD) en intensidad de las miniemulsiones finales. En todos los casos, el contenido de PB fue de 5% wbop. Para preparar las miniemulsiones con 40% de sólidos, no sólo se utilizó el mismo emulsificante (SLS) empleado en los capítulos anteriores, sino también Dowfax 2EP. Como se puede observar en la Figura 5.1a, la miniemulsificación con 2% wbop de Dowfax 2EP fue más eficiente que con SLS, obteniéndose \bar{d}_d menores en un tiempo de sonicación menor y distribuciones de tamaños de gotas más angostas. Como se puede observar en los perfiles de “backscattering” de la Figura 5.2, las miniemulsiones con 2% de emulsificante (SLS y Dowfax 2EP) y 5% wbop de PB resultaron estables.

Sin embargo, a pesar que la miniemulsión preparada con SLS fue estable, durante su polimerización con BPO el látex se desestabilizó, formándose una alta cantidad de coágulo que impidió finalizar la reacción. En cambio, no se observó la presencia de coágulo en la polimerización de la miniemulsión preparada con Dowfax 2EP.

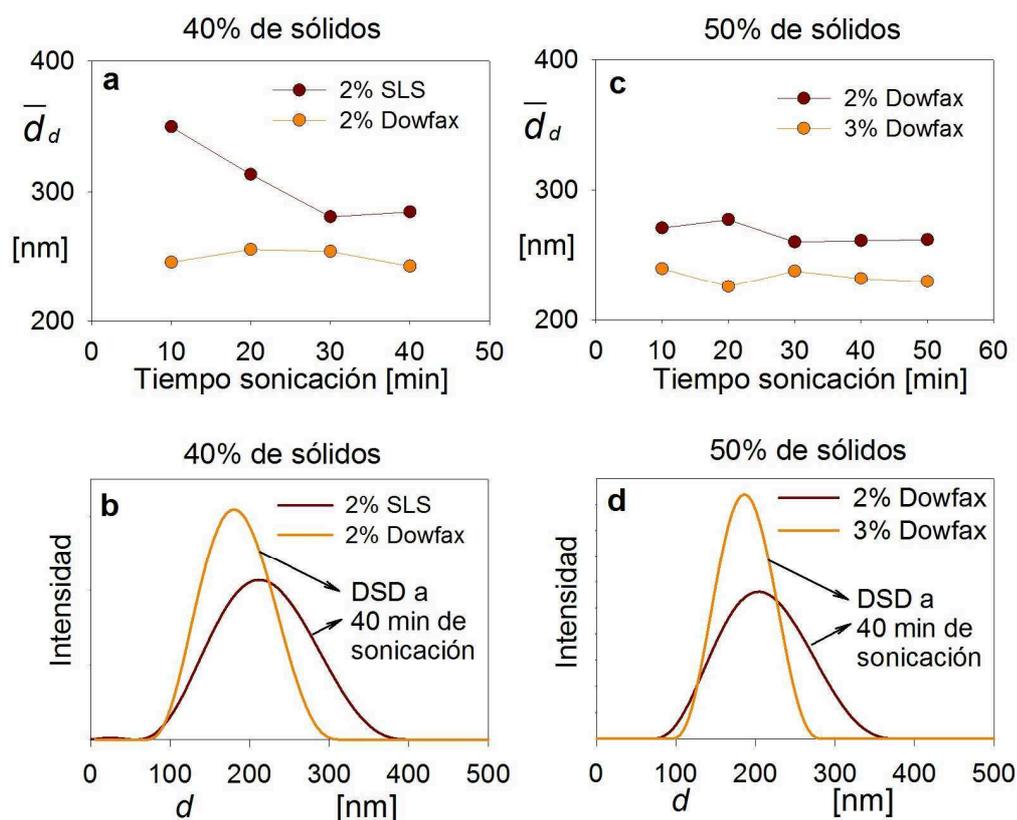


Figura 5.1. Evolución del diámetro medio de gotas de las miniemulsiones (a,c) durante el proceso de sonicación, y distribuciones de tamaños de gotas (en intensidad) de las miniemulsiones (b,d), preparadas con diferentes contenidos de sólidos, tipos y concentración de emulsificante y con 5% wbop de PB.

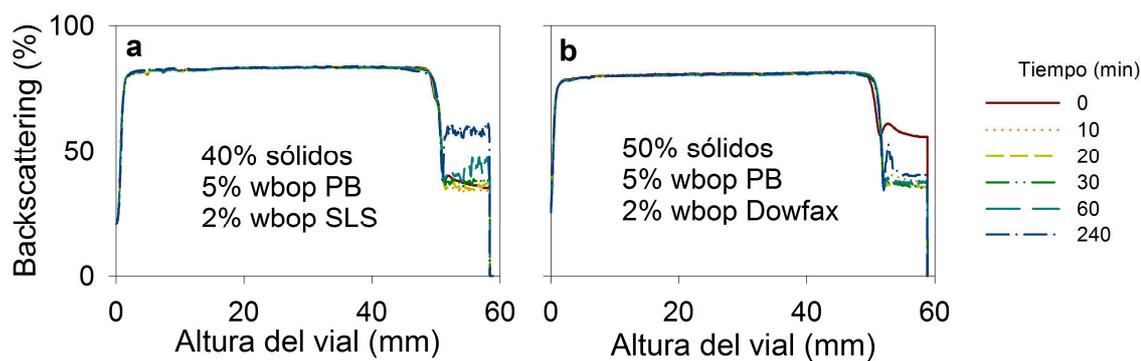


Figura 5.2. Señales de “backscattering” en función de la altura del vial, obtenidas a diferentes tiempos (entre 0 y 240 min) y a temperatura ambiente, para proveer información sobre la estabilidad coloidal de las miniemulsiones.

La mejor eficiencia del emulsificante Dowfax 2EP para prevenir la coalescencia de las partículas de polímero, puede estar relacionada a su estructura molecular. A diferencia del

SLS, con un sólo grupo iónico por molécula, el Dowfax 2EP presenta dos grupos iónicos. En la Figura 5.3 se presenta la estructura química de éste emulsificante, que contiene dos grupos sulfonatos sobre una estructura de óxido de difenilo ligada a una cadena hidrocarbonada, en comparación con la estructura del SLS. Esta alta densidad de carga localizada resulta en una mayor capacidad de solvatación y acción de acoplamiento (Dow 2000). Por estas razones, se adoptó el Dowfax 2EP como emulsificante para la preparación de las miniemulsiones con 50% de sólidos.

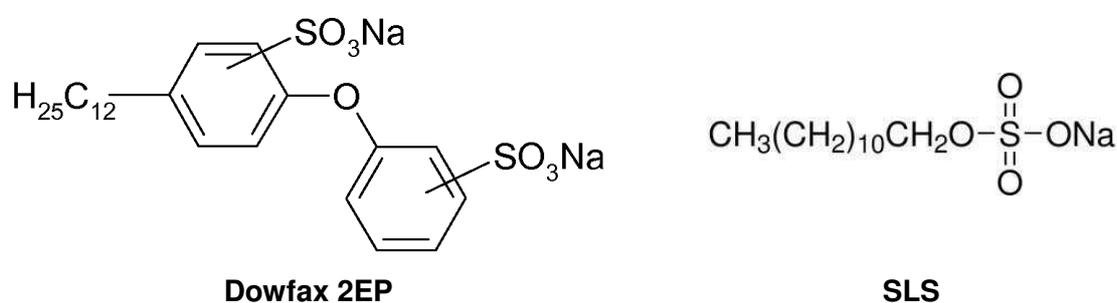


Figura 5.3. Estructura molecular de los emulsificantes Dowfax 2EP y SLS.

Se investigó también el efecto de variar la concentración de Dowfax 2EP, de 2 a 3% wbop, sobre el proceso de miniemulsificación. Se observó que con 3% wbop de éste emulsificante fue posible obtener \bar{d}_d menores (Figura 5.1c) durante el proceso de miniemulsificación y distribuciones de tamaños de gotas más angostas (Figura 5.1d), alcanzándose aproximadamente el diámetro medio final a partir de 10 min de sonicación. Además, la tensión superficial de estas miniemulsiones fueron similares con ambas concentraciones de emulsificante, resultando 42 mN/m y 40.7 mN/m para 2% y 3% wbop de Dowfax 2EP, respectivamente. Esto último, es una indicación de que el emulsificante adicional se encuentra estabilizando la mayor área de gotas que se ha formado en la miniemulsión con 3% de Dowfax 2EP. También, cabe resaltar que estos valores de tensión superficial son superiores a la tensión superficial correspondiente a la CMC de este

emulsificante (35 mN/m, sección 2.3.2 del Capítulo 2), lo cual indicaría la ausencia de micelas en las miniemulsiones.

A efectos de analizar la influencia del contenido de PB en las gotas, sobre la reducción de su tamaño durante el proceso de sonicación, en la Figura 5.4 se muestra la evolución de \bar{d}_d para una miniemulsión preparada con 50% de sólidos, 3% wbop de Dowfax 2EP, y 8% wbop de PB, homogenizada con 100% de amplitud y pulsos de 20 s "on" – 5 s "off". Nótese, que en este caso se requirió más de 40 min de homogenización para reducir \bar{d}_d hasta un valor constante. Esto se debe al incremento de la viscosidad de la fase orgánica debido al aumento del contenido de PB, por lo cual se requiere de mayor energía para romper las gotas.

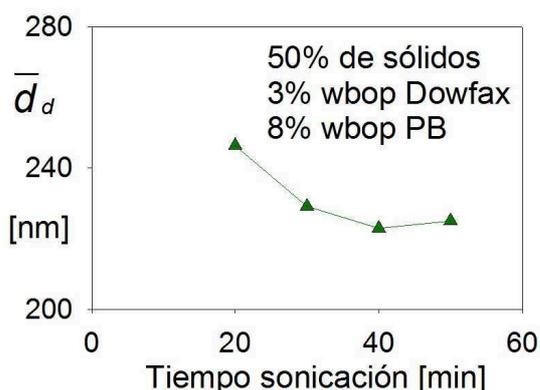


Figura 5.4. Evolución del diámetro medio de gotas durante el proceso de sonicación, para una miniemulsión preparada con 8% wbop de PB.

En función de lo detallado anteriormente, se adoptó para todos los experimentos de este Capítulo la preparación de las miniemulsiones con 3% wbop de Dowfax 2EP, y tiempos de sonicación de: i) 20 min. para miniemulsiones con 5% wbop de PB, y ii) 45 min. para miniemulsiones con contenidos de PB de 8 o 10% wbop.

5.3.2. Cinética de polimerización

En la Tabla 5.2 se resumen los resultados globales de los experimentos de polimerización en miniemulsión. En todos los casos, las miniemulsiones presentan 50% de contenido de sólidos. Como en los capítulos anteriores, los códigos de los experimentos contienen: i) la abreviación "PB" con el subíndice indicando el contenido de polibutadieno en % wbop; b) el tipo de iniciador empleado, designando al KPS con la letra "K", y al BPO con la letra "B", seguido de un subíndice que indica su contenido expresado en % wbm; y c) la abreviación "C" que se incluye cuando se empleó tDM como CTA, seguido de un subíndice para indicar su concentración en % wbm. Por ejemplo: PB₅K_{0.75} se llevó a cabo con 5% wbop de PB, 0.75% wbm de KPS, y en ausencia de CTA.

Tabla 5.2. Resultados globales de las polimerizaciones realizadas con miniemulsiones de 50% de sólidos.

Experimento	Tr [°C]	\bar{d}_d [nm]	γ [mN/m]	x^a [%]	\bar{d}_p [nm]	Coágulo [%] ^b
PB ₅ K _{0.75}	70	214	40.8	94	109	0.2
PB ₅ K _{0.75} C _{0.4}	70	236	40.5	97	110	0
PB ₅ K _{0.75} C _{0.6}	70	252	40.5	96	111	0
PB ₁₀ K _{0.75}	70	215	41.7	96	107	0.8
PB ₅ B _{0.75}	90	244	40.2	82 (96)	220	1.1
PB ₅ B _{1.05}	90	247	40.0	93 (95)	228	0.3
PB ₅ B _{2.1}	90	247	40.0	96 (96)	241	0.8
PB ₈ B _{2.1}	90	231	40.3	95 (95)	226	0.7
PB ₁₀ B _{0.75}	90	241	40.9	86 (97)	221	4.3
PB ₁₀ B _{2.1}	90	231	40.9	93 (94)	214	1.6

^a Conversión a 2 h de polimerización (con BPO también se reporta entre paréntesis x a 3 h).

^b % en peso basado en el total de látex.

De la misma manera que en el Capítulo anterior (que involucró contenidos de sólidos moderados), los experimentos con BPO se efectuaron a temperaturas de polimerización más elevadas, y en algunos casos con mayores concentraciones de iniciador, que cuando se empleó KPS. En todos los experimentos, el valor medido de γ para todas las miniemulsiones formuladas fue mayor o igual que 40 mN/m, indicando la ausencia de micelas. Para todos los experimentos, los diámetros medios de gotas de las miniemulsiones estuvieron entre 214 y 252 nm, y se obtuvieron conversiones finales de monómero igual o superiores al 94% (Tabla 5.2).

En la Figura 5.5 se presenta la evolución de la conversión de monómero, los diámetros medios y el número de partículas. Comparando los experimentos con diferentes iniciadores, aquellos con BPO (a 90 °C) produjeron mayores valores de \bar{d}_p (Tabla 5.2, Figura 5.5 c,d) y polimerizaciones más lentas (Figura 5.5 a,d), que los experimentos con KPS (a 70 °C), debido a los menores valores de N_p (Figura 5.5 e,f), y a una considerable reducción de la eficiencia del iniciador BPO por terminación bimolecular de los radicales primarios confinados en una nanopartícula/gota. Nótese que el incremento del contenido de BPO aumentó la velocidad de polimerización, pero no afectó la x final alcanzada. Además, se puede observar que para el mismo tipo de iniciador, la variación del contenido de PB no modificó la velocidad de polimerización, ni la x final. En los casos donde se incorporó tDM, no se observaron diferencias significativas en el diámetro de partícula y en la x final (PB₅K_{0.75}C_{0.4} y PB₅K_{0.75}C_{0.6}, Tabla 5.2) cuando se los comparó con su homólogo (PB₅K_{0.75}).

Cuando se empleó KPS como iniciador, el \bar{d}_p se redujo durante la polimerización hasta 100 nm aproximadamente, mientras N_p se incrementó un orden de magnitud (Figura 5.5b,c). Esto sugiere que la mayoría de las partículas se formaron por nucleación secundaria promovida por los radicales hidrofílicos formados en la fase acuosa. El mismo

comportamiento fue observado en los Capítulos 3 y 4, cuando se utilizó KPS como iniciador para miniemulsiones con tamaños de gotas mayores a 200 nm, pero con menores contenidos de sólidos (20 y 30%).

Cuando se empleó el iniciador BPO, que genera radicales con baja solubilidad en agua dentro de las gotas y de las partículas, se promovió la nucleación en gotas, tal como lo demuestran las evoluciones de \bar{d}_p y N_p , que se mantienen cercanos a los correspondientes valores iniciales de \bar{d}_d y N_d (Figura 5.5e,f).

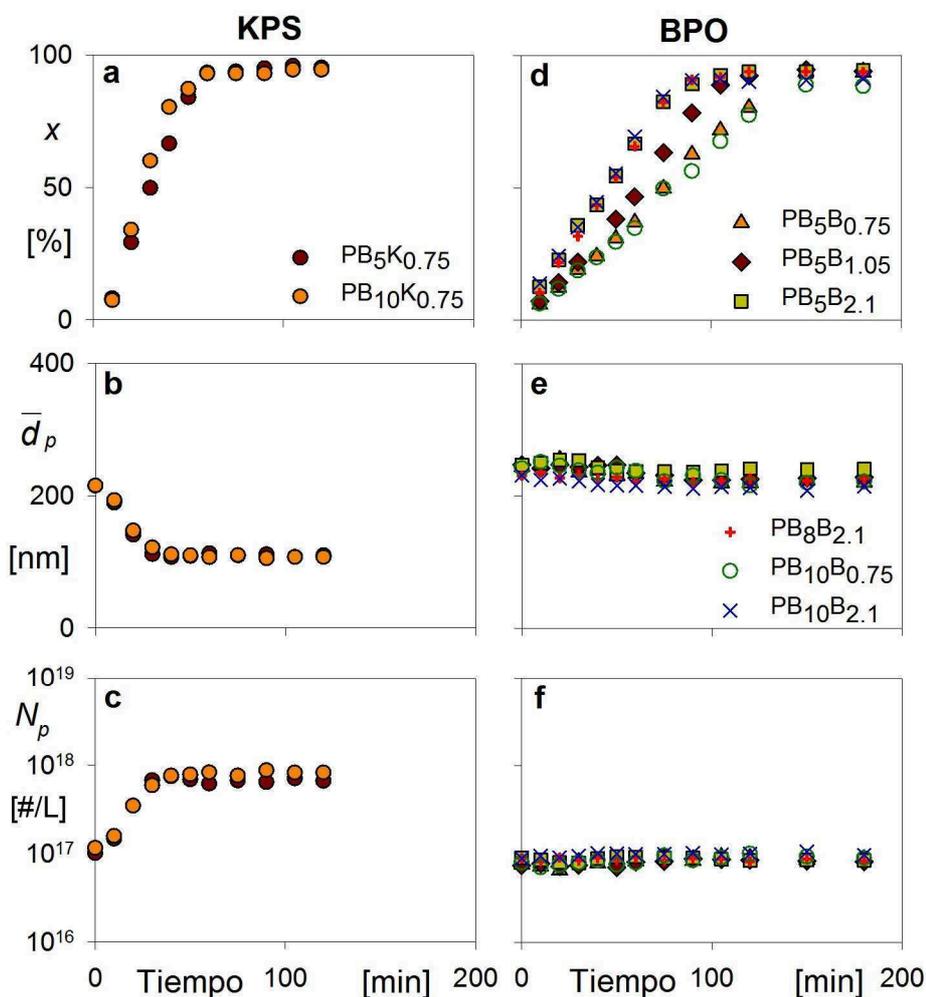


Figura 5.5. Polimerizaciones en miniemulsión de St en presencia de PB empleando KPS o BPO como iniciadores. Evolución de la conversión de St (a, d), del diámetro medio de partícula (b, e), y del número de partículas (c, f).

En la mayoría de las polimerizaciones, se observó la presencia de coágulo (Tabla 5.2). Sin embargo, los porcentajes de coágulo en éstos experimentos con alto contenido de sólidos (50%) y Dowfax 2EP como emulsificante, fueron similares a los obtenidos en los experimentos del Capítulo 4, con 20% de sólidos y empleando SLS como emulsificante, lo cual demuestra la mayor eficiencia del Dowfax 2EP para estabilizar el látex. El análisis por RMN H^1 de algunos de los coágulos, reveló que su contenido de PB fue similar a la composición de la fase orgánica. Por ejemplo, el contenido de PB en los coágulos de los experimentos PB₅B_{2.1}, PB₁₀B_{0.75} y PB₁₀K_{0.75} fue de 3.4, 10.6% y 11.3%, respectivamente. Esto sugiere la formación de coágulo por desestabilización de partículas que continúan teniendo prácticamente la misma composición inicial de la miniemulsión.

5.3.3. Microestructura del polímero

En la Tabla 5.3 se presenta el contenido de Gel Total, la eficiencia y grado de injerto, y los pesos moleculares medios del PS libre (separado en la extracción con MEK). También, se incluye el número de puntos de injerto por cadena de PB (PI), que se estimó con la masa de PS injertada (E_g) y el \bar{M}_n del PS libre, asumiendo que la longitud de las cadenas de PS injertadas coincide con la del PS libre (ver sección 2.3.3.4 del Capítulo 2).

Al igual que lo observado en los experimentos del Capítulo 4, la naturaleza del iniciador indujo importantes diferencias en la microestructura de los productos obtenidos. Con BPO se obtuvieron contenidos de gel considerablemente más altos que con KPS (Tabla 5.3). Teniendo en cuenta que la polimerización en miniemulsión de St no produce gel, y que el PB no presenta una cantidad apreciable de gel luego de la extracción con THF, entonces el gel separado en los experimentos con PB corresponde básicamente al copolímero de injerto. Por lo cual puede esperarse que el contenido de gel se incremente al aumentar la cantidad de injerto.

Tabla 5.3. Microestructura molecular de los látex finales obtenidos con 50 % de contenido de sólidos.

Experimento	Gel total [%]	E_g [%]	DG [%]	\bar{M}_n PS [g mol ⁻¹]	\bar{M}_w PS [g mol ⁻¹]	PI [#]
PB ₅ K _{0.75}	2.2	6.7	113	98400	1688600	1.6
PB ₅ K _{0.75} C _{0.4}	9.3	6.8	120	30400	242800	5.7
PB ₅ K _{0.75} C _{0.6}	15.1	6.2	107	22100	227800	6.9
PB ₁₀ K _{0.75}	11.2	12.0	101	121000	2142200	1.2
PB ₅ B _{0.75}	19.0	13.3	227	30100	170300	10.8
PB ₅ B _{1.05}	19.0	13.9	243	24900	103300	13.7
PB ₅ B _{2.1}	15.7	12.0	205	15400	35500	19.0
PB ₈ B _{2.1}	15.7	13.2	135	16400	40100	11.7
PB ₁₀ B _{0.75}	24.2	19.6	162	31900	177600	7.2
PB ₁₀ B _{2.1}	22.4	17.2	136	13300	47000	14.6

En relación al PS libre, los pesos moleculares más altos fueron obtenidos con KPS y en ausencia de CTA (PB₅K_{0.75} y PB₁₀K_{0.75}), mientras que los menores fueron con BPO, incluso empleando la menor concentración de iniciador (0.75% wbm). Los valores de \bar{M}_w obtenidos con KPS, en ausencia de CTA, son similares a los producidos en la polimerización en emulsión de St, con control de los pesos moleculares por transferencia al monómero, y tamaños de partículas entre 90-130 nm ($\bar{M}_n = 890000$, $\bar{M}_w = 1800000$, Minari et al. 2008). Sin embargo, los menores valores de \bar{M}_n podrían deberse a una mayor contribución de las reacciones de terminación, que tienen mayor importancia en las partículas más grandes (formadas por nucleación en gotas) que poseen un mayor número de radicales. La contribución de esta fracción de bajos pesos moleculares se evidencia en el hombro que presenta la MWD de la muestra PB₅KPS_{0.75}, mostrada en la Figura 5.6.

Por otra parte, la rápida descomposición de las moléculas de BPO dentro de grandes

partículas (con $\bar{d}_p > 214$ nm), induce una alta terminación, y la reducción del peso molecular del PS, resultando un sistema con comportamiento pseudo-bulk (Costa et al. 2013).

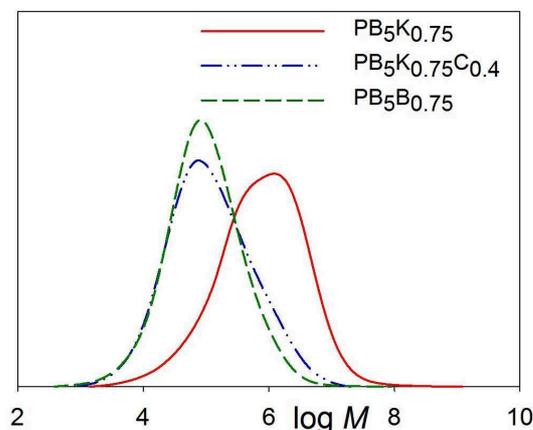


Figura 5.6. MWD del PS libre obtenido en los experimentos PB₅K_{0.75}; PB₅K_{0.75}C_{0.4} y PB₅B_{0.75}.

Los experimentos PB₅K_{0.75}C_{0.4} y PB₅K_{0.75}C_{0.6} con KPS y tDM, se llevaron a cabo para reducir el peso molecular del PS libre a valores comparables al de los experimentos con 0.75% wbm de BPO. Como puede observarse en la Figura 5.6, la MWD del PS libre de la muestra PB₅K_{0.75}C_{0.4} presenta un pico simple, parecida a la MWD de la muestra sintetizada con 0.75% de BPO, ambas corridas hacia menores pesos moleculares respecto a los experimentos con KPS y sin tDM. Sin embargo, la polidispersidad (PD) de los pesos moleculares para la muestra PB₅K_{0.75}C_{0.4} es mucho más alta (PD = 8) de lo que se podría esperar para una reacción en emulsión convencional con tDM como CTA, con valores de PD normalmente cercanos a 2. Esto podría deberse a la alta hidrofobicidad del tDM, que ocasiona una baja velocidad de difusión desde las partículas formadas por nucleación en gotas a las partículas formadas por nucleación secundaria a través de la fase acuosa, pudiéndose originar una diferencia de concentración de CTA entre ambos tipos de partículas (Salazar et al., 1998), y produciendo una mayor PD de pesos moleculares. Además, se podría especular que las ramas de PS injertadas en las partículas híbridas, formadas por

nucleación en gotas y en presencia de mayor concentración de CTA, podrían ser significativamente más cortas que el PS libre generado en las partículas formadas por nucleación secundaria.

Al igual que en los experimentos del Capítulo 4, los valores más elevados de E_g y DG (Tabla 5.3) se obtuvieron al emplear BPO como iniciador. Esto se debe a la mayor capacidad de generar injerto por abstracción de hidrógeno de los radicales primarios centrados en oxígeno formados por descomposición del BPO, respecto de los radicales generados a partir del KPS, que deben polimerizar en la fase acuosa para poder entrar a las partículas, transformándose en radicales estirilo que son menos reactivos para formar injerto. Además, la baja nucleación en gotas obtenida en los experimentos con KPS, reduce la posibilidad de formación de copolímero de injerto.

