

DESARROLLO DE LÁTEXES ACRÍLICOS VÍA EMULSIÓN CON T_g BAJA, PARA APLICACIÓN EN RECUBRIMIENTOS

B. Farías, J. Olmedo, F. Pérez, C. Hernández, A. Vega, A. Zaragoza

barbarafarias.mancilla@gmail.com, jorge.olmedo.martinez@gmail.com, francisco.perez@cimav.edu.mx,
claudia.hernandez@cimav.edu.mx, alejandro.vega@cimav.edu.mx, armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Miguel de Cervantes No. 120. Complejo Industrial Chihuahua. Chih., México.

Resumen

Los polímeros coloidales son emulsiones en los cuales la fase dispersa contiene un polímero, y la fase continua es por lo general agua. Estos sistemas se obtienen en su mayoría por el proceso denominado polimerización en emulsión. Grandes cantidades de látexes poliméricos son producidos cada año para una amplia variedad de aplicaciones como pinturas, recubrimientos para papel y adhesivos. En el presente desarrollo se lograron látexes acrílicos tipo núcleo-coraza mediante polimerización vía emulsión, para lo cual en primer lugar se preparó una preemulsión y fue goteada durante el proceso de reacción del copolímero. Fue importante la determinación del contenido de sólidos de los látexes elaborados, absorción de humedad, porcentaje de grumos, pH, contenido de insolubles y estabilidad térmica. Se caracterizaron los materiales poliméricos por medio de diferentes técnicas. Para determinar peso molecular promedio se utilizó cromatografía de permeación en gel (GPC). El tamaño de partícula del material se obtuvo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y dispersión de luz dinámica (DLS). A través de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis mecánico dinámico (DMA) se determinó la temperatura de transición vítrea y finalmente la viscosidad de los polímeros por reometría rotacional.

Palabras clave: polímeros, polimerización en emulsión, látexes acrílicos.

Introducción

El producto de la polimerización en emulsión se conoce como látex (sintético). Mediante la introducción de dos o más monómeros diferentes, vía multipolimerización, es posible la síntesis de una amplia variedad de látexes poliméricos compuestos. La importancia industrial de esta técnica estriba en las altas velocidades de polimerización, con la simultánea producción de altos pesos moleculares, y excelente transferencia de calor en reactores voluminosos. Pinturas, recubrimientos para papel, y adhesivos son sólo algunas de las aplicaciones directas del látex. El mecanismo de

polimerización en emulsión es un proceso que es altamente dependiente de la naturaleza del monómero utilizado, e involucra el uso de surfactantes, protectores de coloide, y compuestos hidrosolubles generadores de radicales libres (iniciadores). Las bases mecánicas de este proceso han sido establecidas desde mediados del siglo pasado por Harkins [1]. Mediante este proceso se obtienen partículas con propiedades especialmente diseñadas, incluyendo composición, tamaño, morfología, y peso molecular. Las partículas de látexes compuestos pueden ser obtenidas con una amplia variedad de

estructuras, la mayoría de ellas referidas como partículas “núcleo–coraza” (core–shell, en inglés). Comúnmente en los látexes compuestos, se incluyen dos o más fases poliméricas incompatibles, seleccionadas para mejorar alguna propiedad específica [2]. Por ejemplo, los compuestos con polímeros en el núcleo y en la coraza con diferencias en la temperatura de transición vítrea pueden ser utilizados para modificar las propiedades de formación de película en pinturas base látex [3]. Los polímeros juegan un papel importante dentro de las necesidades del consumo humano en la actualidad. Es por esto, que la ciencia durante muchos años ha trabajado en la modificación de propiedades físicas y químicas de estos compuestos, con el fin de producir materiales diversos según la aplicación que requieran [4].

Experimental

Reactivos.

Los reactivos utilizados fueron adquiridos a CYTEC, Rhodia, Dow Corning, Resinas y Materiales S.A. de C.V. y se utilizaron como se recibieron.

Pre–emulsión.

En un vaso de precipitado se vertieron agua y surfactantes, disolviéndose con agitación mecánica por 10 min a una velocidad alta, posteriormente se adicionaron los monómeros con un tiempo de agitación de 5 min por cada monómero a velocidad alta.

Polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión se llevó a cabo en un reactor (3 L) equipado con embudo de adición, refrigerante,

termómetro y bureta, como se muestra en la Figura 1, se colocó semilla en agua a una temperatura de 80 °C. En el embudo de adición se colocó la pre–emulsión de la segunda coraza y se adicionó al reactor. El iniciador se adicionó en solución cada 2 h. Antes del inicio de la tercera etapa, la temperatura del reactor se disminuyó hasta alcanzar una temperatura de 45 °C, este cambio se inició 20 min antes de finalizar la etapa de postpolimerización de la segunda etapa. Una vez estabilizada la temperatura, la tercera etapa se adicionó en 30 min y 50 min de postpolimerización. Por último, se agregaron las cargas de los finalizadores, con un tiempo de polimerización de 10 min. La temperatura a la cual se adicionaron los finalizadores fue a 45 °C. Al finalizar el tiempo de polimerización, el reactor se enfrió hasta alcanzar una temperatura de 28 °C en 10 min, se agregó un controlador de pH hasta obtener un valor en el intervalo de 6.5 a 7.5. Posteriormente se le adicionó bactericida con agitación mecánica por 30 min y por último, se virtió antiespumante al reactor. La emulsión se filtró y se almacenó en un contenedor (4 L) a temperatura ambiente.



Figura 1. Sistema de polimerización

Caracterización

Primero se realizó una caracterización física de los materiales obtenidos, la cual consistió en determinación de % de sólidos, viscosidad puntual, estabilidad térmica, apariencia física, % de grumos, absorción de humedad, % de insolubles y pH.

La T_g de los materiales poliméricos se obtuvo en un calorímetro de barrido diferencial TA Instruments (DSC, Differential Scanning Calorimeter) Los análisis se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, pesando de 5 a 9 mg de muestra en portamuestras de aluminio. El método fue el siguiente:

Equilibrar a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rampa $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para determinar la distribución de tamaño de partícula de los látexes se utilizó análisis por dispersión dinámica de luz (DLS) se realizan en un equipo Zetasizer Nano Malvern Instruments Ltda. El equipo utiliza un láser He-Ne de 4 mW, operando a una longitud de onda de 633 nm. Los látexes se disolvieron con una concentración de 1 mg/mL. La temperatura del análisis se realiza a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El equipo empleado para FT-IR fue un espectrómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX FTIR System. Los espectros se obtuvieron por reflectancia con ayuda de un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) marca Smiths modelo Durasampl IR II con ventana de diamante de un paso. Sólo se detallan las absorciones más características en cm^{-1} .

Las mediciones de viscosidad se llevaron a cabo en un reómetro Anton Paar Physica MCR 501, utilizando una geometría de cilindros concéntricos. La temperatura a la cual se realizaron las mediciones fue de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, la

velocidad de calentamiento fue de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La microscopia electrónica de barrido de alta resolución se llevó a cabo en JEOL modelo 7