El número de puntos de injerto por molécula de PB aumenta la información disponible de la microestructura molecular y ayuda a su interpretación. En las reacciones con KPS y sin tDM, PI resultó cercano a 1, mientras en las reacciones con BPO se obtuvieron valores de $PI > 7$. Por lo tanto, el iniciador KPS induce pocos puntos de injerto con cadenas largas de PS, mientras el BPO genera un alto número de injertos por cadena de PB, con ramas más cortas de PS, lo que a su vez justifica el elevado contenido de gel. Con alto contenido de BPO (2.1% wbm), las partículas exhiben una elevada concentración de radicales primarios, que dan lugar a un alto número de puntos de injerto, por molécula de PB, pero de bajo peso molecular, debido a que también las reacciones de terminación se ven favorecidas por la alta concentración de radicales. Cuando se reduce la concentración de BPO, disminuye PI , pero aumenta el peso molecular de las cadenas de PS injertadas, por lo cual E_g y DG no varían significativamente respecto a los experimentos con alta concentración de BPO, para iguales contenidos de PB.

Cuando se utilizó CTA en los experimentos con KPS, no se modificó la masa de PS injertado, manteniéndose prácticamente constantes E_g y DG ; pero se incrementó significativamente PI , lo que también explica la mayor formación de gel al generarse

moléculas más ramificadas. Esto podría atribuirse a una mayor capacidad de injerto de los radicales centrados en azufre, formados por transferencia al tDM, respecto de los radicales estirilo.

5.3.4. Morfología de las partículas de látex

Las Figuras 5.7 y 5.8 muestran imágenes de TEM para las partículas de los látex obtenidos con KPS en los experimentos $PB_5K_{0.75}$, $PB_5K_{0.75}C_{0.4}$, y $PB_{10}K_{0.75}$, y con BPO en los experimentos $PB_5B_{2.1}$, $PB_8B_{2.1}$, y $PB_{10}B_{0.75}$, respectivamente.

En todos los experimentos con KPS, la mayoría de las partículas son homogéneas, "puras en PS", y fueron formadas por nucleación secundaria (Figura 5.7). Adicionalmente, e independientemente del empleo o no de CTA, las partículas híbridas presentaron morfología núcleo-coraza, con algunas de ellas principalmente compuestas por PB. Las partículas híbridas formadas por nucleación en gotas, posiblemente perdieron la mayor parte del monómero por difusión hacia las partículas más pequeñas formadas por nucleación secundaria.

En todos los experimentos con BPO, se observa el mismo tipo de morfología (Figura 5.8). La mayoría de las partículas exhiben una fase interna gomosa, compatible con la formación por nucleación en gotas. Las partículas de mayor tamaño presentan una fase interna de goma con múltiples oclusiones de PS, y las más pequeñas son más ricas en PS, con un anillo negro interno correspondiente a la fase rica en PB.

Como se describió en la sección 4.3.4 del Capítulo 4, el copolímero de injerto generado permite estabilizar la interfase entre la fase rica en PS y la fase rica en PB, definiendo la morfología final. De esta manera, la alta eficiencia de injerto y el número elevado de ramas cortas de PS que se forman en los experimentos con BPO, tienden a estabilizar múltiples oclusiones de PS dentro de una fase rica en PB (Leal y Asua 2009). En contraste, la morfología de los experimentos con KPS es el resultado de una baja eficiencia de injerto, con ramas largas de PS, y una alta nucleación secundaria.

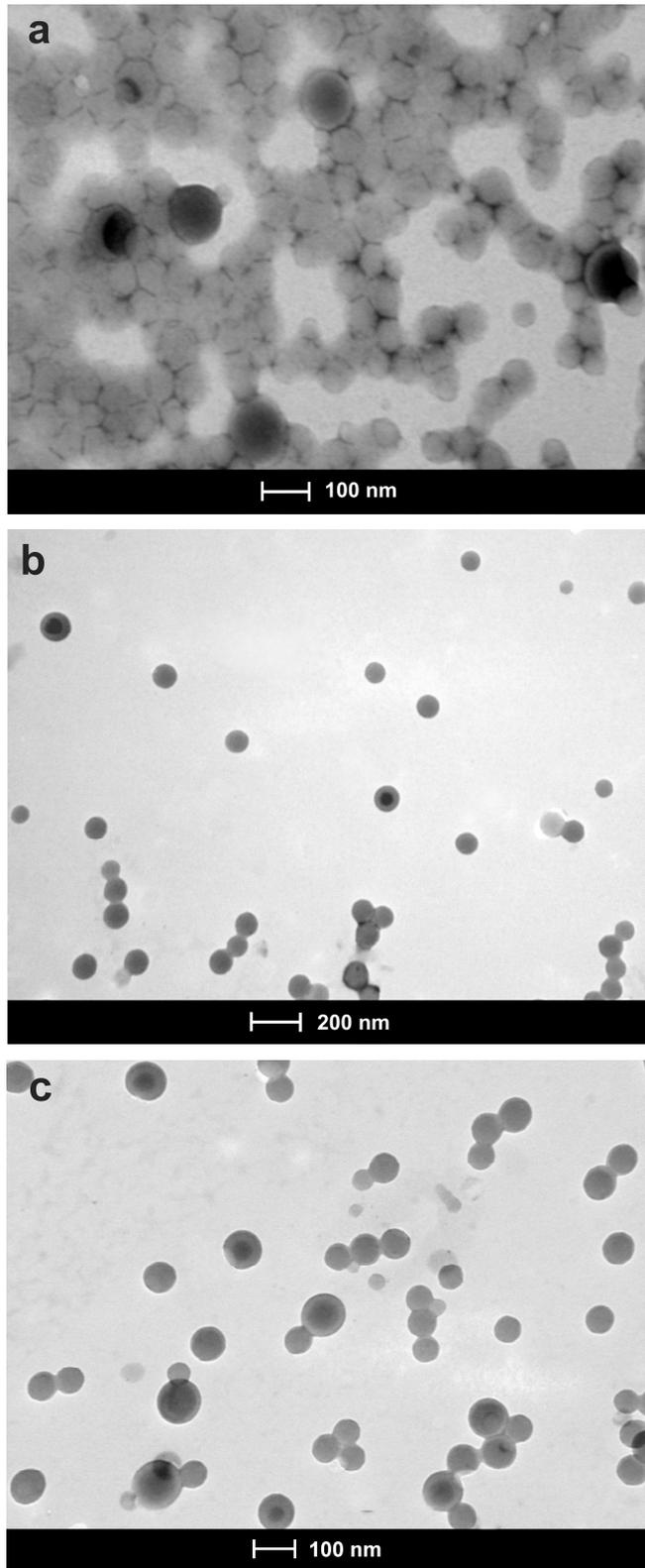


Figura 5.7. Imágenes de TEM de las partículas de los látex finales correspondientes a los experimentos $PB_5K_{0.75}$ (a); $PB_5K_{0.75}C_{0.4}$ (b); y $PB_{10}K_{0.75}$ (c).

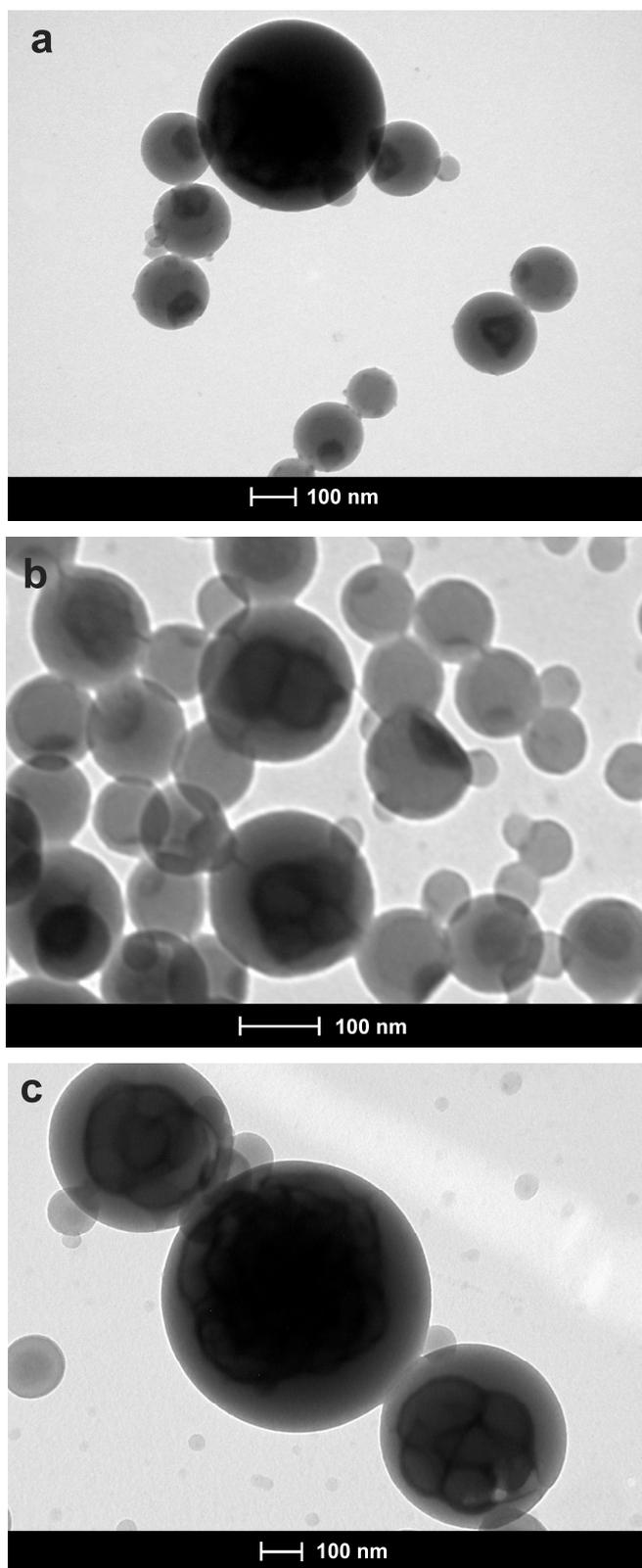


Figura 5.8. Imágenes de TEM de las partículas de los látex finales correspondientes a los experimentos $PB_5B_{2.1}$ (a); $PB_8B_{2.1}$ (b); y $PB_{10}B_{0.75}$ (c).

5.4. CONCLUSIONES

En este Capítulo se estudió la síntesis de látex híbridos PS-PB con alto contenido de sólidos por polimerización en miniemulsión. Los resultados obtenidos muestran que es posible obtener miniemulsiones estables, con 50% de sólidos, incorporando hasta 10% w/w de PB y con diámetros de gotas entre 200 y 250 nm.

Durante la polimerización con el iniciador soluble en fase acuosa KPS, se favoreció la formación de partículas por nucleación secundaria, generándose una baja eficiencia de injerto, partículas híbridas con morfología núcleo – coraza, y PS de alto peso molecular. Además, la incorporación de CTA permitió reducir el peso molecular del PS libre e injertado, pero no modificó la cinética, ni la morfología de las partículas híbridas.

Por otra parte, al emplear el iniciador soluble en fase orgánica BPO, la mayoría de las partículas se formaron por nucleación en gotas, generándose una alta cantidad de copolímero de injerto, que permitió la formación de partículas híbridas con múltiples oclusiones de PS dentro de una fase rica en PB. Sin embargo, se favorecieron las reacciones de terminación, como en un sistema "pseudo bulk", que redujeron el peso molecular del PS libre e injertado.

El método de síntesis propuesto para obtener PS reforzado tiene las ventajas de las polimerizaciones acuosas en emulsión/ miniemulsión, que evitan el uso de solventes orgánicos, mejorando los típicos problemas de agitación y transferencia de calor de los sistemas de polimerización en masa. Además, las altas conversiones de St ($\geq 94\%$) obtenidas, harían posible la eliminación total del monómero residual en los látex, mediante una etapa posterior de post-polimerización.

Capítulo 6: Post-polimerización de los Látex.

Reducción del Monómero Residual

6.1. INTRODUCCIÓN

Debido a las crecientes regulaciones sobre emisión de contaminantes, la síntesis de productos con contenidos reducidos de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) es un aspecto fundamental para su desarrollo.

En el caso de materiales poliméricos, el monómero que no ha reaccionado durante la polimerización, es uno de los VOCs normalmente presentes. Los valores típicos de estireno (St) residual en el Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) comercial se encuentran entre 300 – 1000 ppm (partes por millón) (“European Union Risk Assessment Report”, 2008). Como una de sus principales aplicaciones es en recipientes para contener alimentos, existen normativas que regulan la cantidad máxima de St residual. Así por ejemplo, el departamento “Food and Drug Administration” de Estados Unidos, establece que el St residual máximo en HIPS no debe superar el 0.5% en peso (5000 ppm).

Como se discutió en los Capítulos anteriores, la polimerización en miniemulsión es una alternativa amigable con el medio ambiente para la producción de materiales híbridos de poliestireno (PS) – polibutadieno (PB), 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 (Tsavalas et al., 2003b; Minari et al., 2009b). Como se pudo apreciar en el Capítulo anterior, la conversión final de St en los látex

sintetizados fue alrededor de 94 - 96%, quedando aproximadamente entre 4 y 6% de St residual en el polímero final. Esta cantidad de St residual supera los valores máximos permitidos, y está muy por encima de los valores típicos encontrados en HIPS comerciales.

Como estrategia para reducir el monómero residual en látex, se han estudiado los métodos de devolatilización (Salazar et al., 2004a; Salazar et al., 2005) y post-polimerización (Minari et al., 2009b; Ilundain et al., 2002a; Ilundain et al., 2002b; Salazar et al., 2004a). 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. El proceso es un tanto complejo, e implica la difusión de las sustancias volátiles a través de la partícula de polímero hacia la superficie de la misma, seguido de la transferencia desde la superficie de la partícula a la fase acuosa, difusión a través de esta última, y transferencia desde la fase acuosa a la fase gaseosa. En estudios de devolatilización realizados sobre látex de monómeros acrílicos, Salazar et al. (2004a) demostraron que la transferencia de materia desde la fase acuosa a la fase gaseosa es la etapa controlante de la operación; y que la devolatilización es poco eficiente para eliminar compuestos con elevados coeficientes de partición partícula de polímero-fase acuosa, o con valores bajos de la constante de la ley de Henry. También, hay que considerar que la operación de devolatilización requiere de un alto consumo de energía, inversiones adicionales en equipos, y bajo ciertas condiciones, puede ocurrir la formación de espuma y/o la coagulación del látex. Sin embargo, la principal ventaja es que tanto los monómeros como otros VOCs no polimerizables pueden eliminarse (Salazar et al., 2005).

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 para convertir el monómero remanente. Sin embargo, esta estrategia tiene como desventaja la incapacidad para reducir el contenido de VOCs no polimerizables. Durante una post-polimerización, los radicales deben tener un acceso fácil al lugar donde se encuentra

mayoritariamente el monómero residual, que son las partículas de polímero en el caso de los látex. Por esta razón, podría esperarse que los iniciadores solubles en fase orgánica fueran muy eficientes para este propósito. Sin embargo, para poder dosificar este tipo de iniciadores habría que disolverlos en solventes orgánicos, lo que incrementaría el contenido de VOCs del látex. Por ello, en las post-polimerizaciones se emplean generalmente iniciadores solubles en la fase acuosa, siendo los sistemas redox los más empleados, ya que permiten generar un mayor flujo de radicales y reducir los tiempos de post-polimerización, respecto de los iniciadores que se descomponen térmicamente (Salazar et al., 2004b). En este sentido, Ilundain et al. (2002b) estudiaron diferentes iniciadores redox, solubles en fase acuosa, para post-polimerizar látex de polímeros acrílicos, determinando que cuanto más hidrofóbicos son los radicales generados por la reacción redox, mayor es la eficiencia de reducción del monómero residual.

Por otra parte, para la reducción de St residual en látex de PS, látex de copolímeros St-butadieno (SBR) o St-butadieno-acrilonitrilo (ABS), Moore y Feast (1982) investigaron la post-polimerización empleando como iniciadores un compuesto oxidable soluble en fase orgánica (ej: hidroperóxido de cumeno) y un activador soluble en fase acuosa (ej: dietilentriamina), logrando reducir el St residual hasta 0.01% respecto al total de látex.

Finalmente, el St tiene la capacidad de iniciar la polimerización térmicamente, ya que a alta temperatura ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) forma radicales espontáneamente y en buena cantidad. El mecanismo de iniciación involucra la formación del dímero de Diels-Alder, y la transferencia de un átomo de H del dímero a la molécula de St, dando dos radicales diferentes, como se muestra en el siguiente esquema cinético:



Esta característica del St es de gran interés industrial en la síntesis en masa del denominado PS cristal y del HIPS, ya que permite reducir costos de iniciadores, y controlar algunas características del polímero, como los pesos moleculares, con el ajuste de la temperatura.

Katzer et al. (2012), estudiaron experimental y teóricamente la polimerización en miniemulsión de St, empleando iniciación térmica. La implementación de un modelo matemático permitió explicar la aceleración de la velocidad de polimerización como consecuencia de la desorción de radicales monoméricos a la fase acuosa, originándose un sistema compartimentalizado donde la velocidad de terminación es de tres a cuatro órdenes de magnitud menor que en un sistema de polimerización en masa. Cabe destacar que no se conocen antecedentes en la literatura abierta del empleo de la iniciación térmica del St en procesos de post-polimerización de látex.

Además de la reducción del monómero residual, la post-polimerización se puede emplear como estrategia para ajustar las características de la microestructura del polímero, que a su vez puede influir en la morfología de las partículas poliméricas, en el caso de látex híbridos. En este sentido, Ilundain et al. (2003) investigaron el empleo de diferentes sistemas de iniciación redox, para post-tratar látex de copolímeros acrílicos, evaluando los cambios en la microestructura del copolímero. Estos autores observaron, que los iniciadores tert-butilhidroperóxido (TBHP) y tert-butilperbenzoato, en combinación con ácido ascórbico (AsAc) como agente reductor, incrementaron el contenido de gel de los látex durante la post-polimerización. Observaron además, una reducción del peso molecular de los copolímeros, al emplear como iniciador tert-amilhidroperóxido/ AsAc. Por su parte, Minari et al. (2009b), al estudiar la post-polimerización con iniciadores redox de látex híbridos de copolímeros acrílicos con incorporación de una resina alquídica, también observaron cambios en la microestructura del copolímero, tales como un aumento en la cantidad de copolímero acrílico injertado a la resina alquídica, y un incremento de los pesos moleculares. El aumento en la

cantidad de copolímero de injerto, generó un sistema más compatibilizado, resultando en partículas híbridas más homogéneas, sin separación de fases.

En este Capítulo se investigó el desempeño de dos alternativas de post-polimerización con el objetivo de reducir el contenido de St residual en los látex híbridos de PS-PB sintetizados en el Capítulo 5 de esta Tesis: i) post-polimerización mediante el empleo de iniciadores redox; y ii) post-polimerización con iniciación térmica del St a alta temperatura (> 120 °C). Esta última estrategia tiene "a priori" la ventaja de evitar el uso de iniciadores adicionales. Se analiza además, la variación de la microestructura molecular del polímero, y de la morfología de las partículas híbridas, como consecuencia de las estrategias de post-polimerización.

6.2. 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 ésta Tesis, se han detallado en el Capítulo 2. Por esta razón, a continuación se hará referencia solo a los aspectos del trabajo experimental que se aplican a éste Capítulo.

El estudio de post-polimerización se realizó sobre los látex sintetizados en el Capítulo 5. Las principales características de estos látex son: a) 50 % de sólidos; b) 5 o 10 % wbop de PB; c) 3 % wbop de emulsificante activo (DowFax 2EP); d) 4 % wbm de hexadecano (HD); e) 0.2 % wbop de NaHCO₃, y f) 0.75 o 2.1% wbop de peróxido de benzoílo (BPO) o 0.75 % wbop de persulfato de potasio (KPS). En la Tabla 6.1 se resumen las condiciones de síntesis y las características finales de los látex a ser post-polimerizados. Se puede apreciar que en todos los casos la conversión final fue 94 - 96%, lo que estaría significando un contenido de St residual de 26000 – 16600 ppm en el látex.

Tabla 6.1. Temperatura de síntesis y características finales de los látex a post-polimerizar.

Exp.	Tr [°C]	x [%]	\bar{d}_p [nm]
PB ₅ K _{0.75}	70	94	109
PB ₁₀ K _{0.75}	70	96	108
PB ₅ B _{2.1}	90	94	223
PB ₁₀ B _{0.75}	90	96	213
PB ₁₀ B _{2.1}	90	96	221

6.2.1. Post-polimerización

En las post-polimerizaciones con adición de iniciadores redox se emplearon como sistemas de iniciación TBHP/AsAc y H₂O₂/AsAc, los que serán denominados como “T” y “H”, respectivamente, y fueron empleados en una relación molar 2/1 (Ilundain et al., 2002a; Minari et al., 2009b). Las post-polimerizaciones con iniciadores redox se llevaron a cabo a una temperatura de reacción (Tr) de 70 °C, en un reactor encamisado de vidrio de 0.3 L (el mismo reactor donde fue realizada la polimerización principal), y las soluciones acuosas de los agentes oxidante y reductor se dosificaron al reactor en forma separada durante 60 min. Una vez finalizado el período de alimentación semicontinua, se mantuvo la agitación y la temperatura a 70 °C por 30 min adicionales. La cantidad requerida de iniciador redox (oxidante y reductor) se calculó de acuerdo a los moles de St residual. Se emplearon dos relaciones molares de St residual/ oxidante (TBHP o H₂O₂), 100/45 y 100/22.5, las que fueron denominadas “R1” y “R2”, respectivamente. La nomenclatura de cada post-polimerización redox está dada por el sistema redox utilizado, “T” o “H”, seguido por la relación molar St residual/ oxidante empleada. Por ejemplo, TR1 es una postpolimerización con TBHP/AsAc, llevada a cabo con una relación molar St residual /oxidante de 100/45.

Las post-polimerizaciones con iniciación térmica del St se realizaron a 120 o 130 °C durante 3 h, en un minirreactor (Parr Instruments) de 0.3 L de capacidad y a una presión de

operación máxima de 3000 psi. En estas reacciones, el procedimiento consistió en cargar al reactor el látex a post-polimerizar e iniciar el calentamiento del mismo bajo agitación a 200 rpm. Se consideró como inicio de la post-polimerización cuando la temperatura alcanzó 120 °C, para ambas temperaturas de post-polimerización empleadas (120 o 130 °C). Las post-polimerizaciones por iniciación térmica a 120 °C y 130 °C se denominaron “IT1” e “IT2”, respectivamente.

En la sección 2.2.3 del Capítulo 2 se presentaron los detalles de los sistemas de post-polimerización empleados, y en la Tabla 6.2 se resumen las recetas y condiciones de los mismos.

Tabla 6.2. Receta y condiciones de los diferentes sistemas de post-polimerización empleados.

Pos-polimerización	Nomenclatura	Sistema redox (relación molar St residual/ oxidante)	Tr (°C)
Con iniciadores redox	HR1	H ₂ O ₂ /AsAc (100/45)	70
	TR1	TBHP/AsAc (100/45)	70
	TR2	TBHP/AsAc (100/22.5)	70
Térmica	IT1	---	120
	IT2	---	130

6.2.2. Caracterización

El St residual se midió por Cromatografía Gaseosa (GC), mediante la técnica de “headspace” con evaporación total. Los análisis se realizaron en un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Clarus 600, equipado con una columna capilar DB-5ms (50m x 0.25mm x 0.25um) y un detector de ionización de llama, utilizando ciclopentano (CP) como estándar interno. El detalle de la técnica de GC y de la calibración utilizada se puede consultar en la sección 2.3.2.2 del Capítulo 2.

Para las siguientes caracterizaciones de la microestructura del polímero, el látex se secó a vacío y a temperatura ambiente, para evitar la oxidación de la goma. El contenido de

gel, se determinó por extracción en soxhlet con THF durante 24 h. Algunas muestras también presentaron gel, que no fue retenido en el papel de filtro durante la extracción en soxhlet. Dicha fracción se separó del polímero soluble en THF mediante centrifugación a 6000 rpm durante 2.5 h. Luego, la suma de ambas fracciones de gel, se reportó como Gel Total. La masa de PS injertado se determinó por extracción con metil etil cetona (MEK), que disuelve al PS libre, pero no al PB o al copolímero de injerto, calculándose la eficiencia de injerto (E_g) como la relación entre la masa de St injertado (sobre las cadenas de PB), y la masa total de St polimerizado. Las distribuciones de pesos moleculares (MWD) del PS libre, separado en la extracción con MEK, y los pesos moleculares medios (\overline{M}_n y \overline{M}_w) se determinaron por SEC.

La morfología de las partículas se observó por TEM, con un microscopio JEOL 100 CX (100 kV) del Laboratorio de Microscopía del CCT-Bahía Blanca, previa dilución y tinción de los látex con OsO_4 , que reacciona con los dobles enlaces de la goma, observándose esta fase de color negro.

Información adicional sobre estas técnicas de caracterización, se puede encontrar en la sección 2.3 del Capítulo 2.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Post-polimerización y reducción del estireno residual

En la Tabla 6.3 se resumen las condiciones de los diferentes sistemas de iniciación redox utilizados en la post-polimerización y los resultados de reducción del St residual obtenidos.

El látex $\text{PB}_5\text{B}_{2,1}$ se post-polimerizó con los dos sistemas redox, empleando una relación molar de St residual/ oxidante de 100/45. En estas condiciones, el sistema redox TBHP/AsAc fue muy eficiente para reducir en un corto tiempo el St remanente, según se

observa en la Figura 6.1. Se puede notar que a los 20 min de post-polimerización, con el sistema redox TR1, se alcanzó prácticamente la concentración final de St, que fue menor a 50 ppm. Por otra parte, aunque con H₂O₂/AsAc (HR1) se logró eliminar una gran parte del St libre, su concentración final fue de 1600 ppm, la que resulta aún demasiado alta.

Tabla 6.3. Reducción del St residual por post-polimerización con iniciadores redox.

Látex	Sistema de post-polimerización (relación molar St residual/ oxidante)	St residual [ppm]
PB ₅ B _{2.1}		26000 (<i>x</i> = 94%)
	HR1 – H ₂ O ₂ /AsAc (100/45)	1600
	TR1 – TBHP/AsAc (100/45)	< 50
	TR2 – TBHP/AsAc (100/22.5)	230
PB ₁₀ B _{2.1}		16600 (<i>x</i> = 96%)
	TR2 – TBHP/AsAc (100/22.5)	< 50
PB ₁₀ B _{0.75}		16600 (<i>x</i> = 96%)
	TR2 – TBHP/AsAc (100/22.5)	158
PB ₅ K _{0.75}		26000 (<i>x</i> = 94%)
	TR2 – TBHP/AsAc (100/22.5)	167
PB ₁₀ K _{0.75}		16600 (<i>x</i> = 96%)
	TR2 – TBHP/AsAc (100/22.5)	97

La diferencia observada con los dos sistemas redox, puede explicarse considerando la afinidad, con la fase orgánica, de los radicales formados en cada caso. Por un lado, los radicales tert-butoxilo generados por la reacción TBHP/AsAc en la fase acuosa, son hidrofóbicos, y pueden entrar directamente a la fase orgánica donde se encuentra mayoritariamente el St residual. En cambio, los radicales OH[•] formados a partir de H₂O₂/AsAc, deben polimerizar en la fase acuosa hasta alcanzar una determinada longitud de cadena y volverse suficientemente hidrofóbicos para poder entrar a las partículas de

polímero. Bajo las condiciones de post-polimerización, donde la concentración de St es reducida y más aún en la fase acuosa, la propagación del radical OH^\bullet en dicha fase se ve desfavorecida, aumentando la probabilidad de terminación de éstos radicales antes de entrar a la fase orgánica (Minari et al., 2009b). Por ello, el sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AsAc}$ presenta una baja eficiencia de conversión del monómero residual.

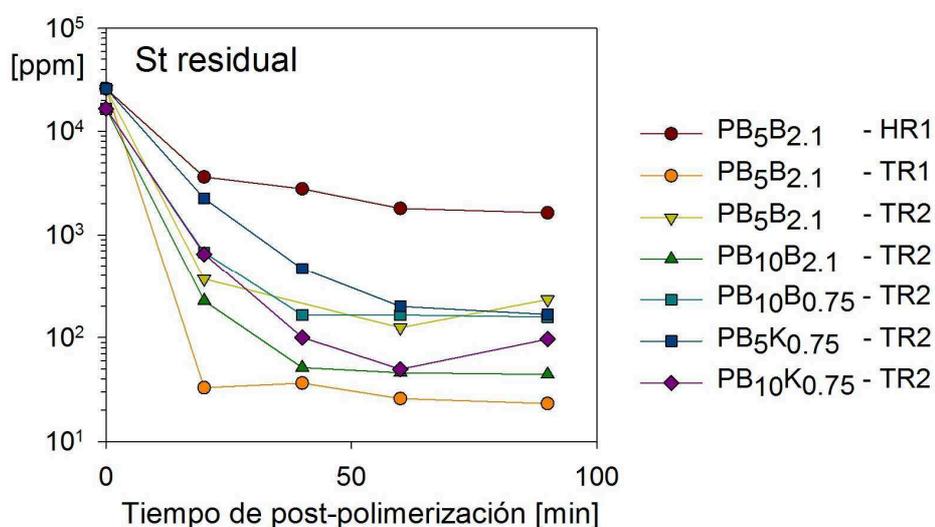


Figura 6.1. Evolución de la concentración de St residual durante las diferentes post-polimerizaciones con iniciadores redox.

Como en TR1 (relación molar St residual/ oxidante de 100/45) la concentración de St se redujo muy rápidamente, se evidenció un exceso de TBHP/AsAc. Por tal motivo, se investigó la reducción a la mitad de la concentración de iniciador (relación molar St residual/TBHP 100/22.5, TR2). Como puede observarse en la Figura 6.1 y en los resultados finales de la Tabla 6.3, el sistema redox TBHP/AsAc permitió reducir el St residual a valores ≤ 230 ppm en todos los látex que fueron post-tratados con la relación St residual/TBHP de 100/22.5, haciendo un uso eficiente del iniciador durante el tiempo de dosificación.

En la Tabla 6.4 y en la Figura 6.2 se presentan los valores finales de St residual, y la evolución de su concentración durante los procesos de post-polimerización con iniciación térmica del St, para los diferentes látex investigados.

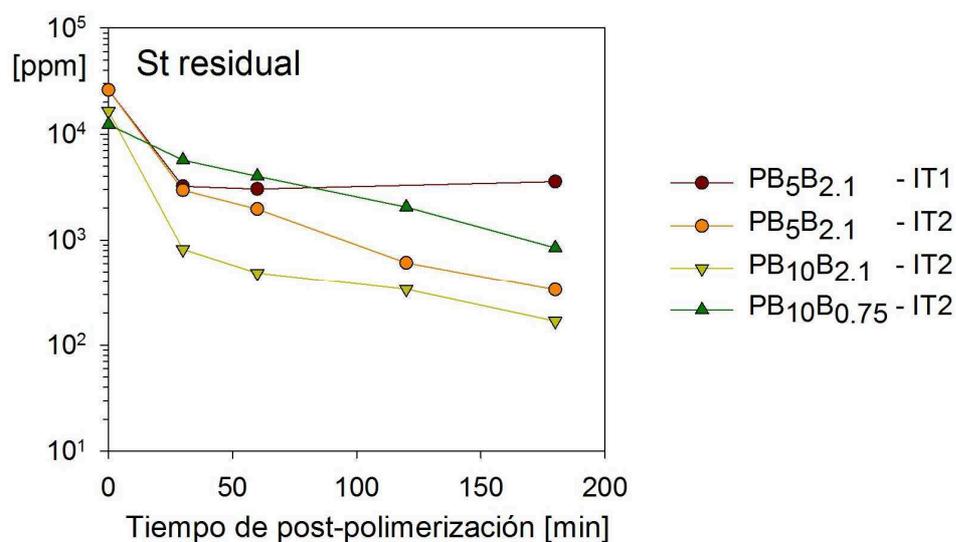
Tabla 6.4. Reducción del St residual por post-polimerización con iniciación térmica del St.

Látex	Sistema de post-polimerización	St residual [ppm]
PB ₅ B _{2.1}		26000 ($x = 94\%$)
	IT1 (120 °C)	3500
	IT2 (130 °C)	330

PB ₁₀ B _{2.1}		16600 ($x = 96\%$)
	IT2 (130 °C)	167

PB ₁₀ B _{0.75}		16600 ($x = 96\%$)
	IT2 (130 °C)	843

PB ₅ K _{0.75}		26000 ($x = 94\%$)
	IT2 (130 °C)	145


Figura 6.2. Evolución de la concentración de St residual durante las diferentes post-polimerizaciones con iniciación térmica.

Se puede observar que en los casos de los látex producidos con BPO como iniciador, la concentración de St residual tuvo una importante reducción durante la primera media hora de post-tratamiento (Figura 6.2), con una velocidad de reacción claramente superior a la observada durante el resto del proceso. Probablemente esta caída en la concentración de St pueda deberse a la descomposición del BPO remante de la polimerización principal. Dicha

cantidad se puede calcular considerando el tiempo, t , de la polimerización principal (3 h) y la constante de descomposición del BPO a 90 °C ($k_d = 1.65 \times 10^{-4}$ 1/s), con la ecuación:

$$[BPO]_f = [BPO]_i \exp(-k_d t) \quad 6.1$$

donde $[BPO]_i$ y $[BPO]_f$ son las concentraciones inicial y final de BPO en la polimerización principal.

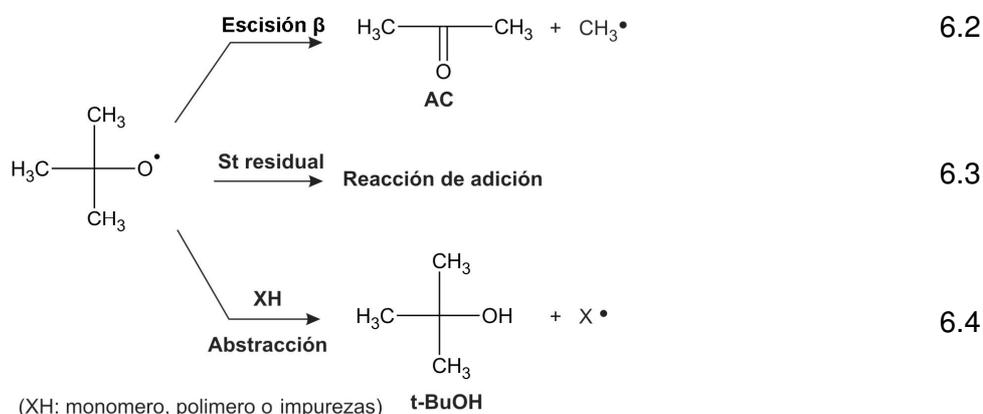
De esta forma, aproximadamente un 16,7% de la concentración inicial de BPO queda sin descomponerse durante la reacción principal. Como puede observarse en la Figura 6.2, durante la post-polimerización a 130 °C de PB₁₀B_{0.75} (IT2) la concentración de St a los 30 min fue superior a la de los otros experimentos (PB₁₀B_{2.1} y PB₅B_{2.1}) siguiendo luego prácticamente la misma tendencia que las demás post-polimerizaciones con el sistema IT2. Esto se puede deber a la menor cantidad de BPO remanente en el látex inicial, sintetizado con baja concentración de éste iniciador (0.75% wbm).

Durante la post-polimerización térmica del látex PB₅B_{2.1} llevada a cabo a 120 °C (IT1), el St residual se redujo durante los primeros 30 min, a causa de la descomposición del BPO remanente de la polimerización principal, y luego se mantuvo constante hasta el final de la post-polimerización. Esto está indicando que a 120 °C la velocidad de generación de radicales por iniciación térmica del St es demasiado lenta, e ineficiente para alcanzar una reducción significativa del St residual en el tiempo de post-polimerización empleado. Sin embargo, cuando la post-polimerización se realizó a 130 °C (IT2), para los látex PB₅B_{2.1}, PB₁₀B_{2.1} y PB₁₀B_{0.75}, la concentración de St se redujo progresivamente durante las 3 h, indicando que la iniciación térmica del St tuvo lugar a esta temperatura de reacción, ya que en estas condiciones el BPO se ha consumido durante los primeros minutos.

Por lo tanto, la post-polimerización a 130 °C fue eficiente para reducir la concentración

de St residual a valores comparables al de las post-polimerizaciones con TBHP/AsAc, en la mayoría de los látex (Tabla 6.4), excepto para el látex PB₁₀B_{0.75} (St residual = 843 ppm). Sin embargo, observando la evolución del contenido de St residual durante la post-polimerización térmica de éste látex (Figura 6.2), que presentó una reducción prácticamente constante, podría esperarse que prolongando el tiempo de post-polimerización el contenido de St residual disminuya hasta valores comparables a los otros experimentos.

En la Figura 6.3 se presentan los cromatogramas de GC para el látex PB₅B_{2.1} sin post-polimerizar (Figura 6.3a), post-polimerizado con TBHP/AsAc (TR1, Figura 6.3b), y post-polimerizado térmicamente a 130 °C (IT2, Figura 6.3c). Aunque el sistema TBHP/AsAc resultó muy eficiente para reducir el St remanente, se observó la formación de nuevos VOCs, tales como acetona (AC) y tert-butanol (t-BuOH) (Ilundain et al., 2002a). Estos subproductos se forman como consecuencia de dos reacciones paralelas que puede sufrir el radical tert-butoxilo, y que compiten con la reacción de propagación (ecuación 6.3). Las mismas corresponden a una reacción de escisión β, que resulta en la formación de AC (ecuación 6.2); y a una reacción de abstracción de H del monómero, polímero o impurezas del medió, que produce t-BuOH (ecuación 6.4). En cambio, en las post-polimerizaciones térmicas no se emplearon iniciadores adicionales y por lo tanto no se generaron nuevos VOCs, tal como se puede apreciar en el cromatograma de GC de la Figura 6.3c.



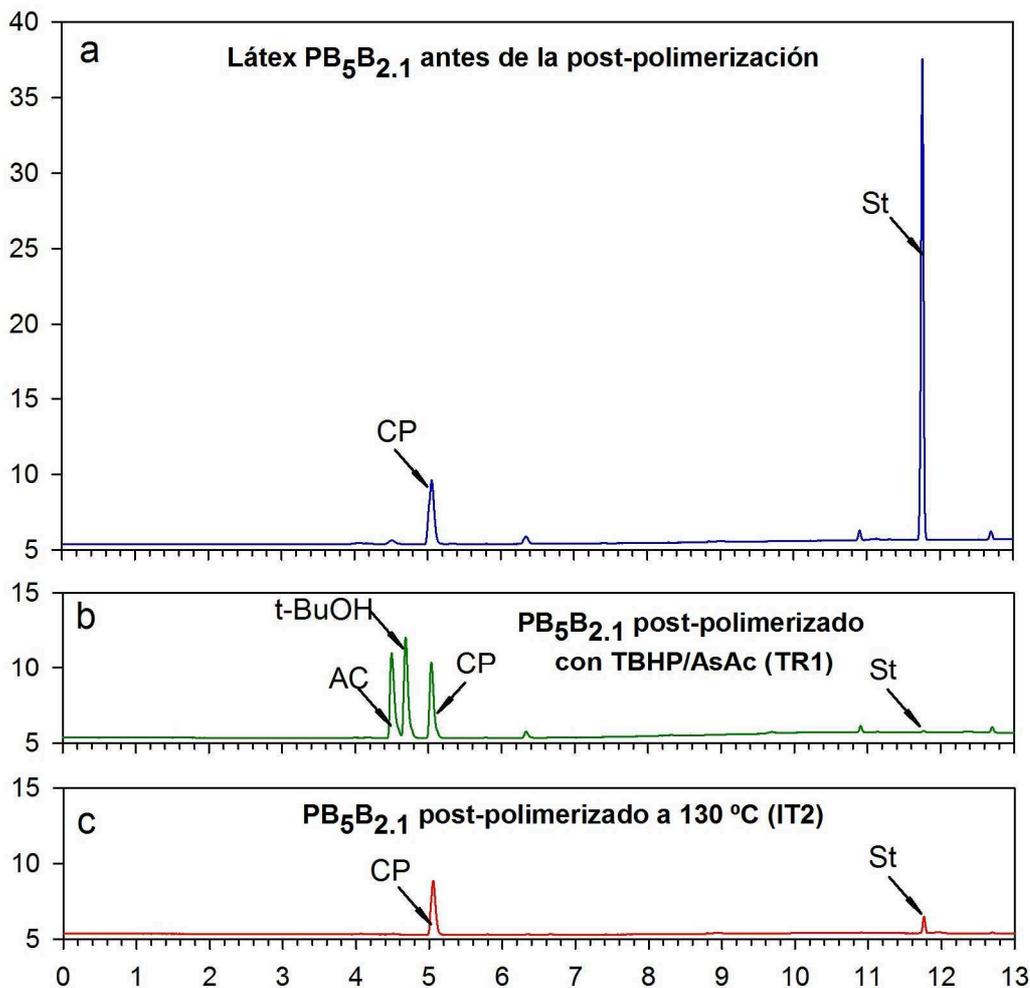


Figura 6.3. Cromatogramas de GC para el látex BP₅B_{2.1}: a) sin post-polimerizar; b) post-polimerizado con TBHP/AsAc (TR2); y c) post-polimerizado a 130 °C (IT2).

Al igual que en la polimerización principal, durante las post-polimerizaciones también se formó coágulo, principalmente en las paletas del agitador, en el sensor de temperatura, y en el tubo de toma de muestra. En la Tabla 6.5 se presentan los porcentajes de coágulo formado en cada post-polimerización. Las cantidades de coágulo que se obtuvieron son en la mayoría de los casos similares a las obtenidas durante la polimerización principal. Sin embargo, comparando los experimentos de post-polimerización redox con los de post-polimerización térmica, en estos últimos la formación de coágulo fue algo superior, lo cual es razonable considerando que a la temperatura de post-polimerización térmica el PS se

encuentra por encima de su temperatura de transición vítrea ($T_g = 96\text{ }^\circ\text{C}$), favoreciéndose la formación de coágulo durante la colisión de las partículas.

Tabla 6.5. Cantidades de coágulo formado en los experimentos de post-polimerización.

Látex	Sistema de post-polimerización	Coágulo [%]^a
	HR1	Ausencia
PB ₅ B _{2.1}	TR1	0.8
	TR2	Ausencia
PB ₁₀ B _{2.1}	TR2	0.4
PB ₁₀ B _{0.75}	TR2	0.6
PB ₅ K _{0.75}	TR2	0.6
PB ₁₀ K _{0.75}	TR2	1.3
PB ₅ B _{2.1}	IT1	1.5
	IT2	0.2
PB ₁₀ B _{2.1}	IT2	1.9
PB ₁₀ B _{0.75}	IT2	2.0
PB ₅ K _{0.75}	IT2	≈ 6%

^a % respecto al peso de látex cargado al reactor

Si bien en el caso particular de la post-polimerización térmica a $130\text{ }^\circ\text{C}$ (TR2) del látex PB₅K_{0.75} se obtuvo una significativa reducción del St residual (Tabla 6.4), también se produjo una importante desestabilización del látex, y coagulación sobre las paredes del reactor (Figura 6.4); perdiéndose una gran parte de material y resultando un producto final con 38% de sólidos. Durante ésta post-polimerización, el conducto de toma de muestra se obstruyó con coágulo, impidiendo la toma de muestras. Por esta razón, en la Figura 6.2 no se presentó la evolución de la concentración de St durante la post-polimerización para este experimento.



Figura 6.4. Fotografía de interior del mini-reactor Parr al final de la post-polimerización a 130 °C (IT2) del látex PB₅K_{0.75}, donde se muestra el coágulo formado en las superficies internas del reactor.

En el Capítulo 5, se observó que durante la síntesis de los látex con KPS, el N_p final resultó aproximadamente el doble del correspondiente a los látex producidos con BPO. Este mayor valor de N_p , con \bar{d}_p pequeños (aproximadamente 100 nm), incrementan la viscosidad de estos látex, respecto de los sintetizados con BPO ($\bar{d}_p > 200$ nm). Durante la post-polimerización térmica, el reactor se calentó por inmersión en aceite calefactor a 138 °C, para compensar las pérdidas de calor y lograr una temperatura de 130 °C dentro del reactor. Por lo cual, en el caso del látex PB₅K_{0.75} (con mayor viscosidad), una ineficiente agitación e inadecuada transferencia de calor, podría generar zonas más calientes en la pared y en el fondo del reactor, y ser la causa de la formación de mayor cantidad de coágulo en estas superficies (Figura 6.4).

Para mejorar la transferencia de calor en la situación anterior, se diseñó el agitador en forma de ancla con bordes de teflón que se muestra en la Figura 6.5, cuyas paletas pasan muy cerca de las paredes y fondo del reactor (estos agitadores son útiles cuando se desea evitar el depósito de sólidos sobre una superficie de transmisión de calor). Utilizando este nuevo agitador, se repitió la post-polimerización térmica a 130 °C del látex PB₅K_{0.75},

observándose que no se pudo evitar la formación de coágulo, y aunque el mismo no se adhirió a las paredes del reactor, la cantidad de coágulo que se formó fue tan alta que se requirió detener la post-polimerización.



Figura 6.5. Agitador en forma de ancla.

Con el objetivo de comprender los fenómenos que podrían estar afectando la estabilidad de los látex en las condiciones de post-polimerización térmica, en lo que sigue se revisan los principales conceptos en la materia. En los sistemas coloidales, las colisiones entre partículas se producen como consecuencia del movimiento browniano; y la estabilidad del sistema depende del balance entre las fuerzas de atracción y repulsión que se establecen entre las partículas (Napper, 1970). La atracción entre partículas está relacionada a fuerzas de Van der Waals, que son función de la distancia entre las mismas, y se reducen con el incremento de la distancia. En el caso de los sistemas coloidales estabilizados electrostáticamente, como son los látex aquí sintetizados, las partículas están rodeadas por una doble capa eléctrica, formada por la carga superficial, constituida por las que provienen del iniciador y del emulsificante, y la atmósfera de contraiones, como se representa en la Figura 6.6a. La energía potencial de repulsión entre dos partículas surge de la interacción entre cargas de igual signo presentes en la doble capa eléctrica, aumentando al reducirse la distancia entre las partículas. En la Figura 6.6b se representa la energía

potencial de atracción (V_A), la de repulsión (V_R), y la energía potencial total (V_T), que resulta de la suma de las anteriores. La curva V_T está caracterizada por la presencia de un máximo de energía potencial (V_M), a distancia intermedia, que determina la energía necesaria para superar la repulsión entre las partículas (Figura 6.6b). La altura de esta barrera energética establece la estabilidad del sistema, ya que dos partículas en curso de colisión deben tener suficiente energía cinética, debida a su velocidad y masa, para poder vencer esta barrera y acercarse hasta coagularse.

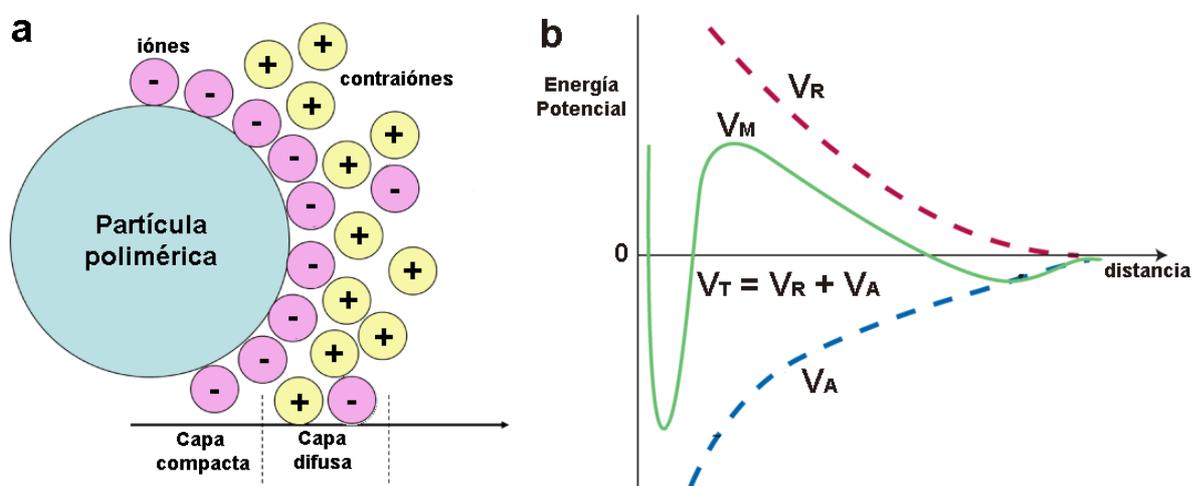


Figura 6.6. Representación de la doble capa eléctrica (a), y curvas de energía potencial de atracción (V_A), repulsión (V_R), y la combinación de ambas (V_T), en función de la distancia de separación entre partículas esféricas.

Las dispersiones estabilizadas electrostáticamente son muy sensibles a las variaciones del pH o de la fuerza iónica del medio de dispersión. Un aumento en la fuerza iónica del medio conduce a una reducción del espesor de la doble capa eléctrica, y así a la disminución, o prácticamente desaparición de V_M . Si ésta barrera energética se reduce suficientemente, las partículas se aproximan entre sí hasta el punto donde la atracción se vuelve predominante y ocurre la coagulación (Napper, 1970).

De acuerdo a lo anterior, la reducción del pH durante la post-polimerización térmica en el látex PB₅K_{0.75} sintetizado con KPS, podría estar afectando su estabilidad. Cuando el látex

se calienta hasta 130 °C, el KPS remanente de la polimerización principal se descompone completamente. Además de la descomposición térmica del KPS en radicales sulfatos, este compuesto puede descomponerse por otras rutas, catalizadas en medio ácido, que dan origen a la formación de H₂SO₄, de acuerdo a las siguientes reacciones químicas (Kolthoff y Miller, 1951):



Así se observó que en la post-polimerización IT2 del PB₅K_{0.75}, la formación de H₂SO₄ produjo la reducción del pH del látex desde 5.7 a 2.4. Esta reducción de pH no ocurre en los látex sintetizados con BPO, cuyo pH se mantiene alrededor de 5 durante todo el proceso. Cabe aclarar que el mismo látex, PB₅K_{0.75}, post-polimerizado con TBHP/AsAc resultó con un pH final de 1.9 y fue estable a 70 °C, temperatura a la que se realizó la post-polimerización.

Por lo tanto, la alta formación de coágulo durante IT2 del látex PB₅K_{0.75}, posiblemente se deba a la combinación de factores tales como: i) la reducción del pH que afecta el espesor de la doble capa eléctrica; ii) el alto contenido de sólidos (50%), con partículas pequeñas (100 nm) que están muy próximas entre sí; y iii) la alta temperatura de la post-polimerización, que se encuentra por encima de la T_g del PS y que además incrementa la energía cinética de las partículas, favoreciendo sus colisiones.

Para intentar mejorar la estabilidad de éste látex durante el tratamiento térmico, se hicieron ensayos incrementando la cantidad de emulsificante y de NaHCO₃, este último para contrarrestar la caída de pH. En una de las corridas, se agregó al látex PB₅K_{0.75} una cantidad adicional de Dowfax 2EP de tal manera que el área de partícula cubierta por

emulsificante en éste látex ($\bar{d}_p \approx 100$ nm) fuera igual a la de un látex sintetizado con BPO ($\bar{d}_p \approx 200$ nm) que resultó estable al post-tratamiento a alta temperatura. En otra prueba, se ajustó la concentración de NaHCO_3 a 0.05M, con lo cual se pudo mantener el pH cerca de 5. Sin embargo, en ambos experimentos no fue posible mejorar la estabilidad del látex durante la post-polimerización a 130 °C. Esto puede deberse, a que tanto el agregado de NaHCO_3 como del emulsificante iónico Dowfax 2EP, incrementan la fuerza iónica del látex, afectando negativamente la doble capa eléctrica de las partículas.

No obstante, la estabilidad del látex $\text{PB}_5\text{K}_{0.75}$ durante la post-polimerización térmica a 130 °C se logró mejorar reduciendo la concentración de sólidos. Se realizaron dos corridas más diluyendo con agua desmineralizada el látex $\text{PB}_5\text{K}_{0.75}$ (con 50% de sólidos) hasta contenido de sólidos de 30 y 40% de sólidos. La cantidad de coágulo recolectado de las paletas del agitador y de las paredes del reactor, fue mucho menor con los látex de contenidos de sólidos medios que en la post-polimerización IT2 del látex original, obteniéndose 0.23% y 1.5% de coágulo (respecto del látex total cargado al reactor), en las pruebas con 30 y 40% de sólidos, respectivamente. De la misma manera, se post-polimerizó térmicamente a 130 °C el látex $\text{PB}_{10}\text{K}_{0.75}$, reduciendo su contenido de sólidos a 40%, y obteniéndose 2% de coágulo al final de la post-polimerización. En la Figura 6.7 se muestra el interior del reactor al finalizar la post-polimerización IT2 de los látex $\text{PB}_5\text{K}_{0.75}$ y $\text{PB}_{10}\text{K}_{0.75}$ con 40% de sólidos, observándose mucho menos coágulo depositado sobre las paredes, respecto del encontrado en el experimento IT2 del látex $\text{PB}_5\text{K}_{0.75}$ con 50% de sólidos (Figura 6.4). Cabe aclarar también, que durante la post-polimerización térmica del látex $\text{PB}_5\text{K}_{0.75}$ con 30% de sólidos, no se observó prácticamente formación de coágulo adherido a las paredes del reactor.

Para estos últimos experimentos, el pH al final de la post-polimerización, también fue

bajo y cercano a 2.5. Se creó que la disminución del contenido de sólidos incrementa la distancia entre las partículas, reduciendo de esa forma sus colisiones, y por lo tanto la formación de coágulo.

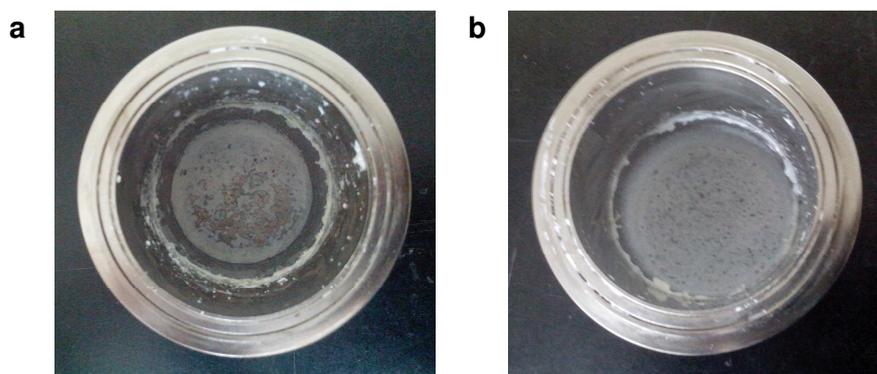


Figura 6.7. Fotografías del interior del minireactor Parr al final de la post-polimerización a 130 °C, de los látex BP₅K_{0.75} (a) y BP₁₀K_{0.75} (b) diluidos al 40% de sólidos.

En la Tabla 6.6 se presentan los resultados del St residual en los látex PB₅K_{0.75} y PB₁₀K_{0.75} diluidos al 30 y 40% de sólidos, al final de la post-polimerización térmica a 130 °C. En los tres experimentos, la post-polimerización térmica fue muy eficiente obteniéndose contenidos de St residual menores a 150 ppm.

Tabla 6.6. Estireno residual y contenido de coágulo al final de la post-polimerización a 130 °C (IT2) de los látex PB₅K_{0.75} y PB₁₀K_{0.75} luego de ser diluidos.

Látex	St residual [ppm]	Coágulo [%] ^a
PB ₅ K _{0.75} diluido a 30% de sólidos	147	0.23
PB ₅ K _{0.75} diluido a 40% de sólidos	123	1.5
PB ₁₀ K _{0.75} diluido a 40% de sólidos	139	2.0

^a % respecto al peso de látex cargado al reactor

6.3.2. Efecto de la post-polimerización sobre la microestructura del polímero

La Figura 6.8 muestra los resultados de E_g de los látex antes y después de cada post-tratamiento. En general, hubo un importante incremento de E_g respecto al látex sin post-polimerizar en la mayoría de los casos. Considerando que antes de las post-polimerizaciones el St residual en los látex fue de 4 - 6% ($x = 94 - 96\%$), el incremento en E_g muestra que una gran parte del PS formado durante la post-polimerización, se encuentra injertado a cadenas de PB. Este efecto fue menor en las post-polimerizaciones por iniciación térmica del St, debido principalmente a la menor capacidad de los radicales estirilo para generar injerto por abstracción de hidrógeno, con respecto a los radicales centrados en oxígeno, como es el radical tert-butoxilo.

En la Figura 6.9 se presentan los resultados de gel total correspondientes a los diferentes látex antes y después de cada post-polimerización. En la mayoría de las post-polimerizaciones, se incrementa el contenido de gel total, resultando más elevado al emplear TBHP/AsAc. El aumento del gel puede deberse a la formación de nuevo copolímero de injerto por el mecanismo antes discutido, y además al ataque de los radicales sobre los dobles enlaces del PB, generando entrecruzamiento de la goma, lo cual se ve favorecido con las altas concentraciones de polímero presente en las partículas de látex durante la post-polimerización. La generación de una cantidad moderada de entrecruzamiento en el PB es buena, y se busca en la producción de este tipo de materiales, para que la fase gomosa mantenga su forma durante el procesamiento del material, y mejore las propiedades mecánicas. Sin embargo, cuando el entrecruzamiento es elevado, la fase gomosa se endurece, reduciéndose la tenacidad del material (Meira et al., 2007).

Por otra parte, cuando se analizan los pesos moleculares del PS libre, presentados en la Figura 6.10, no se observan cambios significativos en las muestras finales de los diferentes látex post-polimerizados, respecto de los látex sin post-tratamiento, posiblemente debido a que la cantidad de PS producida durante las post-polimerizaciones es pequeña, y además a que buena parte del PS formado fue injertado.

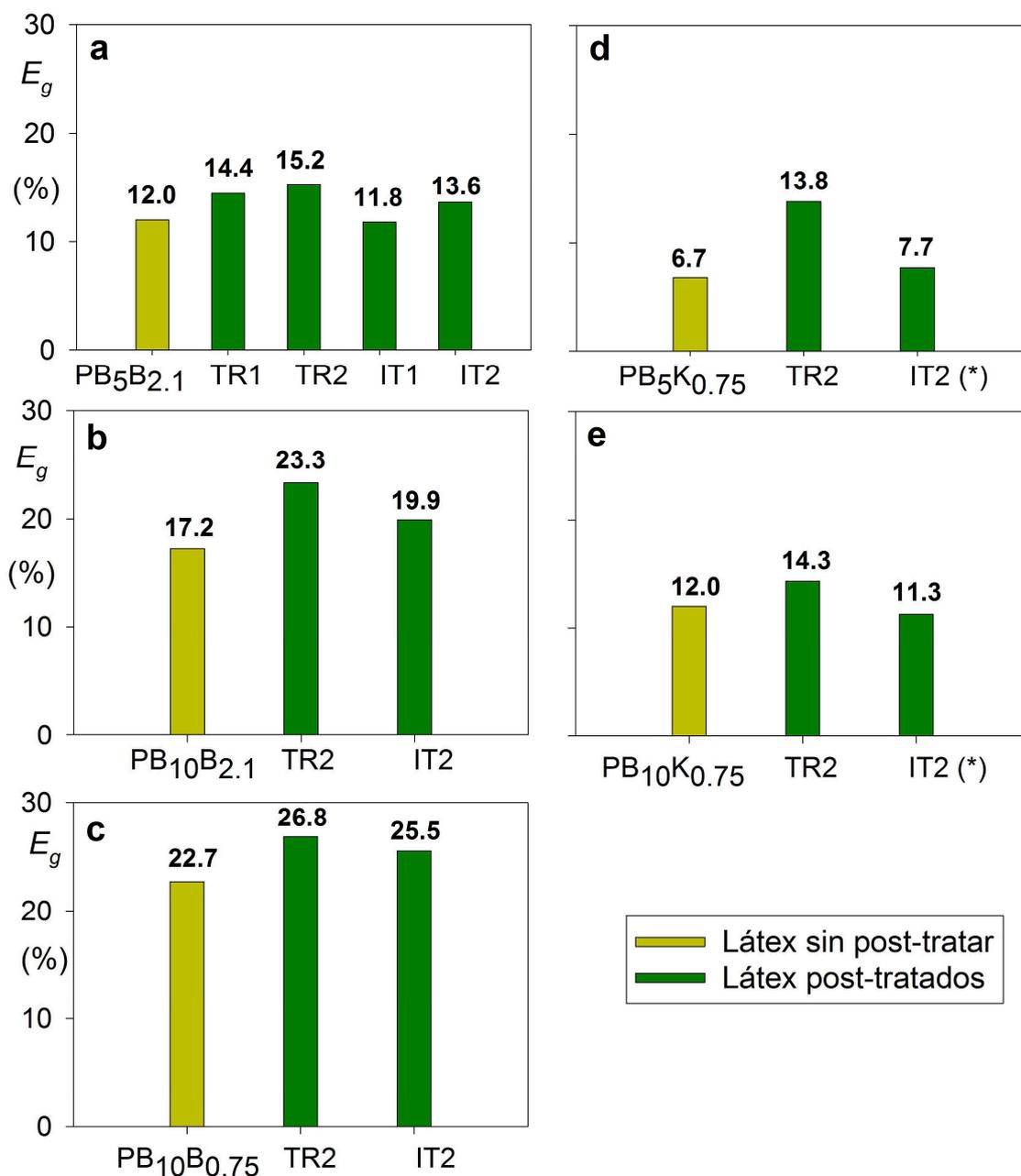


Figura 6.8. Efecto de la post-polimerización con TBHP/AsAc (TR1 o TR2), y térmica (IT1 o IT2), sobre la eficiencia de injerto E_g de los látex: (a) PB₅B_{2.1}; (b) PB₁₀B_{2.1}; (c) PB₅B_{0.75}; (d) PB₅K_{0.75}; y (e) PB₁₀K_{0.75}. (*) Indica látex diluidos hasta 40% de sólidos.

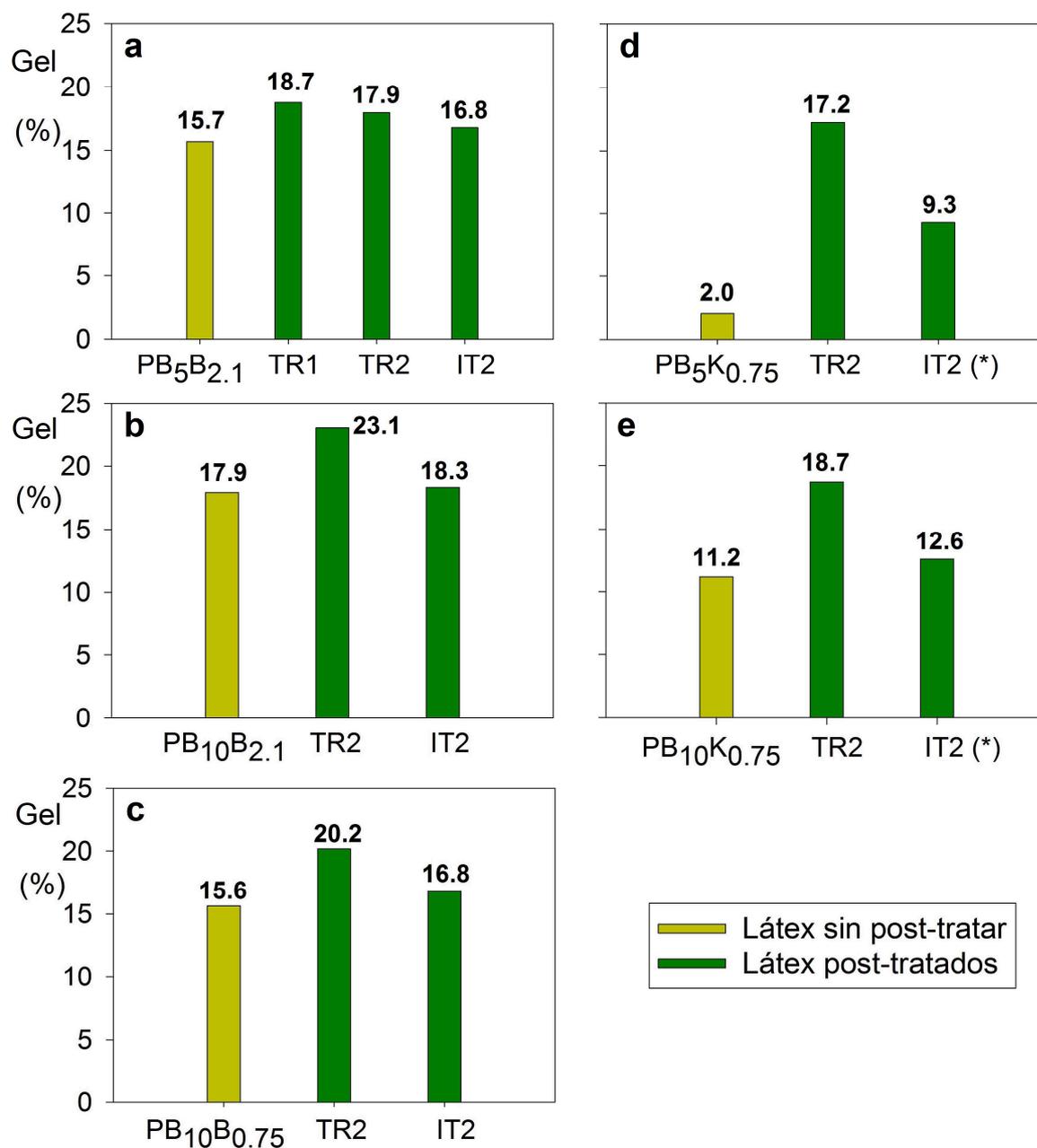


Figura 6.9. Efecto de la post-polimerización con TBHP/AsAc (TR1 o TR2), y térmica (IT1 o IT2), sobre el contenido de gel total de los látex: (a) PB₅B_{2.1}; (b) PB₁₀B_{2.1}; (c) PB₁₀B_{0.75}; (d) PB₅K_{0.75}; y (e) PB₁₀K_{0.75}. (*) Indica látex diluidos hasta 40% de sólidos.

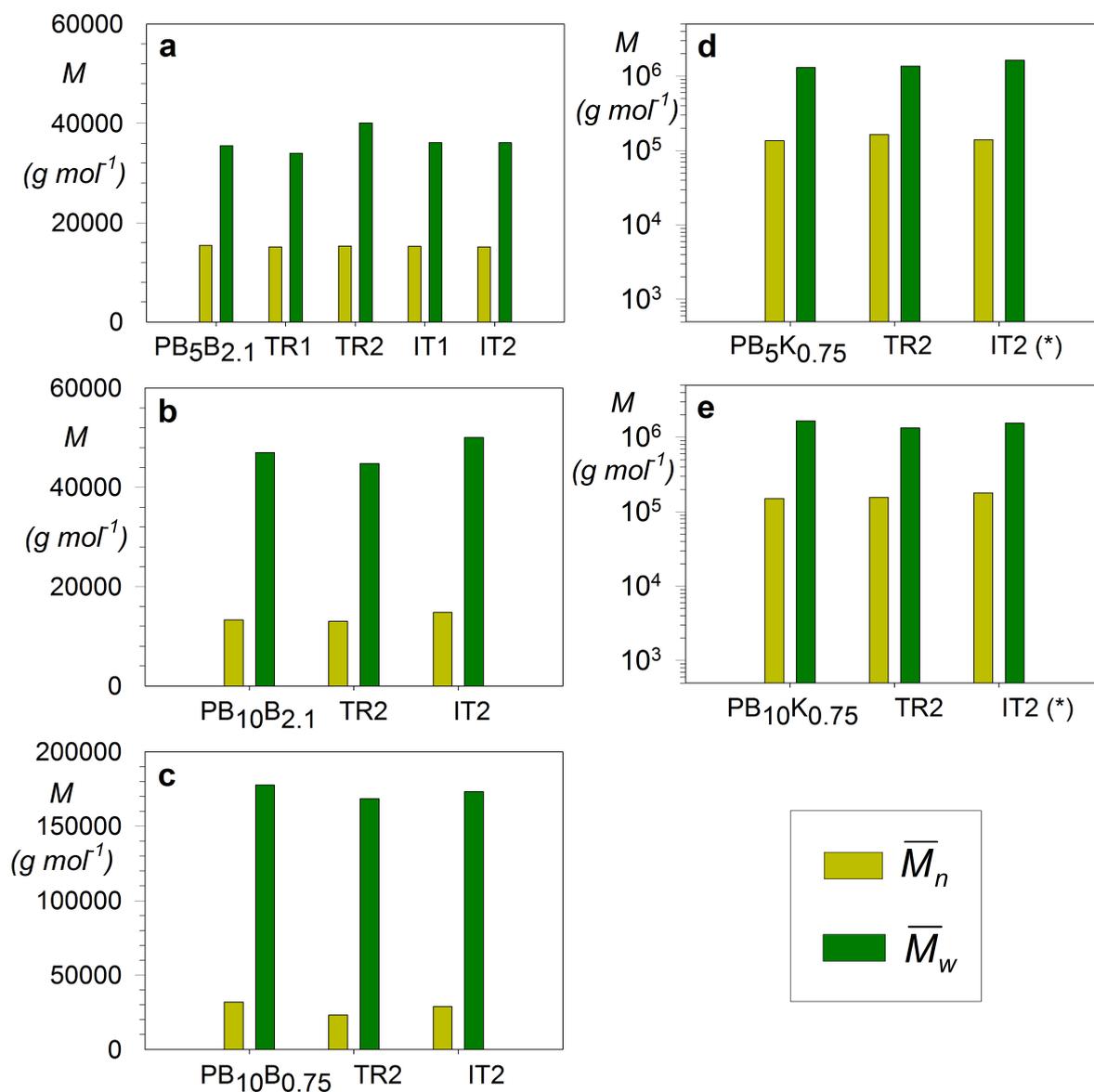


Figura 6.10. Efecto de la post-polimerización con TBHP/AsAc (TR1 o TR2), y térmica (IT1 o IT2), sobre los pesos moleculares medios del PS libre de los látex: (a) PB₅B_{2.1}; (b) PB₁₀B_{2.1}; (c) PB₅B_{0.75}; (d) PB₅K_{0.75}; y (e) PB₁₀K_{0.75}. (*) Indica látex diluidos hasta 40% de sólidos.

6.3.3. Efecto de la post-polimerización sobre la morfología de las partículas híbridas

En las Figuras 6.11, 6.12 y 6.13 se presentan imágenes de TEM de las partículas de los látex PB₅B_{2.1} (Figura 6.11), PB₁₀B_{2.1} (Figura 6.12) y PB₅K_{0.75} (Figura 6.13), sin post-polimerizar y después de las diferentes post-polimerizaciones.

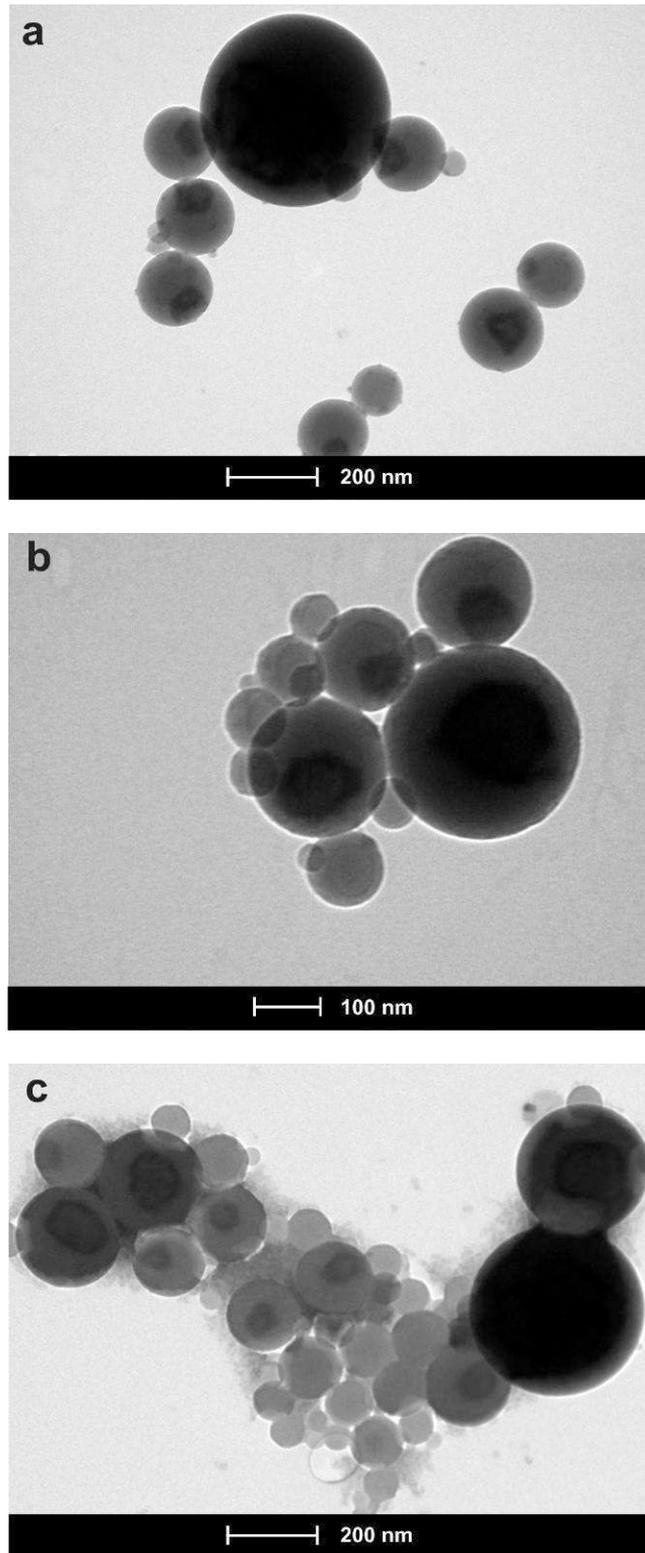


Figura 6.11. Imágenes de TEM de las partículas del látex $PB_5B_{2.1}$: (a) sin post-polimerizar; (b) post-polimerizado con TBHP/AsAc (TR2); y (c) post-polimerizado térmicamente a 130 °C (IT2).

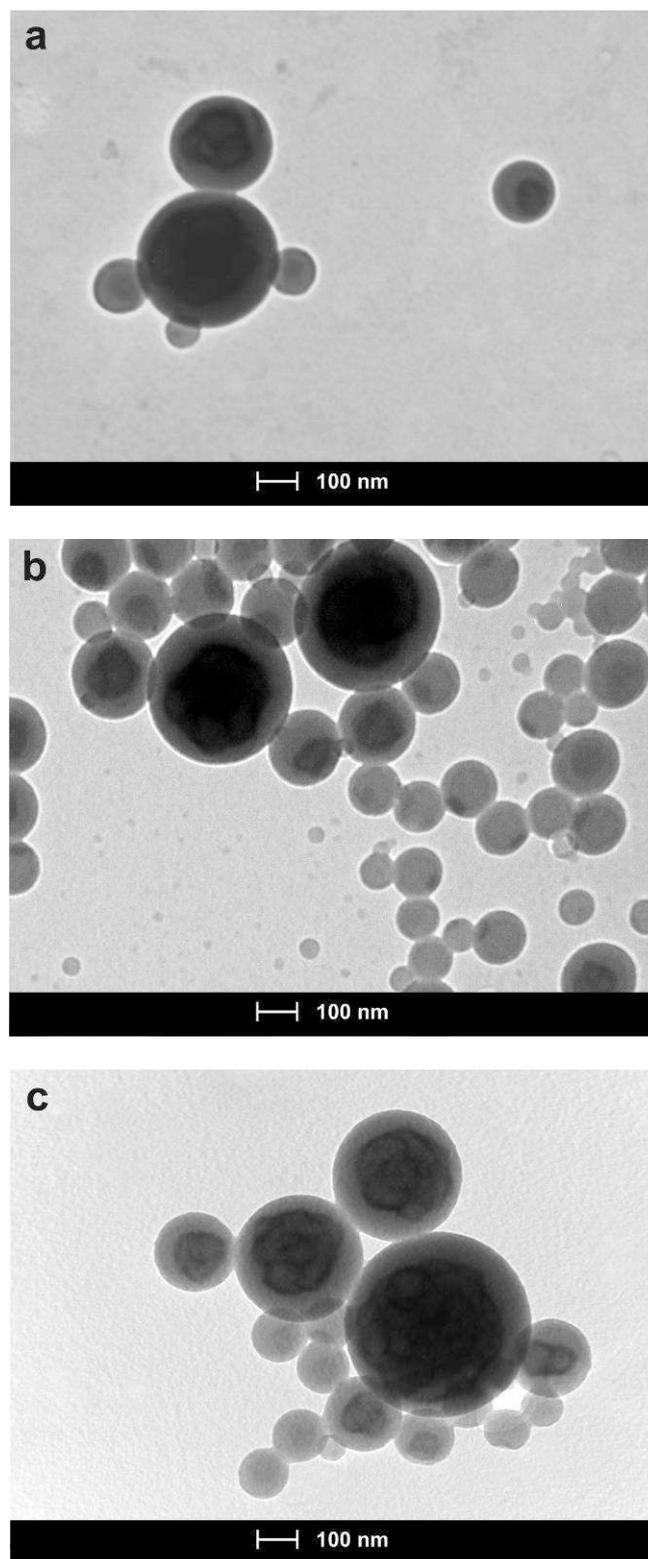


Figura 6.12. Imágenes de TEM de las partículas del látex PB₁₀B_{2.1}: (a) sin post-polimerizar; (b) post-polimerizado con TBHP/AsAc (TR2); y (c) post-polimerizado térmicamente a 130 °C (IT2).

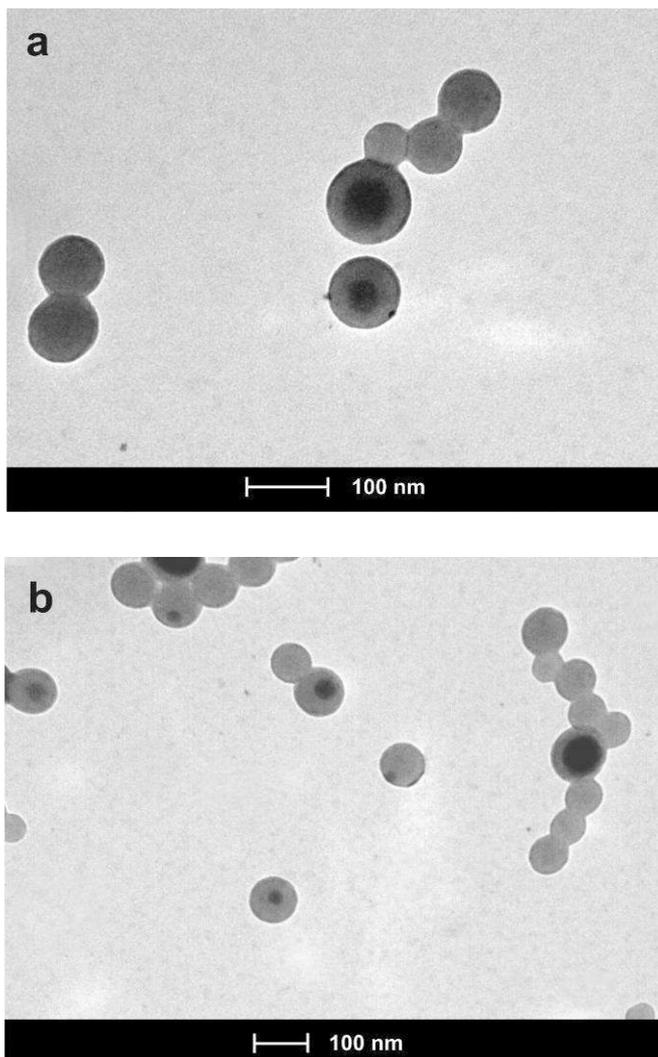


Figura 6.13. Imágenes de TEM de las partículas del látex $PB_{10}K_{0.75}$: (a) sin post-polimerizar; y (b) post-polimerizado con TBHP/AsAc (TR2);

Como puede observarse, la morfología de las partículas de los látex iniciales no se modifica durante ninguna de las dos post-polimerizaciones consideradas (redox o térmica). Esto era esperable, ya que las conversiones finales de los látex sin post-tratar fueron altas ($x \geq 94\%$), y por ello la polimerización del St residual no debería modificar la morfología ya formada. En los látex sintetizados con BPO, $PB_5B_{2.1}$, y $PB_{10}B_{2.1}$, antes y después de las post-polimerizaciones, la mayoría de las partículas exhiben una fase interna gomosa, con múltiples oclusiones de PS (Figura 6.11 y 6.12). Por otra parte, en el látex $PB_{10}K_{0.75}$

sintetizado con KPS y post-polimerizado con TBHP/AsAc, la mayoría de las partículas son homogéneas, "puras en PS", y las partículas híbridas presentan morfología núcleo-coraza.

6.4. CONCLUSIONES

Para reducir el monómero residual, comúnmente presente en látex híbridos sintetizados por polimerización en miniemulsión, se abordaron diferentes métodos de post-tratamiento. La post-polimerización con el iniciador redox TBHP/AsAc permitió reducir el St residual por debajo de 250 ppm, pero se detectó la formación de nuevos VOCs, tales como AC y t-BuOH. Por otra parte, la post-polimerización con iniciación térmica del St a 130 °C también fue eficiente, reduciendo el St remanente en la mayoría de los látex por debajo de 330 ppm, evitándose el uso de iniciadores adicionales y la formación de nuevos VOCs. Sin embargo, el tratamiento térmico a 130 °C produjo una importante formación de coágulo en los látex sintetizados con KPS, requiriéndose la reducción del contenido de sólidos (de 50% a 40%) para evitar la desestabilización del látex.

Ambas post-polimerizaciones, generaron cambios en la microestructura de los polímeros, incrementándose la masa de PS injertada y el contenido de gel. El aumento de la cantidad de gel durante los post-tratamientos, principalmente con TBHP/AsAc, se atribuye a la formación de nuevo copolímero de injerto, y al ataque de los radicales sobre los dobles enlaces del PB, generando entrecruzamiento en la goma.

Finalmente, no se detectaron cambios en: i) los pesos moleculares del PS libre, debido a la pequeña fracción de PS producida durante las post-polimerizaciones y a que buena parte de éste PS fue injertado, y ii) la morfología de las partículas, ya que las conversiones finales de los látex sin post-polimerizar fueron relativamente altas, como para que la cantidad de PS generado durante el post-tratamiento pudiera modificar la morfología desarrollada en la polimerización principal.

Capítulo 7: Caracterización de los Materiales

7.1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades macroscópicas, tales como las características térmicas y mecánicas del material final (sólido y fundido), junto con otras propiedades como el brillo, el color, la transparencia y la resistencia ambiental, son fundamentales para el procesamiento y las operaciones de formulación; constituyendo las principales especificaciones comerciales. En materiales híbridos de poliestireno (PS) – polibutadieno (PB), tanto la morfología como las características de la microestructura del polímero, determinan estas propiedades macroscópicas. La Figura 7.1 ilustra de forma cualitativa el efecto de la microestructura sobre las propiedades macroscópicas para el Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) comercial obtenido mediante un proceso de polimerización en masa. Como se puede observar casi cualquier variación en las características de la microestructura, tienen importantes efectos en las propiedades macroscópicas. Por ejemplo, el aumento de la masa molar del PS libre mejora el módulo elástico y la resistencia tensil del material, pero disminuye su índice de fluidez haciendo más dificultoso su procesamiento (Meira et al., 2007). La tenacidad es la propiedad que más cambia en función de variaciones en la microestructura, aumentando con el contenido de PB, el peso molecular del PS libre, y el injerto. Cuanto mayor es la cantidad de copolímero de injerto, mayor es la interacción entre las fases vítrea y gomosa, y por lo tanto mayor es la resistencia del material durante una deformación. Sin embargo, la tenacidad disminuye considerablemente cuando la densidad de entrecruzamiento en la goma es elevada. Un entrecruzamiento elevado no permite que la fase gomosa se deforme, absorbiendo energía cuando se somete el material a una esfuerzo.

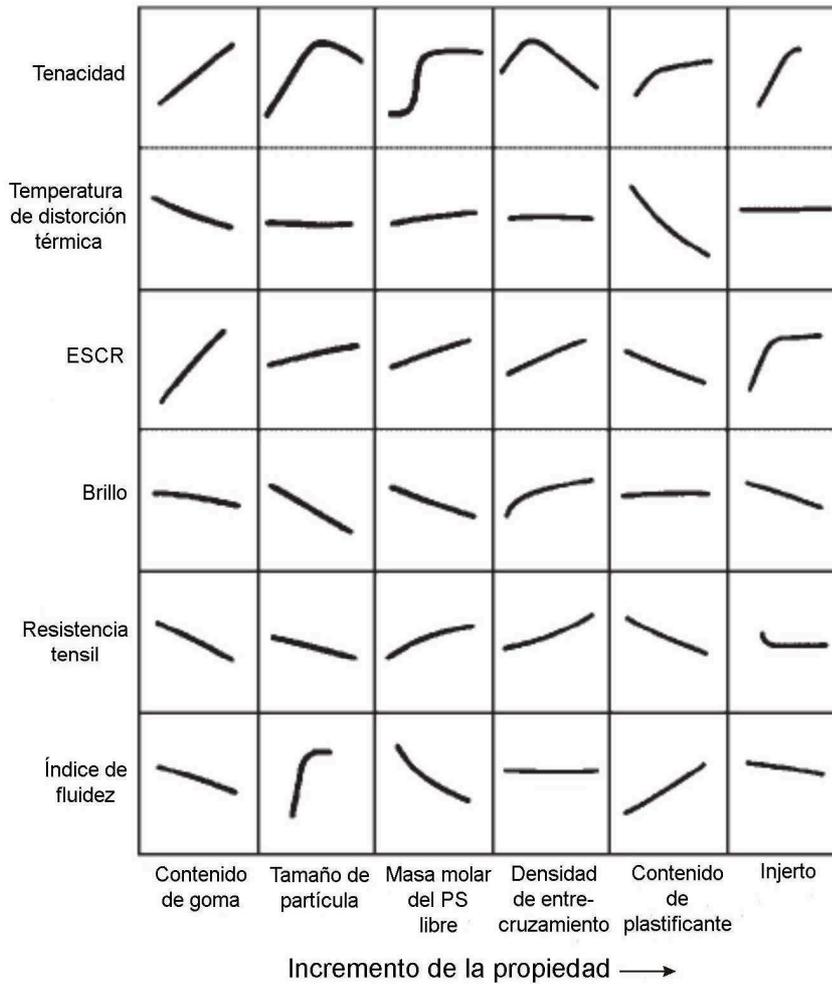


Figura 7.1. Relación cualitativa de estructura – propiedades para un HIPS comercial. Se presenta la relación entre características de la microestructura (en la parte inferior) y propiedades macroscópicas (en el lado izquierdo) del material. (Meira et al. 2007). ESCR: “Enviromental Stress Crack Resistance”.

La tenacidad de este tipo de materiales está relacionada al mecanismo de formación de microfisuras o “crazing”. En homopolímeros vítreos, como es el PS, la formación de microfisuras, principalmente a partir de imperfecciones en el material, es el mecanismo que origina su fractura (Kambour, 1973; Kramer, 1983). La formación localizada de microfisuras implica un bajo nivel de disipación de energía y conduce generalmente a una fractura por fragilidad del material. Sin embargo, en el caso del PS reforzado con PB, la ocurrencia de multiple “crazing” permite el incremento de la tenacidad. La Figura 7.2 muestra esquemáticamente lo que ocurre cuando este tipo de materiales son sometidos a un

esfuerzo. En este caso, parte de la energía de deformación es disipada por las partículas de goma en forma de calor, y otra parte mediante la formación de microfisuras en la interfase entre la matriz de PS y la fase gomosa. Estas microfisuras propagan hasta encontrar otras partículas de goma, donde la energía es disipada nuevamente en forma de calor y de nuevas microfisuras. Por lo tanto, las partículas de goma actúan como zonas donde se inician y terminan las microfisuras, evitando la transformación rápida de las microfisuras en fractura del material (Grassi et al., 2001).

Los factores que favorecen la absorción de energía durante una deformación, y por lo tanto la formación de microfisuras pueden resumirse en: i) una buena adherencia de la matriz de PS y la fase de PB, determinada por la presencia de copolímero de injerto (PB-g-PS); ii) la morfología esférica de las partículas de PB y su tamaño; y iii) la baja Tg y el alto coeficiente de expansión térmica del PB. La masa molar de la matriz de PS tiene un efecto insignificante sobre la formación de microfisuras, pero un alto peso molecular las estabiliza a medida que se forman (Grassi et al., 2001).

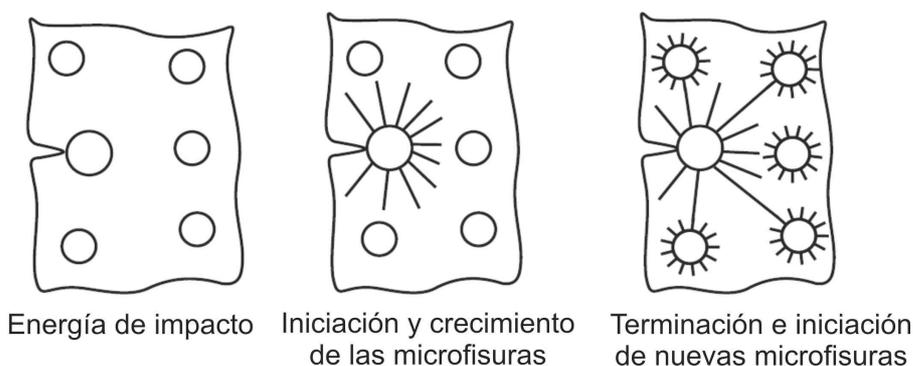


Figura 7.2. Mecanismo de multiple "crazing" en PS reforzado con PB, cuando el material es sometido a una energía de impacto (Grassi et al., 2001).

Si bien esta Tesis tiene como principal objetivo la síntesis de nanopartículas PS/PB de bajo impacto medio ambiental para su potencial aplicación en plásticos nanoestructurados reforzados, en este último Capítulo se pretende evaluar el desempeño de los principales

materiales sintetizados en cuanto a sus propiedades macroscópicas y la relación de éstas últimas con las características microestructurales controladas en el proceso de síntesis. Es por ello, que en este Capítulo se presenta y discute los resultados de la morfología de los materiales sintetizados y de propiedades macroscópicas tales como la opacidad, el índice de fluidez, y los comportamientos mecánicos en tracción, determinando la relación de estas propiedades con la morfología de los mismos y la microestructura del polímero. Se analizan tanto los materiales sin post-polimerización, como los post-polimerizados con iniciadores redox y mediante iniciación térmica del estireno (St), evaluándose el efecto de los diferentes post-tratamientos estudiados sobre sus propiedades macroscópicas.

7.2. TRABAJO EXPERIMENTAL

Los materiales analizados en este Capítulo corresponden a los sintetizados por polimerización en miniemulsión con altos contenidos de sólidos, y post-polimerizados con tert-butilhidroperóxido/ ácido ascórbico (TBHP/AsAc) o térmicamente, ya presentados en los Capítulos 5 y 6 de esta Tesis.

7.2.1. Caracterización

La morfología de los materiales se observó por AFM en modo "tapping" en un equipo Nanotec Electronic, obteniéndose imágenes de topografía y de fase. La superficie a analizar se obtuvo por un corte transversal realizado a un trozo del material "en masa", que se preparó por moldeó por compresión a 180 °C, el cual previo al corte fue congelado por inmersión en N₂ líquido.

La opacidad, se determinó midiendo el espectro de absorbancia entre 400 y 800 nm en un espectrofotómetro UV – visible Perkin-Elmer Lambda 25, y se define como el área bajo la curva de absorbancia dividida por el espesor de la muestra. Las muestras se prepararon con

forma rectangular, y un espesor de aproximadamente 0.15 – 0.3 mm, mediante moldeo por compresión a 180 °C.

El Índice de Fluidéz (MFI) fue determinado de acuerdo a la norma ASTM D-1238 (a 200 °C y 5 Kg de presión) en un equipo Melt Flow Tester del laboratorio de control de calidad de la empresa PETROBRAS en su planta de Zárate, Pcia. de Buenos Aires, Argentina. El MFI se expresa como la masa de material fundido que es recolectado durante 10 min de ensayo.

Las pruebas de tracción se llevaron a cabo en un equipo de ensayos universal INSTRON, sobre probetas construidas por moldeo por compresión a 2.5 t y 180 °C, durante 25 min.

Información adicional sobre estas técnicas de caracterización y sobre la preparación de las muestras, se han presentado en la sección 2.3 del Capítulo 2.

7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.3.1. Morfología de los materiales

En las Figuras 7.3 y 7.4 se presentan imágenes de AFM en modo fase y topografía obtenidas de superficies en corte de los materiales PB₁₀K_{0.75} y PB₁₀B_{0.75}. En las imágenes de altura (Figura 7.3b y 7.4c,d) se observa las imperfecciones en la superficie, como consecuencia del método de corte. Sin embargo, las imágenes de fase proveen claramente la existencia de dos fases con los componentes que constituyen el material.

En la imagen de fase de la muestra PB₁₀K_{0.75} (Figura 7.3a), pueden observarse zonas blandas (de color más oscuro) que corresponden a la fase de PB dentro de una matriz dura (zona más clara) que corresponde a la fase de PS. Esta morfología se relaciona con la observada por TEM de las partículas del látex (Figura 5.7a), donde los núcleos de PB de las partículas híbridas forman las zonas blandas que se observan en la imagen de fase, y las partículas homogéneas de PS funden formando la fase continua. Sin embargo, las zonas

blandas de PB no presentan una forma circular, como se esperaría a partir de la morfología núcleo-coraza de las partículas híbridas observadas por TEM. Posiblemente, esto se deba a que la cantidad de copolímero de injerto y la reticulación de la goma no sean suficientes para que esta fase mantenga su forma durante la preparación del material mediante moldeo por compresión a 180 °C.

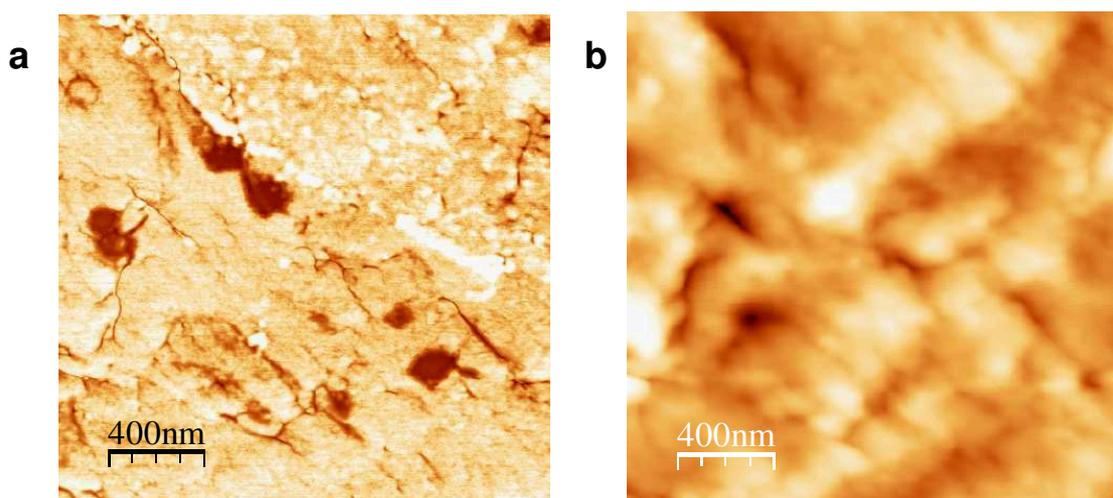


Figura 7.3. Imágenes de AFM en modo fase (a) y de topografía (b), obtenidas de una superficie en corte transversal del material PB₁₀K_{0.75}.

Por otra parte, en el caso de la muestra PB₁₀B_{0.75}, sintetizada con BPO, la Figura 7.4a muestra que no hay una fase continua de PS, la morfología está constituida por la presencia de dos zonas claramente diferentes: una fase dura de PS sin tamaño o forma definidos, y otra fase heterogénea formada por partículas pequeñas de PS rodeadas por una fase blanda de PB, visualizada en la imagen de fase con un color más oscuro. Teniendo en cuenta la morfología observada por TEM de las partículas híbridas (Figura 5.8c), las fases ricas en PB con múltiples oclusiones de PS de cada partícula híbrida se aglomeran dando origen a la zona heterogénea del material, mientras que el PS que no está injertado y que no se encuentra en las oclusiones, forma las fases duras e irregulares de PS. Además, en la imagen de fase de la Figura 7.4b, se muestra en forma ampliada la zona heterogénea de

este material, donde se puede apreciar que los tamaños de las oclusiones de PS son similares a los observados por TEM en las partículas de látex.

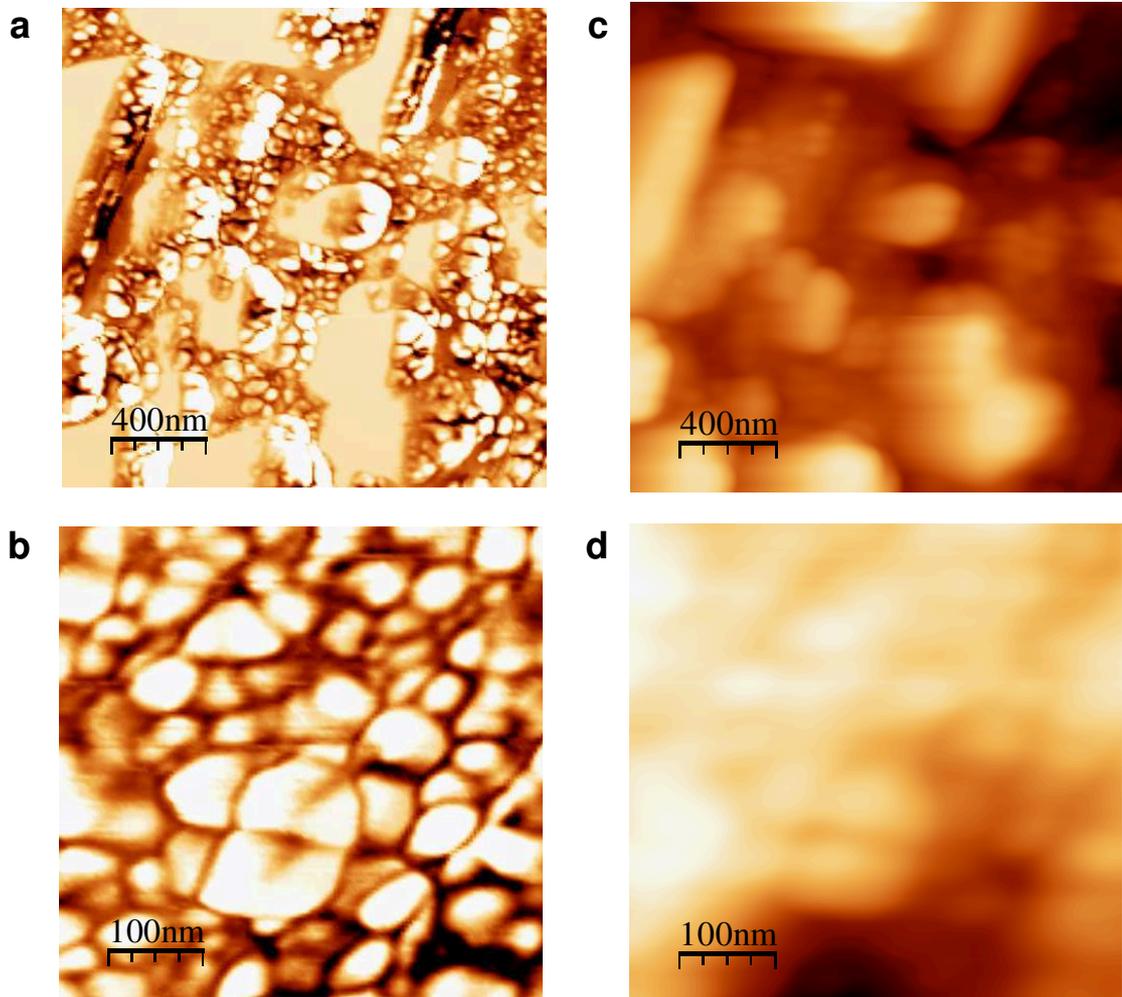


Figura 7.4. Imágenes de AFM en modo fase (a,b) y de topografía (c,d), obtenidas de una superficie en corte transversal del material $PB_{10}B_{0.75}$.

La Figura 7.5 muestra imágenes de AFM en modo fase y topografía de superficies en corte del material $PB_{10}K_{0.75}$ post-polimerizado con TBHP/AsAc (Figura 7.5 a,c) y post-polimerizado térmicamente a 130 °C (Figura 7.5b,d). En ambos casos, se puede apreciar que las imágenes de fase (Figura 7.5a,b) muestran una fase continua de PS y partículas de PB inmersas en ésta matriz. Esta morfología de los materiales post-polimerizados es similar

a la del material $PB_{10}K_{0.75}$ sin post-tratamiento (Figura 7.3), indicando que la post-polimerización no influye en la morfología del material. Esto concuerda con lo observado por TEM en el Capítulo 6, en cuanto a la morfología de las partículas de los látex, que no se vieron afectadas por los post-tratamientos.

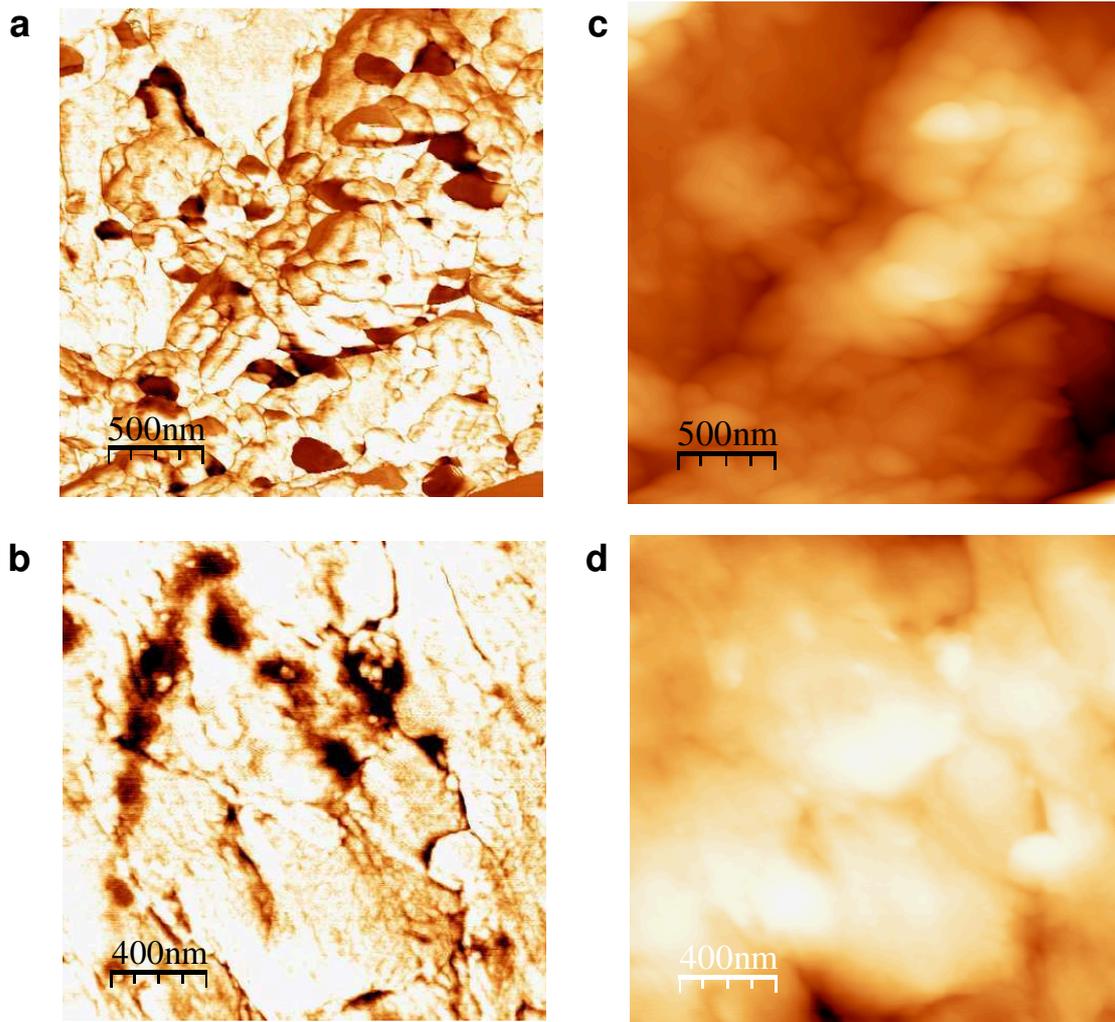


Figura 7.5. Imágenes de AFM en modo fase (a,b), y de topografía (c,d), obtenidas de superficies en corte del material $PB_{10}K_{0.75}$ post-polimerizado con TBHP/AsAc (a,c) y post-polimerizado térmicamente a 130 °C (b,d).

7.3.2. Opacidad de los materiales

El PS "cristal" es un material transparente debido a que es amorfo. Sin embargo la incorporación de PB en PS promueve la opacidad del material, a causa de la diferencia en los índices de refracción de ambos polímeros, dependiendo su opacidad del tamaño de la fase gomosa dispersa y de su contenido. En el caso del HIPS comercial, las partículas de PB con tamaños relativamente grandes (generalmente $> 1 \mu\text{m}$) con respecto a la longitud de onda visible (400-700 nm), dispersan la luz que incide sobre el material; reduciendo la transparencia del mismo. Sin embargo, para partículas de goma con tamaños menores a la longitud de onda visible, éste fenómeno sería menor, ya que se reduciría la dispersión de luz en los límites de fases.

En la Tabla 7.1 se presentan los resultados de opacidad de algunos de los materiales sintetizados en el Capítulo 5, antes y después de los tratamientos de post-polimerización presentados en el Capítulo 6, comparados con la opacidad medida para un HIPS comercial (Petrobras, Innova 4600). La caracterización de la microestructura de esta muestra comercial de HIPS empleada como patrón de comparación en este Capítulo arrojó los siguientes resultados: contenido de PB = 7.5% en peso; gel = 26.5%; $E_g = 18.7\%$; $DG = 231\%$; $\bar{M}_{n,PS} = 34700 \text{ g/mol}$; y $\bar{M}_{w,PS} = 146900 \text{ g/mol}$.

Como se puede apreciar en los resultados de la Tabla 7.1, la opacidad se incrementa considerablemente con el aumento del contenido de PB, pero no hay diferencias significativas para materiales con el mismo contenido de PB y sintetizados con diferentes iniciadores. Además, en todos los materiales analizados la opacidad resultó menor a la medida para el HIPS comercial, lo cual está relacionado al tamaño de la fase de PB. En el caso de los materiales sintetizados con KPS, la fase gomosa se encuentra distribuida en partículas discretas de tamaños relativamente bajos, lo que resulta en una menor dispersión de la luz visible. Sin embargo, estos materiales no son totalmente transparentes como el PS "cristal", posiblemente debido a la presencia de zonas con partículas de PB aglomeradas,

que favorecen la dispersión de la luz. Por otra parte, en el caso de los materiales sintetizados con BPO, no hay partículas discretas de PB, sino que esta fase se encuentra muy distribuida en el material con capas muy delgadas de pocos nanómetros, entre las oclusiones de PS, también de tamaños inferiores a 400 nm. En la Figura 7.6 se muestra una fotografía de algunas de las muestras analizadas comparadas con un HIPS comercial, y preparadas con la forma de las probetas para ensayos de tracción, donde se puede apreciar las diferencias de opacidad cualitativamente.

Tabla 7.1. Opacidad de los materiales sintetizados y del HIPS comercial Innova 4600.

Material	Opacidad [AU x nm/mm]
PB ₅ K _{0.75}	634 ± 42
PB ₅ K _{0.75} post-polim. térmicamente a 130 °C (*)	794 ± 21
PB ₅ K _{0.75} post-polim. con TBHP/AsAc	1458 ± 35

PB ₁₀ K _{0.75}	1178 ± 26
PB ₁₀ K _{0.75} post-polim. térmicamente a 130 °C (*)	1062 ± 46
PB ₁₀ K _{0.75} post-polim. con TBHP/AsAc	2440 ± 94

PB ₅ B _{0.75}	721 ± 10

PB ₁₀ B _{0.75}	1328 ± 22
PB ₁₀ B _{0.75} post-polim. térmicamente a 130 °C	1025 ± 7
PB ₁₀ B _{0.75} post-polim. con TBHP/AsAc	1974 ± 48

HIPS	2904 ± 85

(*) para realizar el post-tratamiento térmico se trabajó con látex diluidos al 40% de sólidos

Con respecto a los procesos de post-tratamiento, se puede concluir que la post-polimerización con iniciación térmica prácticamente no afecta la transparencia de los materiales. Esta observación se debe a que el proceso de post-polimerización no afecta considerablemente la morfología del material, es decir no cambia las características del

camino óptico de la muestra. Sin embargo, para las muestras post-polimerizadas con TBHP/AsAc se obtuvieron valores más elevados de absorbancia y por lo tanto de opacidad, debido al color marrón de las probetas a causa de la presencia del AsAc en los látex, que no se alcanza a eliminar totalmente durante el proceso de lavado del látex coagulado, y que luego se oxida durante la construcción de las probetas por calentamiento del polímero. Esto se puede apreciar en la fotografía de la Figura 7.7, que muestra el material correspondiente a la muestra PB₅K_{0.75} post-polimerizada con TBHP/AsAc.

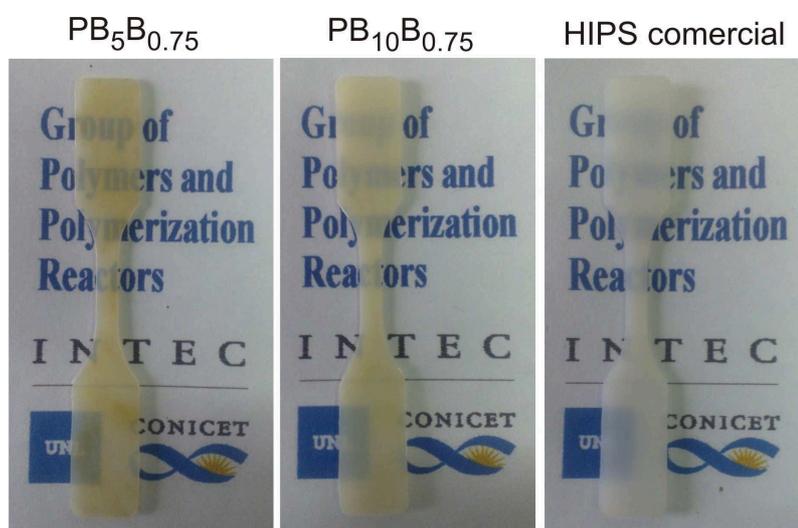


Figura 7.6. Fotografía de probetas construidas con los materiales PB₅B_{0.75}, PB₁₀B_{0.75} y del HIPS comercial Innova 4600 (espesor aproximado de las probetas 1mm).

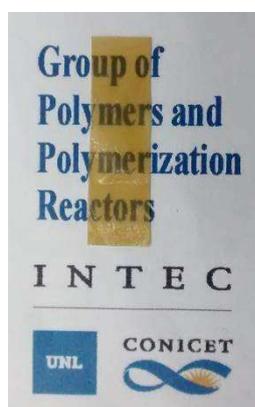


Figura 7.7. Probeta para medición de opacidad correspondiente al material PB₅K_{0.75} post-polimerizado con TBHP/AsAc (espesor aproximado de la probeta 0.2 mm).

7.3.3. Índice de Fluidéz

El MFI es un parámetro que está relacionado con el peso molecular del PS libre y es una indicación de la procesabilidad del material (Meira et al., 2007). Entre los polímeros sintetizados en el Capítulo 5, hubo una diferencia muy importante en los pesos moleculares del PS libre obtenido en los látex sintetizados con 0.75% wbm de KPS (sin CTA), con valores de \overline{M}_w superiores a 1×10^6 g/mol, mientras que en los látex producidos con 0.75% wbm de BPO, \overline{M}_w es un orden de magnitud menor (Tabla 5.3). Por lo tanto, a modo de comparación se midió el MFI de dos de los materiales sintetizados con el mismo contenido de PB y con los dos sistemas de iniciación. En la Tabla 7.2 se comparan los valores de MFI medidos para los materiales PB₁₀K_{0.75} y PB₁₀B_{0.75} con el determinado para el HIPS comercial. Aunque los pesos moleculares medios del PS libre del material PB₁₀B_{0.75} (Tabla 5.3) son cercanos a los del HIPS comercial, su MFI es significativamente superior. Las principales razones de esta diferencia pueden ser la mayor polidispersidad (PD) de la muestra PB₁₀B_{0.75} (PD = 5.6) con respecto a la del HIPS comercial (PD = 4.2) y el efecto plastificante de 4% en base al PS del hexadecano empleado como coestabilizante en la etapa de síntesis.

Tabla 7.2. Índices de Fluidéz (MFI) de los materiales sintetizados y su comparación con un HIPS comercial (Innova 4600).

Material	Condiciones de medición	MFI (g/10 min)
PB ₁₀ K _{0.75}	200 °C y 5 kg de presión	No fluye
	230 °C y 3.5 kg de presión	0.04
PB ₁₀ B _{0.75}	200 °C y 5 kg de presión	15.5
HIPS (Innova 4600)	200 °C y 5 kg de presión	10.5

Por otra parte, el alto peso molecular del PS libre en la muestra PB₁₀K_{0.75} incrementa notablemente la viscosidad del material fundido, resultando imposible determinar su MFI en las condiciones de medición. Por esta razón, se midió su MFI a una temperatura mayor (230 °C) y menor presión (3.5 kg), determinándose un bajo valor de MFI.

7.3.4. Propiedades mecánicas en tracción de los materiales sintetizados

Las curvas de tensión-deformación y los valores globales de las propiedades medidas para los diferentes materiales sin post-polimerizar, conjuntamente con los correspondientes a la muestra de HIPS comercial, se presentan en la Figura 7.8 y en la Tabla 7.3, respectivamente.

Tabla 7.3. Propiedades mecánicas en tracción de los materiales sintetizados sin post-polimerización, y de una muestra del HIPS comercial Innova 4600.

Exp.	Módulo de Young [MPa]	Resistencia Tensil [MPa]	Elongación a la ruptura [%]	Tenacidad [J/m ³ x 10 ²]
PB ₅ K _{0.75}	765 ± 31	21.0 ± 0.4	47.1 ± 4.8	931 ± 106
PB ₅ K _{0.75} C _{0.4}	857 ± 27	15.5 ± 0.2	6.9 ± 0.7	91 ± 8
PB ₅ K _{0.75} C _{0.6}	858 ± 27	13.6 ± 0.7	1.8 ± 0.4	17 ± 5
PB ₁₀ K _{0.75}	710 ± 26	16.9 ± 0.5	69.1 ± 10.4	1046 ± 178

PB ₅ B _{0.75}	754 ± 19	17.5 ± 0.3	16.1 ± 2.3	246 ± 38
PB ₅ B _{1.05}	744 ± 19	17.8 ± 0.2	14.6 ± 1.9	229 ± 28
PB ₅ B _{2.1}	737 ± 27	5.3 ± 0.3	0.34 ± 0.06	2 ± 0.6
PB ₈ B _{2.1}	596 ± 15	6.8 ± 1.7	0.88 ± 0.2	5 ± 0.5
PB ₁₀ B _{0.75}	582 ± 15	13.9 ± 0.5	32.7 ± 4.8	393 ± 62
PB ₁₀ B _{2.1}	557 ± 23	6.5 ± 1.3	0.62 ± 0.09	3 ± 1

HIPS	598 ± 25	16.0 ± 0.5	57.8 ± 7.8	818 ± 117

Como puede observarse la curva del ensayo de tracción de la muestra de HIPS comercial, exhibe una zona inicial de deformación elástica a baja extensión, hasta alcanzar el punto máximo de deformación reversible, o punto de cedencia, a partir del cual comienza la formación de "crazing" y la deformación del material es irreversible. El material sigue estirándose debido a la formación de múltiple "crazing". Este fenómeno se puede observar a simple vista como un cambio de color en la zona de ensayo de la probeta, que se pone de color blanco/opaco, debido a la dispersión de luz que generan las microfisuras. Este mismo comportamiento en tracción se observa para muchos de los materiales sintetizados (Figura 7.8).

Como se esperaba, al aumentar el contenido de PB se observa una reducción en el módulo elástico y en la resistencia tensil (Tabla 7.3, Figura 7.8), en concordancia con lo reportado por Meira et al. (2007). Cuando se comparan materiales con el mismo contenido de PB, los que fueron sintetizados con KPS (sin CTA, PB₅K_{0.75} y PB₁₀K_{0.75}) exhiben mayores módulos elásticos y resistencias tensiles, con respecto a las muestras sintetizadas con BPO, debiéndose esto al mayor peso molecular de las cadenas de PS libre (Tabla 5.3). Mientras el peso molecular del PS libre afecta el módulo elástico y la resistencia tensil, la elongación y la tenacidad, están principalmente determinadas por la morfología de los materiales y las características de la microestructura (Meira et al., 2007). Por lo cual, con KPS, y sin CTA, se obtuvieron materiales con mayor capacidad de elongación y tenaces debido a que la morfología del material está conformada por una matriz continua de PS reforzada por partículas discretas de PB, que favorece el proceso de formación de microfisuras detallado por Grassi et al. (2001). Por otro lado, esta distribución deseada no se observa en los materiales sintetizados con BPO, donde la fase gomosa está distribuida de manera irregular y sin una forma definida, obteniéndose materiales menos tenaces y con menor capacidad de elongación.

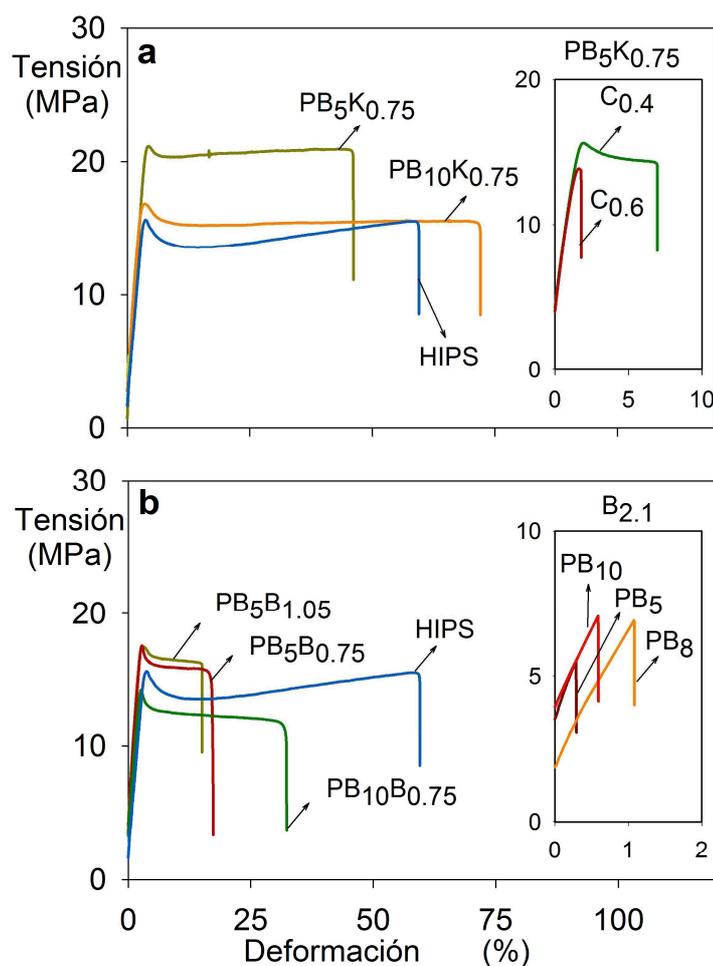


Figura 7.8. Curvas de tensión-deformación para las muestras finales secas de los materiales sintetizados, empleando como iniciador KPS (a) y BPO (b), sin post-polimerización, comparadas con la curva correspondiente al HIPS comercial Innova 4600.

Para los materiales sintetizados con KPS e incorporando tDM como CTA, $PB_5K_{0.75}C_{0.4}$ y $PB_5K_{0.75}C_{0.6}$, la resistencia tensil y máxima deformación, se reducen significativamente respecto al material $PB_5K_{0.75}$ sin CTA. Teniendo en cuenta que la morfología de partícula fue la misma en los casos con y sin CTA, la diferencia en las propiedades mecánicas podría estar relacionada a los menores pesos moleculares del PS libre e injertado que se obtienen al incorporar CTA. Esto también se concluye al comparar las propiedades mecánicas de ambos materiales con CTA, las cuales mejoran al reducir de 0.6 a 0.4% wbm la concentración de tDM, con un pequeño aumento de los pesos moleculares del PS libre e

injertado. Esto puede explicarse teniendo en cuenta la difusión del CTA entre las partículas durante la síntesis de los materiales con KPS. Debido a que con KPS se obtiene una alta formación de partículas por nucleación secundaria, y la mayor parte del PS libre se forma en estas partículas, el tDM debe difundir desde las gotas o partículas formadas por nucleación en gotas hacia las partículas formadas por nucleación secundaria, estableciéndose un gradiente de concentración de CTA entre ambas (Salazar et al., 1998). Por lo cual, es esperable que el peso molecular del PS injertado en las partículas híbridas formadas por nucleación en gotas y con mayor concentración de CTA, sea mucho menor que el peso molecular del PS libre en las partículas formadas por nucleación secundaria. En este caso, los bajos pesos moleculares de las cadenas de PS injertadas no tienen la longitud adecuada para compatibilizar eficientemente la fase gomosa dispersa con la fase principal de PS libre, reduciendo el desempeño mecánico de los materiales (Cavanaugh et al., 1998).

Por otra parte, los materiales obtenidos con alta concentración de BPO (2.1% wbm) también resultaron muy poco tenaces, rompiéndose a muy baja elongación y carga. Sin embargo, éstas propiedades mejoraron cuando se redujo la concentración de BPO empleada en la síntesis a 0.75 – 1.05% wbm, que a su vez aumentó el peso molecular de las cadenas de PS, tanto libres como injertadas. Como estos materiales presentan similares morfologías de partículas, es posible que las peores propiedades mecánicas de los materiales sintetizados con alta concentración de BPO se deban principalmente al reducido peso molecular de las cadenas de PS libre e injertado.

También se puede ver, que los materiales más tenaces fueron los obtenidos con KPS y sin CTA, donde la morfología observada corresponde a una fase gomosa discretamente distribuida en la matriz de PS, y las cadenas de PS (libre e injertado) fueron lo suficientemente largas para mejorar la compatibilización (o "entanglement") entre las fases, mostrando propiedades en tracción similares a las de un HIPS comercial.

En la Figura 7.9, se muestra una fotografía de las probetas ensayadas, donde se puede apreciar en muchas de ellas el cambio de color más opaco en la zona de ensayo, debido a

la formación de múltiple “crazing”. Así mismo, hay probetas en las cuales no se observa este cambio de color en la zona de ensayo, y corresponden a los materiales poco tenaces, que se rompieron en la zona de deformación reversible, como $PB_5K_{0.75}C_{0.6}$ y $PB_{10}B_{2.1}$ (Figura 7.8a,b).

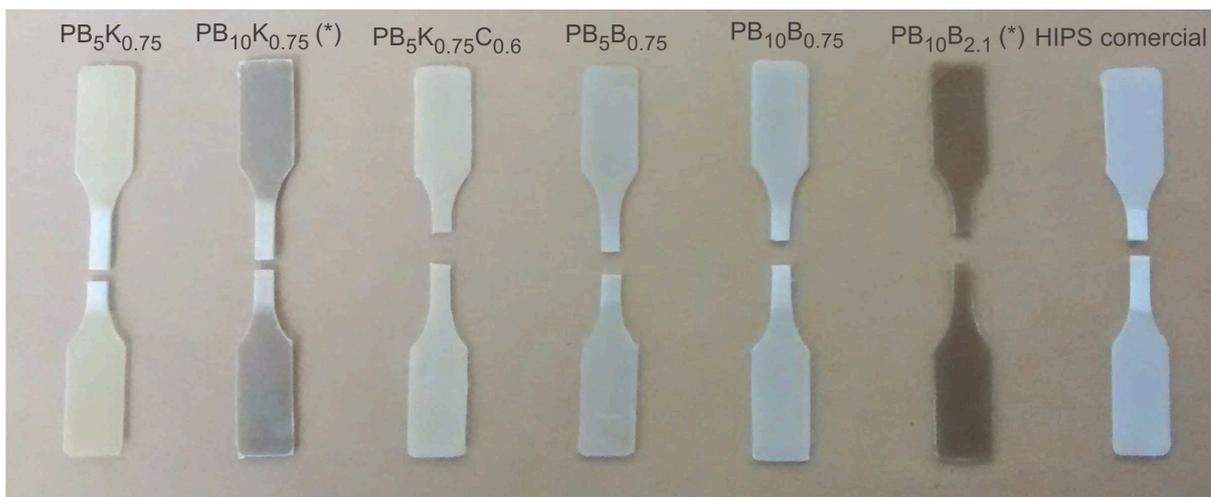


Figura 7.9. Fotografía de las probetas ensayadas en tracción de los diferentes materiales sintetizados y del HIPS comercial Innova 4600. (*) El color marrón de las probetas se debe a la presencia de hidroquinona en los látex, que no se alcanza a eliminar totalmente durante el proceso de lavado del látex coagulado, y que luego se oxida durante la construcción de las probetas por calentamiento del polímero.

El efecto del proceso de post-polimerización en el desempeño mecánico de las muestras, se presenta en las curvas de tensión-deformación y en los correspondientes valores globales de la Figura 7.10 y de la Tabla 7.4, respectivamente.

En la mayoría de los materiales post-polimerizados se observa un incremento del módulo y de la resistencia tensil, que puede deberse a la formación de entrecruzamiento en la goma durante la post-polimerización, en concordancia con lo reportado en Meira et al. (2007). En el caso de los materiales post-polimerizados con TBHP/AsAc, la elongación a la ruptura se reduce de manera significativa, resultando materiales muy poco tenaces. Posiblemente, el alto flujo de radicales generados con la cupla redox, sumado a su alta

capacidad de abstraer hidrógeno, produce un elevado entrecruzamiento del PB, que concuerda con el incremento del contenido de gel durante éstas post-polimerizaciones (Capítulo 6, Figura 6.9), endureciendo significativamente esta fase, y reduciendo la tenacidad del material (Figura 7.10).

Tabla 7.4. Propiedades mecánicas en tracción de los materiales sintetizados antes y después de los post-tratamientos.

Exp.	Módulo de Young [MPa]	Resistencia tensil [MPa]	Elongación a la ruptura [%]	Tenacidad [J/m ³ x 10 ²]
PB ₅ K _{0.75}	765 ± 31	21.0 ± 0.4	47.1 ± 4.8	931 ± 106
PB ₅ K _{0.75} post-polim. TBHP/AsAc	785 ± 22	22.7 ± 1	16.4 ± 4.0	316 ± 74
PB ₅ K _{0.75} post-polim. a 130 °C	799 ± 47	23.7 ± 0.3	33.3 ± 4.7	688 ± 63
PB ₁₀ K _{0.75}	710 ± 26	16.9 ± 0.5	69.1 ± 10.4	1046 ± 178
PB ₁₀ K _{0.75} post-polim. TBHP/AsAc	730 ± 45	20 ± 0.9	27.8 ± 4.2	489 ± 65
PB ₁₀ K _{0.75} post-polim. a 130 °C	716 ± 39	16.2 ± 0.6	52.7 ± 7.4	786 ± 110
PB ₁₀ B _{0.75}	582 ± 15	13.9 ± 0.5	32.7 ± 4.8	393 ± 62
PB ₁₀ B _{0.75} post-polim. TBHP/AsAc	565 ± 21	14.8 ± 0.7	24.4 ± 3.3	324 ± 57
PB ₁₀ B _{0.75} post-polim. a 130 °C	621 ± 35	14.9 ± 0.5	31.6 ± 2.0	429 ± 20

Si se comparan las muestras post-polimerizada con TBHP/AsAc, con las post-tratadas a 130 °C, es evidente que el post-tratamiento térmico tiene un efecto mucho menor sobre la tenacidad del material. Esto está relacionado con la menor capacidad de los radicales estirilo generados por iniciación térmica del St de abstraer hidrógenos de las cadenas de PB y generar menor entrecruzamiento de la fase gomosa. Este fenómeno se puede observar en el menor contenido de gel obtenido en el post-tratamiento térmico, comparado con el producido por la post-polimerización con TBHP/AsAc (Tabla 5.3). Por último, se observa una

leve mejora en la tenacidad de la muestra $PB_{10}B_{0.75}$ post-tratada térmicamente a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, con respecto al material sin post-tratar.

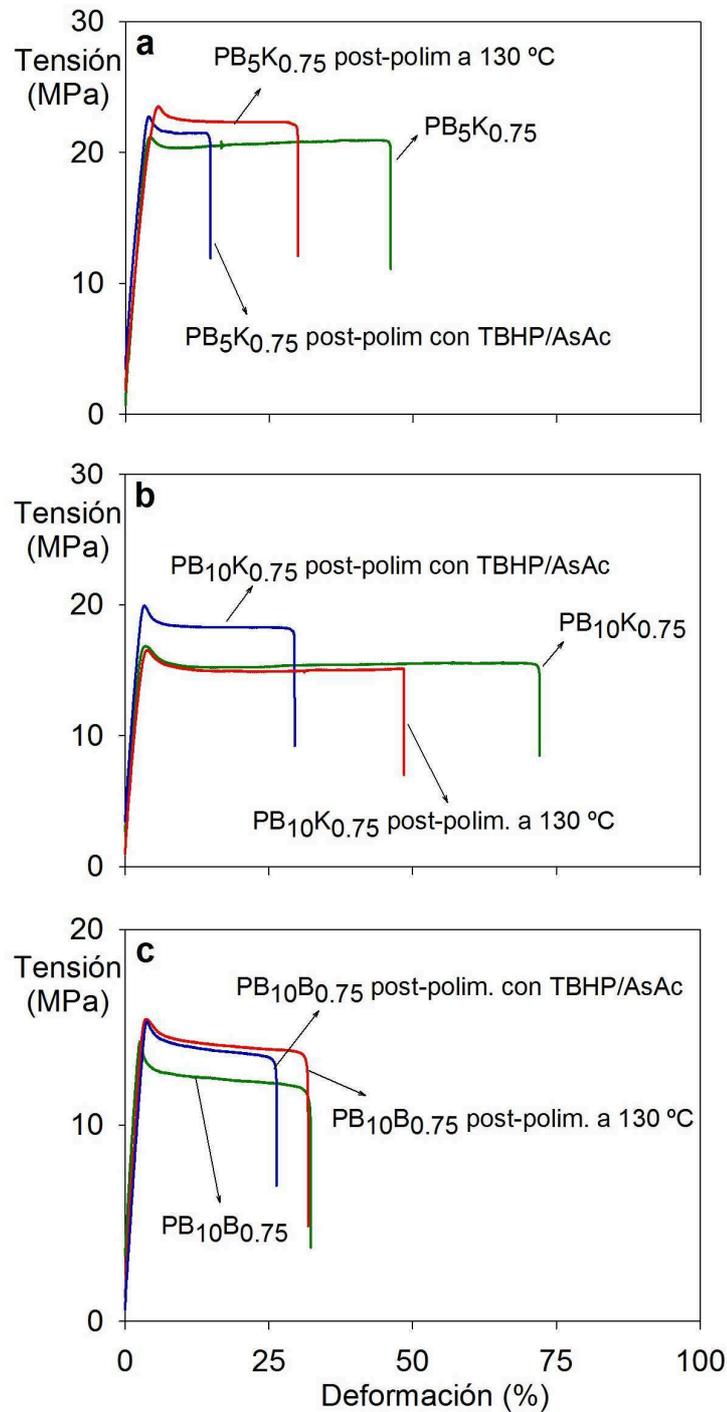


Figura 7.10. Curvas de tensión-deformación para las muestras finales secas de los materiales antes y después de las post-polimerizaciones con TBHP/AsAc y térmica.

7.4. CONCLUSIONES

En este Capítulo se analizaron los resultados de la caracterización de los materiales híbridos de PS-PB sintetizados por polimerización en miniemulsión y post-polimerizados con iniciadores redox y térmicamente, en cuanto a su morfología, opacidad, índice de fluidez, y propiedades mecánicas en tracción.

Todos los materiales sintetizados y post-tratados resultaron menos opacos que el HIPS comercial empleado como patrón de comparación, como consecuencia de la distribución de la fase gomosa en partículas pequeñas, que reducen la dispersión de la luz visible.

Tanto el peso molecular del PS libre e injertado como la morfología de los materiales condicionaron las propiedades mecánicas en tracción. Los materiales obtenidos por polimerización en miniemulsión empleando KPS como iniciador, donde la fracción de partículas obtenidas por nucleación en gotas (es decir, híbridas) es baja y gran parte del PS sintetizado está formando por partículas homogéneas, dio lugar a un material constituido por una matriz continua de PS que contiene partículas pequeñas de goma, que actúan como refuerzos y disipadores en la formación de microfisuras. La principal desventaja de este material es el alto peso molecular del PS libre que reduce la procesabilidad del mismo. Sin embargo, la reducción del peso molecular de estos materiales sintetizados con KPS, empleando un CTA, afectó negativamente su desempeño mecánico debido a que la compatibilización entre la fase gomosa y la matriz de PS resultó ineficiente.

Por otro lado, el uso de BPO como iniciador, generó una situación cercana a la ideal, desde el punto de vista de la polimerización en miniemulsión, donde cada gota de la miniemulsión dio origen a una partícula híbrida con morfología de múltiples oclusiones de PS dentro de la fase gomosa. Sin embargo, esta morfología de partícula generó un material donde la fase de PB con múltiples oclusiones de PS ocupa una gran parte del material obtenido, sin forma ni tamaño definido, y no se evidencia una fase continua de PS, viéndose reducido el efecto de refuerzo del PB, respecto de los materiales sintetizados con KPS y sin

CTA. Además, cuando la concentración de BPO fue alta, los materiales resultaron muy frágiles, debido al bajo peso molecular del PS libre e injertado.

Los tratamientos de post-polimerización no afectaron la morfología de los materiales, pero si su desempeño mecánico en tracción, lo cual se debió principalmente a la capacidad de los post-tratamientos de afectar las propiedades de la fase gomosa. En la mayoría de los materiales post-polimerizados se observó un incremento del módulo y de la resistencia tensil. En el caso de los materiales post-polimerizados con TBHP/AsAc, la tenacidad se redujo significativamente, posiblemente como consecuencia de un elevado entrecruzamiento de la fase gomosa durante el post-tratamiento. Este efecto fue menor en los materiales post-tratados térmicamente, e incluso en algún caso fue posible mejorar levemente la tenacidad del material sintetizado con BPO. Esto principalmente se debe a la menor capacidad de los radicales formados por iniciación térmica para entrecruzar el PB.

Capítulo 8: Conclusiones Generales y Sugerencias para Trabajos Futuros

Debido a las crecientes preocupaciones de la población y regulaciones a nivel mundial en cuanto a la emisión de 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. Es por ello que las polimerizaciones en medio disperso (emulsión, miniemulsión, dispersión, suspensión) ocupan un lugar destacado en la síntesis de materiales poliméricos, resultando su principal ventaja el empleo de agua, que abarata el proceso, facilita el control térmico, reduce la contaminación ambiental y disminuye la toxicidad del producto. En este sentido, la polimerización en miniemulsión se presenta como una de las principales estrategias de producción de nanopartículas dispersas en agua, que combinan positivamente las propiedades de dos polímeros en forma sinérgica, permitiendo obtener látex con altos contenidos de sólidos y libres de solventes orgánicos.

En esta tesis se investigó la obtención de nanopartículas híbridas de poliestireno (PS)/ polibutadieno (PB), mediante polimerización en miniemulsión con bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), para su potencial aplicación en plásticos nanoestructurados reforzados, resultando esta alternativa de síntesis más amigable con el medio ambiente que los procesos en masa/solución que se utilizan normalmente para la producción industrial de este tipo de materiales.

A continuación, se resaltan los resultados más importantes del presente trabajo de Tesis, y se sugieren futuras tareas de investigación.

8.1. CONCLUSIONES GENERALES

- Los resultados previamente presentados y discutidos muestran que es posible preparar miniemulsiones estables de estireno (St)-PB o St-copolímero de St-butadieno (SBR), con contenidos de sólidos medios (20 – 30%) o altos (50%), incorporando hasta 10% wbop (peso en base a la fase orgánica) de goma, y con tamaños de gotas dentro de los valores esperados para una miniemulsión (inferiores a 400 nm).
- El estudio del empleo de diversos sistemas de iniciación en la polimerización de miniemulsiones estables de St/PS con diferentes diámetros medios de gotas, permitió determinar que la ocurrencia de nucleación en gotas depende fuertemente de la combinación entre el tipo de iniciador empleado y el diámetro medio de gota de la miniemulsión. Para tamaños de gotas de las miniemulsiones relativamente chicos (100 – 140 nm), la nucleación fue principalmente en las gotas, tanto con iniciadores que generan radicales en la fase acuosa como con iniciadores solubles en la fase orgánica, independientemente de la afinidad por las fases del radical. Sin embargo, con tamaños de gotas mayores de 200 nm e iniciadores solubles en la fase acuosa (ej. persulfato de potasio: KPS o tert-butilhidroperóxido/ ácido ascórbico: TBHP/AsAc), se obtuvo una alta formación de partículas por nucleación secundaria. En este escenario, el tamaño de gotas no fue suficientemente pequeño para favorecer su nucleación con radicales formados en la fase acuosa. En cambio, bajo estas mismas condiciones, la nucleación en gotas se vio fuertemente favorecida por el empleo del iniciador peróxido de benzoílo (BPO), soluble en fase orgánica y que produce radicales con alta hidrofobicidad dentro de las gotas.
- En la síntesis de nanopartículas híbridas PS/PB o PS/SBR, con contenidos de sólidos moderados (20 - 30%) y altos (50%), los resultados de nucleación fueron similares a los

obtenidos con el sistema St-PS, es decir, dependieron del tipo de iniciador empleado y del tamaño de gota de la miniemulsión. Trabajando con 20% de sólidos e incorporando a la fase orgánica una baja concentración (1% wbop) de SBR de bajo peso molecular, fue posible obtener miniemulsiones estables con diámetros de gotas cercanos a 100 nm. En estas condiciones, el iniciador soluble en fase acuosa, KPS, generó una importante nucleación en gotas. Sin embargo, al incrementar el contenido de goma, a los valores requeridos para lograr un efecto de refuerzo en el PS, los diámetros medios de gotas de las miniemulsiones fueron superiores a 200 nm, y los iniciadores solubles en fase acuosa (KPS o TBHP/AsAc) indujeron la formación de un elevado número de partículas por nucleación secundaria. En contraste, el iniciador soluble en fase orgánica, BPO, favoreció la nucleación en gotas, pero fue necesario emplear temperaturas de polimerización (y en algunos casos concentraciones de iniciador) más elevadas, debido a la baja eficiencia de los iniciadores solubles en fase orgánica, cuyos radicales primarios se forman en un volumen pequeño y tienen una alta probabilidad de terminación bimolecular.

- La naturaleza del iniciador y las condiciones de nucleación obtenidas durante la polimerización indujeron importantes diferencias en la microestructura de los polímeros híbridos sintetizados. Con BPO los contenidos de gel resultaron considerablemente mayores que con KPS, lo que está relacionado a la mayor cantidad de copolímero de injerto formado con el primero. Esta diferencia en la masa de PS injertado a la goma, se debe a la mayor capacidad de generar injerto por abstracción de hidrógeno de los radicales primarios centrados en oxígeno, formados en la descomposición del BPO, respecto de los radicales generados a partir del KPS, que deben polimerizar en la fase acuosa para poder entrar a las partículas como radicales estirilo, menos reactivos para generar injerto. Además, la baja nucleación en gotas obtenida en los experimentos con KPS, reduce la posibilidad de formación de copolímero de injerto con respecto al BPO. En relación a los pesos moleculares medios del PS libre producido, los mayores valores

se obtuvieron con KPS (con valores de $\overline{M}_w > 1 \times 10^6$ g/mol). Por su parte, en los látex producidos con BPO, se observó un comportamiento pseudo-bulk con una elevada concentración de radicales por partícula, que favorecen la terminación, y dan lugar a pesos moleculares mucho menores. Así, se obtuvo PS libre con \overline{M}_w de uno o dos órdenes de magnitud menor que con KPS, dependiendo de la concentración de iniciador empleada.

- La morfología de las partículas híbridas, dependió del tipo de iniciador empleado, de las condiciones de nucleación y de la microestructura molecular desarrollada durante la polimerización, como así también de las características moleculares de la goma incorporada. Cuando se trabajó con contenido de sólidos medios (20 – 30%), se obtuvieron diversas morfologías de partículas. Con 10% w/w de SBR, y utilizando BPO como iniciador, las partículas presentaron una morfología de dos fases, con un núcleo rico en goma y una coraza rica en PS. Con 5% w/w de PB y KPS se formó un alto número de partículas puras en PS por nucleación secundaria y debido al bajo injerto promovido por este iniciador, las partículas híbridas exhibieron una morfología interna de 3 fases: i) una coraza externa rica en PS, ii) una capa intermedia rica en PB, y iii) un núcleo rico en PS parcialmente polimerizado. En contraste, el BPO promovió la formación de una elevada cantidad de copolímero de injerto, que permitió estabilizar múltiples dominios de PS dentro de una fase rica en PB. Esta última morfología de partículas, se conservó al trabajar con altos contenidos de sólidos (50%) y BPO como iniciador, independientemente de las concentraciones de BPO y de PB empleadas. Por otra parte, con altos contenidos de sólidos las partículas híbridas obtenidas con KPS como iniciador, y distintos contenidos de PB, siempre presentaron una morfología simple tipo nucleo-coraza, asociada a la baja nucleación en gotas y al bajo injerto generado por este iniciador.

- Lamentablemente, la polimerización no alcanzó en ninguno de los casos investigado conversión completa del St ($94\% \leq x \leq 96\%$), conteniendo las nanopartículas obtenidas una elevada concentración de monómero residual al final de la etapa de polimerización. Con el propósito de remover el monómero residual presente en los látex híbridos con alto contenido de sólidos (50%) sintetizados por polimerización en miniemulsión, se investigaron diferentes métodos de post-tratamiento: i) post-polimerización mediante el empleo de iniciadores redox; y ii) post-polimerización con iniciación térmica del St a alta temperatura ($> 120\text{ }^{\circ}\text{C}$). La post-polimerización empleando como iniciador la cupla redox TBHP/AsAc fue muy eficiente para reducir en poco tiempo el St residual por debajo de 250 ppm, pero se detectó la formación de nuevos VOCs, tales como acetona y tert-butanol. Por otra parte, la post-polimerización por iniciación térmica del St a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ también permitió reducir el St remanente en la mayoría de los látex por debajo de 330 ppm, con la ventaja de evitar el uso de iniciadores adicionales y la formación de nuevos VOCs. Sin embargo, en los látex sintetizados con KPS, fue necesaria la reducción del contenido de sólidos hasta 40% para poder evitar la desestabilización del látex durante el tratamiento térmico a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con ambos post-tratamientos, se observaron cambios en la microestructura de los polímeros, incrementándose la masa de PS injertada y el contenido de gel. El aumento de la cantidad de gel durante los post-tratamientos, principalmente con TBHP/AsAc, se atribuye además de al incremento del PS injertado, principalmente al entrecruzamiento de las cadenas de PB. Por otra parte, no se detectaron cambios en los pesos moleculares del PS libre y en la morfología de las partículas híbridas.
- Las propiedades mecánicas en tracción de los materiales, su opacidad y su procesabilidad se vieron condicionadas por el peso molecular del PS libre e injertado, por su morfología y por el grado de entrecruzamiento de la fase rica en PB (que influye sobre

el contenido de gel). Para los materiales sintetizados con KPS, la morfología está constituida por una matriz continua de PS, que contiene partículas pequeñas de goma, que actúan como refuerzos y disipadores en la formación de microfisuras, dando origen a materiales con una buena tenacidad. Sin embargo, el alto peso molecular del PS en estos materiales, hace más dificultosa su procesabilidad. El empleo de un agente de transferencia de cadena (CTA) para reducir el peso molecular del PS libre, afectó negativamente su desempeño mecánico debido a una ineficiente compatibilización entre la fase gomosa y la matriz de PS, que se vio afectada por la reducción del peso molecular del PS injertado. Por otro lado, el uso de BPO como iniciador, generó un material donde la fase de PB, que presenta múltiples oclusiones de PS, ocupa una gran parte del material, sin forma ni tamaño definido, y no hay una fase continua de PS, lo cual redujo el efecto de refuerzo del PB. Además, cuando la concentración de BPO fue alta, los materiales resultaron muy frágiles, debido al bajo peso molecular del PS libre e injertado.

- Los tratamientos de post-polimerización no afectaron la morfología de los materiales, pero sí su desempeño mecánico en tracción, lo cual se debió principalmente a la capacidad de los post-tratamientos de afectar las propiedades de la fase gomosa. En la mayoría de los materiales post-polimerizados se observó un incremento del módulo y de la resistencia tensil. En el caso de los materiales post-polimerizados con TBHP/AsAc, la tenacidad se redujo significativamente como consecuencia de un elevado entrecruzamiento de la fase gomosa durante el post-tratamiento. Este efecto fue menor en los materiales post-tratados térmicamente, e incluso en algún caso fue posible mejorar levemente la tenacidad del material sintetizado con BPO. Esto se debe principalmente a la menor capacidad de los radicales formados por iniciación térmica de entrecruzar el PB, con respecto a la alta reactividad de los radicales centrados en oxígeno generados con el sistema TBHP/AsAc.

8.2. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Como trabajos a futuro se plantean estrategias que posibiliten la aplicación tecnológica de los materiales poliméricos híbridos nanoestructurados de PS-PB obtenidos por polimerización en miniemulsión. Las actividades que se sugieren son:

- Profundizar el estudio de las condiciones de post-polimerización por iniciación térmica del St, analizando la influencia del contenido de sólidos del látex, tiempo de post-tratamiento, y temperaturas, que permitan obtener látex estables y libres de VOCs, controlando la microestructura del polímero, para mejorar el desempeño de los materiales resultantes. Se destaca que no se han observado en la literatura abierta estudios de postpolimerización que involucren iniciación térmica, presentando esta estrategia un alto potencial para la eliminación del St residual, por las cualidades observadas en el desarrollo de esta Tesis.
- Investigar la devolatilización de los látex, no incluida en el trabajo de esta Tesis Doctoral, como estrategia para la eliminación del monómero residual y para la reducción de los VOCs en los látex híbridos, sin modificar la microestructura molecular.
- Avanzar en la caracterización de los materiales híbridos producidos, en lo que respecta a morfología interna (por TEM y AFM), y propiedades mecánicas y de aplicación (resistencia a la tracción, impacto, flexión, transparencia/opacidad, resistencia a solventes). Se pretende relacionar la morfología de los materiales, con la morfología de las nanopartículas previamente analizada durante la Tesis Doctoral, y vincular la microestructura y nanomorfología de los materiales con las propiedades de aplicación, de manera tal que permitan un mejor entendimiento de la formación de dichos materiales, y de su comportamiento cuando se los somete a esfuerzo.

- Estudiar los aspectos que posibiliten la industrialización de la síntesis de éstos materiales híbridos de PS-PB por polimerización en miniemulsión. 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. Otro aspecto fundamental, es el diseño de una estrategia de operación del reactor que permita trabajar con altos contenidos de sólidos (50%), donde la extracción del calor generado durante la polimerización es el factor limitante para su escalado. Por tal motivo, se propone emplear un modelo matemático representativo (ajustado a los datos experimentales obtenidos en un reactor calorimétrico), para simular la transferencia de calor a lo largo de la polimerización, y compararlo con los parámetros de un reactor de escala industrial.
- Analizar la influencia de los tamaños de partículas. Mediante el proceso en miniemulsión, las partículas tienen tamaños de escala nanométrica. En el caso de los plásticos reforzados comercialmente disponibles, las morfologías desarrolladas tienen escala micrométrica. Por tal motivo y a efectos de comparar los desempeños de los materiales desarrollados, se propone sintetizar polímeros híbridos PS-PB por polimerización en suspensión, y bajo condiciones de operación y recetas semejantes a las utilizadas en miniemulsión, con el propósito de obtener partículas poliméricas híbridas de tamaños superiores a 1 μm .

Nomenclatura

- $A_{\delta=7.5-6.2}$ Área total de los 5 protones correspondientes al anillo aromático del estireno en un espectro de RMN H de muestras de coágulos compuestos por poliestireno, y polibutadieno o copolímero de estireno-butadieno [Eq. 2.5] (adimensional)
- $A_{\delta=5.4}$ Área de los protones olefínicos de las unidades *cis* y *trans* del butadieno y de uno de los protones metínicos de la secuencia vinilica, en un espectro de RMN H de muestras de coágulos compuestos por poliestireno, y polibutadieno o copolímero de estireno-butadieno [Eq. 2.6] (adimensional)
- $A_{\delta=4.9}$ Área de la señal correspondiente a los protones olefínicos del grupo CH₂ en la unidad vinilo-1,2 del butadieno, en un espectro de RMN H de muestras de coágulos compuestos por poliestireno, y polibutadieno o copolímero de estireno-butadieno [Eq. 2.6] (adimensional)
- B_H Número de unidades de butadieno por unidad de protón [Eq. 2.6] (adimensional)
- [BPO]_i Concentración inicial de peróxido de benzoílo en la receta de polimerización [Eq. 6.1] (mol/L)
- [BPO]_f Concentración de peróxido de benzoílo al final de la polimerización [Eq. 6.1] (mol/L)
- \bar{d}_p Diámetro medio de partículas (nm)
- DG Grado de injerto [Eq. 2.12] (%)
- E_g Eficiencia de injerto [Eq. 2.11] (%)
- F 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 [Eq. 2.2] (mN)

g	Aceleración de la gravedad [Eq. 3.1] (m/s^2)
G_M	Energía libre parcial molar de Gibbs, para gotas de monómero que contienen un compuesto insoluble en agua [Eq. 1.2] (J/mol)
Gel_S	Gel extraído por soxhlet [Eq. 2.9] (%)
Gel_C	Gel separado por centrifugación [Eq. 2.10] (%)
k_d	Constante de descomposición del iniciador (1/s)
M	Monómero
m_{Mh}	Cociente entre el volumen molar del monómero y del coestabilizante [Eq. 1.2] (adimensional)
\bar{M}_n	Peso molecular medio en número (g/mol)
\bar{M}_w	Peso molecular medio en masa (g/mol)
N_d	Número de gotas por litro de látex. [Eq. 2.1] (#/L)
N_p	Número de partículas por litro de látex. [Eq. 2.4] (#/L)
PB_{Coag}	Contenido de polibutadieno en el coágulo [Eq. 2.7] (%)
PI	Número medio de puntos de injerto por molécula de polibutadieno [Eq. 2.13] (adimensional)
r	Radio de gota (nm)
r_i	Radio interno del anillo empleado para medición de tensión superficial [Eq. 2.2] (m)
r_e	Radio externo del anillo empleado para medición de tensión superficial [Eq. 2.2] (m)
R	constante de los gases ideales (J/mol.K)
R_p	Velocidad de polimerización (mol/min)
R_g	Radio de giro del polímero (nm)
SBR_{Coag}	Contenido de caucho estireno-butadieno en el coágulo [Eq. 2.8] (%)
S_H	Número de unidades de estireno por unidad de protón [Eq. 2.5] (adimensional)

T	Temperatura (K)
T _g	Temperatura de transición vítrea de los polímeros (°C)
T _r	Temperatura de reacción (°C)
\bar{V}_M	Volumen molar del monómero [Eq. 1.1] (m ³ /mol)
V _i	Volumen de los componentes de gotas de la miniemulsión o partículas de polímeros en el látex (i: estireno, polímero preformado, poliestireno) [Eq. 2.1 y 2.4] (dm ³)
v _{Stokes}	Velocidad límite de la ley de Stokes [3.1] (m/s)
V _{total}	Volumen total de fase orgánica y fase acuosa dentro del reactor de polimerización [Eq. 2.1 y 2.4] (dm ³)
x	Conversión gravimétrica de estireno [Eq. 2.3] (%)
X _{Mh}	Parámetro de interacción entre el monómero y el coestabilizante [Eq. 1.2] (adimensional)

Símbolos griegos

γ	Tensión superficial (mN/m)
η	Viscosidad de la fase acuosa continua [Eq. 3.1] (N.s/m ²)
μ_M	Potencial químico del monómero [Eq. 1.1] (J/mol)
ρ_d	Densidad de las gotas de monómero [Eq. 3.1] (kg/m ³)
ρ_f	Densidad de la fase acuosa continua [Eq. 3.1] (kg/m ³)
σ	Tensión interfacial entre la gota de monómero y el agua (N/m)
Φ_M	Fracción en volumen de monómero [Eq. 1.2] (adimensional)
Φ_h	Fracción en volumen de coestabilizante [Eq. 1.2] (adimensional)

Referencias

- Aerdt A. Microestructure of Styrene Methyl Methacrylate Copolymers Grafted onto Polybutadiene Seeds. Ph.D. Thesis. Technische Univ. Eindhoven (Netherlands), 1993.
- Alduncin, J. A., Forcada, J., Asua, J. M. "Miniemulsion polymerization using oil-soluble initiators", *Macromolecules*, 27, 2256-2261 (1994a).
- Alduncin, J. A., Asua, J. M. "Molecular-weight distributions in the miniemulsion polymerization of styrene initiated by oil-soluble initiators", *Polymer*, 35, 3758-3765 (1994b).
- Alduncin, J. A., Forcada, J., Barandiaran, J. M., Asua, J. M. "On the Main locus of Radical Formation in Emulsion Polymerization Initiated by Oil-Soluble Initiators." *Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, 29, 1265-1270 (1991).
- Ando, K., Kawaguchi, H. "High-performance fluorescent particles prepared via miniemulsion polymerization", *J. Colloid Interface Sci.*, 285, 619-626 (2005).
- Antonietti, M., Landfester, K. "Polyreactions in miniemulsions", *Prog. Polym. Sci.*, 27, 689-757 (2002).
- Asua J. "Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42, 1025-1041 (2004).
- Asua, J.M. "Miniemulsion Polymerization", *Prog. Pol. Sci.*, 27, 1283-1346 (2002).
- Autran, C., de la Cal, J. C., Asua, J. M. "(Mini)emulsion Polymerization Kinetics Using Oil-Soluble Initiators." *Macromolecules*, 40, 6233-6238 (2007).

- Bechthold, N., Tiarks, F., Willert, M., Landfester, K., Antinietti, M. "Miniemulsion polymerization: Applications and new materials", *Macromol. Symp.* 202, 51-60 (2000).
- Blythe, P. J., Morrison, B. R., Mathauer, K. A., Sudol, E. D., El-Asser, M. S. "Enhanced Droplet Nucleation in Styrene Miniemulsion Polymerization.1. Effect of Polymer Type in Sodium Lauryl Sulfate/Cetyl Alcohol Miniemulsions", *Macromolecules*, 32, 6944-6951 (1999a).
- Blythe, P. J., Klein, A., Sudol, E. D., El-Asser, M. S. "Enhanced Droplet Nucleation in Styrene Miniemulsion Polymerization. 2. Polymerization Kinetics of Homogenized Emulsions Containing Predissolved Polystyrene", *Macromolecules*, 32, 6952-6957 (1999b).
- Blythe, P. J., Klein, A., Philips, J. A., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. "Miniemulsion Polymerization of Styrene Using the Oil-Soluble Initiator AMBN." *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, 37, 4449-4457 (1999c).
- Blythe, P. J., Morrison, B. R., Mathauer, K. A., Sudol, E. D., El-Asser, M. S. "Polymerization of Miniemulsions Containing Predissolved Polystyrene and Using Hexadecane as Costabilizer", *Langmuir* 16, 898-904 (2000).
- Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., *Polymer Handbook Ch. II.* John Wiley & Sons, New York (1999).
- Brydon, A., Burnett, G. M., Cameron, G. G. "Free-radical rafting of monomers to polydienes - 1. Effect of reaction conditions on grafting of styrene to polybutadiene", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 11, 3255-3269 (1973).
- Cai, G. D., Yang, H. Y., Zhu, L. D., Liu, H., Wu, G. F., Zhang, M. Y., Zhou, C., Gao, G. H., Zhang, H. X. "Toughening polystyrene by core-shell grafting copolymer polybutadiene-

- graft-polystyrene with potassium persulfate as initiator”, *J. Ind. Eng. Chem.*, 19, 823-828 (2013).
- Canetta, E., Marchal, J., Lei, C-H., Deplace, F., König, A. M., Creton, C., Ouzineb, K., Keddie, J. L. “A Comparison of Tackified, Miniemulsion Core-Shell Acrylic Latex Films with Corresponding Particle-Blend Films: Structure-Property Relationships”, *Langmuir* 25, 11021-11031 (2009).
- Casis, N., Estenoz, D. A., Gugliotta, L. M., Oliva, H. M., Meira, G. R. “Heterogeneous Bulk Polymerization of Styrene in the Presence of Polybutadiene: Calculation of the macromolecular structure”, *J. Appl. Polym. Sci.* 99, 3023-3039 (2006).
- Cavanaugh, T., Buttle, K., Turner, J., Nauman, B. The study of various styrene-butadiene copolymers as compatibilisers in bulk blends of polystyrene/polybutadiene, *Polymer* 39, 4191-4197 (1998).
- Chern, C. S., Chang, H.-T. “Particle nucleation and growth mechanisms in miniemulsion polymerization of styrene”, *Polym. Int.*, 51, 1428-1438 (2002).
- Chern, C. S., Chen, T. J. “Miniemulsion polymerization of styrene using alkyl methacrylates as the reactive cosurfactant”, *Coll. Polym. Sci.*, 275, 546-554 (1997a).
- Chern, C. S., Chen, T. J. “Miniemulsion polymerization of styrene stabilized by nonionic surfactant and reactive cosurfactant”, *Coll. Polym. Sci.*, 275, 1060-1067 (1997b).
- Chern, C. S., Liou, Y. C. *Polymer*, “Kinetics of styrene miniemulsion polymerization stabilized by nonionic surfactant/alkyl methacrylate”, 40, 3763-3772 (1999a).
- Chern, C. S., Liou, Y.-C. “Miniemulsion polymerization of styrene in the presence of a water-insoluble blue dye”, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, 37, 2537-2550 (1999b).

- Chern, C. S., Liou, Y-C. "Styrene Miniemulsion Polymerization Initiated by 2,2'-Azobisisobutyronitrile." *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, 37, 2537-2550 (1999c).
- Choi, Y. T., El-Aasser, M. S., Sudol, E. D., Vanderhoff, J. W. "Polymerization of Styrene Miniemulsions", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 23, 2973-2987 (1985).
- 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, 146-157 (2010).
- Colmán, M. M. E., Muniz Moreira, R. P., Amaral, M., Araújo, P. H. H., Sayer, C. "Incorporation of PMMA and PS in Styrene and Methyl Methacrylate Miniemulsion Homopolymerization." *Macromolecular Symposia*, 299/300, 41-47 (2011).
- Costa, C., Timmermann, S. A. S., Pinto, J. C., Araujo, H. H., Sayer, C. "Compartmentalization Effects on Miniemulsion Polymerization with Oil-Soluble Initiator", *Macromol. React. Eng.*, 7, 221-231 (2013).
- Dai, R., Gao, G., Zhanga, H. "Different deformation mechanisms of two modified - polystyrene bimodal systems", *Polym. Int.*, 59, 738-742 (2010).
- 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.", *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 24, 861-874 (1986).
- Dow 2000. "Dowfax anionic surfactants for high-performance products". http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_007e/0901b8038007ed62.pdf?filepath=surfactants/pdfs/noreg//119-01180.pdf&fromPage=GetDoc

- El-Aasser, M. S., Miller, C. M. "Preparation of latexes using miniemulsions", en Asua, J.M. (Ed), Polymeric Dispersions. Principles and Applications. Dordrecht: Kluwer 1997.
- Erdem, B., Sudol, E. D., Dimonie, V., 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", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 38, 4419-4430 (2000a).
- Erdem, B., Sudol, E. D., Dimonie, V., El-Aasser, M. S. "Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. II. Preparation and characterization of styrene miniemulsion droplets containing TiO₂ particles", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 38, 4431-4440 (2000b).
- Erdem, B., Sudol, E. D., Dimonie, V., El-Aasser, M. S. "Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. III. Characterization of encapsulation", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 38, 4441-4450 (2000c).
- Estenoz, D.A., Valdez, E., Oliva, H. M., Meira, G. R. "Bulk polymerization of styrene in presence of polybutadiene: Calculation of molecular macrostructure", J. Appl. Polym. Sci., 59, 861–885 (1996).
- Estenoz, D. A., Meira, G. R., Gomez, N., Oliva, H. M. "Mathematical Model of a Continuous Industrial High-Impact Polystyrene Process", AIChE J., 44, 427–437, (1998).
- Estenoz, D.A., Gonzalez, I. M., Oliva, H. M., Meira, G. R. "Polymerization of styrene in the presence of polybutadiene determination of the molecular structure", J. Appl. Polym. Sci., 74, 1950–1961 (1999).
- European Union Risk Assessment Report, Styrene, 2008
https://echa.europa.eu/documents/10162/13630/trd_rar_uk_styrene_en.rtf

- Fahrbach, G., Gerberding, K., Seiler, E., Stein, D. "Branched block copolymers and their manufacture", Patente U.S. 4167545 (1975).
- Fischer, M., Hellmann, G. P. "On the evolution of phase patterns during the high-impact-modified polystyrene process", *Macromolecules*, 29, 2498-2509 (1996).
- Fitch, R. M., Tsai, C. M., "Polymer Colloids" Ed. Fitch, R. M., Plenum Press (1971).
- Fitch, R. M. "Homogeneous Nucleation of Polymer Colloids", *Br. Polym. J.* 5, 467 (1973).
- Fitch, R. M., Shih, L. B. "Emulsion polymerization. Kinetics of radical capture by particles", *Prog. Coll. Polym.* 56, 1-11 (1975)
- Flores-Tlacuahuac, A., Biegler, L. T., Saldivar-Guerra, E. "Optimal grade transitions in the high-impact polystyrene polymerization process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 6175–6189 (2006).
- Fontenot, K., Schork, F. J. "Sensitivities of droplet size and stability in monomeric emulsions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 373-385 (1993).
- Gao, G., Zhou, C., Yang, H., Zhang, H. "Deformation mechanism of polystyrene toughened with sub-micrometer monodisperse rubber particles", *Polym. Int.*, 55, 1215-1221 (2006).
- Gao, G., Zhou, C., Yang, H., Zhang, H. "Influence of Core–Shell Rubber Particles Synthesized with Different Initiation Systems on the Impact Toughness of Modified Polystyrene", *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 738-744 (2007).
- 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", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 47, 4871-4885 (2009).

- Goikoetxea, M., Beristain, I., Minari, R. J., Paulis, M., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Continuous miniemulsification for the industrialization of miniemulsion polymerization", Chem. Eng. J., 170, 114-119 (2011).
- González, I. M., Meira, G. R., Oliva, H. M. "Synthesis of Polystyrene with Mixtures of Mono- and Bifunctional Initiators." J. Appl. Polym. Sci., 59, 1015-1026 (1996).
- Gooch, J. W., Dong, H., Schork, F. J. "Waterborne oil-modified polyurethane coatings via hybrid miniemulsion polymerization", J. Appl. Polym. Sci., 76, 105-114 (2000).
- Grassi, V. G., Forte, M. M. C., Dal Pizzol, M. F. "Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto", Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11, 158-168 (2001).
- Gugliotta, L. M.; Clementi, L. A.; Vega, J. R. "Particle size distribution. Main definitions and measurement techniques", en Gugliotta, L. M.; Vega, J. R. (Ed), Particle size distribution. Main definitions and measurement techniques. 2010.
- Harkins, W. D., A general theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization. J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 1428 (1947).
- Higuchi, W. I., Misra, J. J. Pharmaceutical Sci. "Physical degradation of emulsions via the molecular diffusion route and the possible prevention thereof", 51, 459-466 (1962).
- Hoffmann, D., Landfester, K., Antonietti, M. "Encapsulation of magnetite in polymer particles via the miniemulsion polymerization process.", Magneto-hydrodynamics, 37, 217-221 (2001).
- Horcas, I., Fernandez, R., Gomez-Rodriguez, J. M., Colchero, J., Gomez-Herrero, J., Baro, A.M. "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology", Rev. Sci. Instrum, 78, 013705 (2007).

- Huang, N. J., Sundberg, D. C. "Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. III. Grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto cis-polybutadiene using benzoyl peroxide initiator in solution polymerization", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 33, 2571–2586 (1995).

- 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", *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 2029-2039 (1998).

- Ilundain, P., Da Cunha, L., Salazar, R., Alvarez, D., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Postpolymerization of vinyl acetate-containing latexes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 923-928 (2002a).

- Ilundain, P., Alvarez, D., Da Cunha, L., Salazar, R., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Knowledge-based choice of the initiator type for monomer removal by postpolymerization", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 40, 4245–4249 (2002b).

- Ilundain, P., Alvarez, D., Da Cunha, L., Salazar, R., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Modification of the Microstructure of Emulsion Polymers", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 41, 3744–3749 (2003).

- 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", *Coll. Polym. Sci.*, en prensa (2014).

- Jeong, P., Dimonie, V. L., Daniels, E. S., El-Aasser, M. S. "Hybrid Composite Latexes", *ACS Symposium Series*, 801, 357-373 (2002).

- 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", *J. App. Polim. Sci.*, 89, 451-464 (2003).
- Jia, G., Cai, N., Xu, Y., Liu, C., Tan, X. "Miniemulsion polymerization of styrene with liquid polybutadiene as the sole costabilizer", *European Polymer Journal*, 43, 4453-4459 (2007).
- Kambour, R. P. "Review of crazing and fracture in thermoplastics." *J Polym. Sci., Part D, Macromol. Rev.*, 7, 1-154 (1973).
- Katzer, J., Pauer, W., Moritz, H-U., Wulkow, M. "Thermal Polymerization of Styrene, Part 2 - (Mini)emulsion Polymerization", *Macromol. React. Eng.* 6, 225–238 (2012).
- Keskkula, H., Paul, D. R., McCreedy, K. M., Henton, D. E. "Methyl methacrylate grafted rubbers as impact modifiers for styrenic polymers", *Polymer*, 28, 2063-2069 (1987).
- Kitchen, A. G., Szalla, F. J. "Resinous Branched Block Copolymers", *Patente U.S.* 3639517 (1969).
- Kitzmiller, E.L., Miller, C.M., Sudol, E.D., El-Aasser M.S. "Miniemulsion polymerization: An approach to control copolymer composition", *Macromol. Symp.*, 92, 157-168 (1995).
- Kolthoff, I. M., Miller, I. K. "The Chemistry of Persulfate. I. Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3055–3059 (1951).
- Koppel, D.E. "Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The method of cumulants", *J. Chem. Phys.*, 57, 4814-4820 (1972).
- Kramer, E. J. "Craze fibril formation and breakdown", *Polym. Eng. Sci.*, 24, 761-769 (1983).

- Landfester, K. "Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 4488 – 4507 (2009)
- Landfester, K., Bechthold, N., Tiarks, F., Antonietti, M. "Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions", *Macromolecules*, 32, 5222–5228 (1999).
- Landfester, K., Einsenblatter, J. "Preparation of polymerizable miniemulsions by ultrasonication", *Rothe, R. JCT Res.*, 1, 65-68 (2004).
- Landfester, K., Ramirez, L. "Encapsulated magnetite particles for biomedical application", *J. Phys. Condens. Matt.*, 15, 1345–1362 (2003).
- Leal, G. P., Asua, J. M. "Evolution of the morphology of HIPS particles", *Polymer*, 50, 68-76 (2009).
- Leiza, J. R., Sudol E. D., El-Asser, M. S. "Preparation of high solids content poly(n-butyl acrylate) latexes through miniemulsion polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 1797-1809 (1997).
- Li, M., Daniels, E. S., Dimonie, V., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. "Preparation of polyurethane/acrylic hybrid nanoparticles via a miniemulsion polymerization process", *Macromolecules*, 38, 4183-4192 (2005).
- Lim, M. S., Chen, H. "Miniemulsion polymerization of styrene with a block copolymer surfactant", *J. Polim. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 38, 1818-1827 (2000).
- Lichti, G., Gilbert, R. G., Napper, D. H. "The mechanism of latex particle formation and growth in the emulsion polymerisation of styrene using the surfactant sodium dodecyl sulphate", *J. Polym. Sci.: Polym. Chem* 21, 269 (1983).

- 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., Simal, F., Asua, J. M. "Miniemulsification of Monomer-Resin Hybrid Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 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, 3878-3888 (2011).

- Luciani, C. V., Estenoz, D. A., Meira, G. R.; Oliva, H. M. "Reduction of transients between steady states in the continuous production of high-impact polystyrene", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8354–8367 (2005).

- Luo, Y., Schork, F. J. "Emulsion and Miniemulsion Polymerizations with an Oil-Soluble Initiator in the Presence and Absence of an Aqueous-Phase Radical Scavenger." *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 40, 3200-3211 (2002).

- Martin, M. F., Viola, J. P.; Wuensch, J. R. "Preparation, Properties and Applications of High-impact Polystyrene" en Scheirs, J.; Priddy, D. (Ed), *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons, Ltd, England, p 247-280, 2003.

- Masa, J. A., López de Arbina, L. Asua, J. M. "Comparison between miniemulsion and conventional emulsion terpolymerization of styrene, 2-ethylhexyl acrylate and methacrylic acid", *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 205-2013 (1993).

- Meira, G. R., Estenoz, D. A., Luciani, C. V. "Continuous Bulk Process for the Production of High-Impact Polystyrene: Recent Developments in Modeling and Control", *Macromol. React. Eng.*, 1, 25-39 (2007).

- Mie, G. "Beitrage zur Optik truber Medien speziell kolloidaler Metallosungen", *Ann. Phys.*, 25, 337-445 (1908).
- 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, 1391-1408 (1995).
- 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", *J. Coll. Int. Sci.*, 162, 11-18 (1994).
- 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", *J. Appl. Polym. Sci.*, 114, 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, 5892-5900 (2009b).
- 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" *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 3944-3952 (2008).
- Moad, G., Solomon, D. H., (Ed). *The chemistry of free radical polymerization*. Elsevier Science Ltd 1995, p. 26-7.
- Moore, J. E, Feast, A. A. J. "Process for reducing the residual styrene level of a polystyrene latex", patente EP 0003957B1 (1982).
- Napper, D. H. "Colloid Stability", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 9, 467-477 (1970).

- Peng, F. M. "Polybutadiene grafting and Crosslinking in High-Impact Polystyrene Bulk Thermal Process". *J. Appl. Polym. Sci.* 40, 1289-1302 (1990).
- Pereda, M., Aranguren, M. I., Marcovich, N. E. "Caseinate films modified with tung oil", *Food Hydrocolloids*, 24, 800-808 (2010).
- Priest, W. J. "Particle Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate", *J. Phys. Chem*, 56, 1077-1083 (1952).
- Ramirez, L.P., Landfester, K. "Magnetic polystyrene nanoparticles with a high magnetite content obtained by miniemulsion processes", *Macromol. Chem. Phys.*, 204, 22-31 (2003).
- Raveilleau Bonamigo, P. "Incorporação de polibutadieno durante a polimerização do poliestireno em miniemulsão". Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2011.
- Reimers, J.L., Skelland, A.H.P., Schork, F.J. "Monomer droplet stability in emulsion-polymerized latexes", *Polym. React. Eng.*, 3, 235-260 (1995).
- Reimers, J. L., Shork, F. J. "Predominant Droplet Nucleation in Emulsion Polymerization." *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 251-262 (1996).
- Rodríguez, R., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Particle Nucleation in High Solids Miniemulsion Polymerization." *Macromolecules*, 40, 5735-5742 (2007).
- Salazar, A., Gugliotta, L. M., Vega, J. R., Meira, G. R. "Molecular weight control in a starved emulsion polymerization of styrene." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3582-3591 (1998).
- Salazar, R., Alvarez, D., Ilundain, P., Da Cunha, L., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Post-polymerization vs devolatilization for monomer removal in latexes", *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, 124, 116–120 (2004a).

- Salazar, R., Alvarez, D., Ilundain, P., Da Cunha, L., Barandiaran, M. J., Asua, J. M. "Towards the production of green/odorless latexes", *React. Func. Polym.*, 58, 159–164 (2004b)
- 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", *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 4042-4050 (2005).
- Saethre, B., Mork, P. C., Ungelstad, J. "Preparation of poly(vinyl chloride) latexes by polymerization of stabilized monomer droplets", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 33, 2951-2959 (1995).
- Schork, F. J., Poehlein, G. W., Wang, S., Reimers, J., Rodrigues, J., Samer, C. "Miniemulsion polymerization", *Coll. Surf. A*, 153, 39-45 (1999).
- Schork, F. J., Luo, Y, Smulders, W., Russum, J. P., Butté, A., Fontenot, K. C. "Miniemulsion Polymerization", *Adv. Polym. Sci.*, 175, 129-275 (2005).
- Silebi, C., Dos Ramos, J. "Separation of submicrometer particles by capillary hydrodynamic fractionation (CHDF)", *J. Coll. Int. Sci.*, 130, 14-24 (1989).
- Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. "Miniemulsion polymerization", en Lovell, P. A., El Aasser, M.S. (Ed), *Emulsion polymerization and emulsion polymers*. Chichester: Wiley, p. 699-722. 1997.
- Tang, P. L., Sudol, E. D., Adams, M. E., Silebi, C. A., El-Aasser, M. S. "Miniemulsion Polymerization", en Daniels, E. S., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. (Ed), *Polymer latexes. Preparation characterization and applications*, ACS symposium series, vol. 492. Washington DC: ACS, p. 72-96. 1992.

- Tiarks, F., Landfester, K., Antonietti, M. "Preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization", *Langmuir*, 17, 908-918 (2001).
- Tsavalas, J. G., Luo, Y., Shork, F. J. "Grafting Mechanisms in Hybrid Miniemulsion Polymerization." *J. Appl. Poly. Sci.*, 87, 1825-1836 (2003a).
- Tsavalas, J. G., Luo, Y., Hudda, L., Schork, F. J. "Limiting Conversion Phenomenon in Hybrid Miniemulsion Polymerization", *Polym. React. Eng.* 11, 277-304 (2003b).
- Tronc, F., Li, M., Lu, J., Winnik, M. A., Kaul, B. L., Graciet, J.-C. "Fluorescent polymer particles by emulsion and miniemulsion polymerization", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 41, 766-778 (2003).
- Ugelstad, J., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W. "Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets", *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 111, 503-513 (1973).
- Unzué, M. J., Asua, J. M. "Semicontinuous Miniemulsion Terpolymerization: Effect of the Operation Conditions", *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 81-90 (1993).
- Verazaluce-Garcia, J. C., Flores-Tlacuahuac, A., Saldivar-Guerra, E. "Steady-state nonlinear bifurcation analysis of a high-impact polystyrene continuous stirred tank reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 1972–1979 (2000).
- Wang, S., Schork, F. J. "Miniemulsion polymerization of vinyl acetate with nonionic surfactant", *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 2157-2164 (1994).
- Wei, R., Luo, Y., Li, Z. "Synthesis of structured nanoparticles of styrene/butadiene block copolymers via RAFT seeded emulsion polymerization", *Polymer*, 51, 3879-3886 (2010).
- Yalkowsky, S. H., Banerjee, S. *Aqueous Solubility. Methods of Estimation for Organic Compounds*, Marcel Dekker Inc., New York (1992).

- Yamaoka, I. "Toughened polymer blends composed of a ductile styrene-butadiene-styrene matrix with brittle methyl methacrylate-styrene particles", *Polymer*, 36, 3359-3368 (1995).
- Yildiz, U., Landfester, K., "Miniemulsion polymerization of styrene in the presence of macromonomeric initiators", *Polymer*, 49, 4930–4934 (2008).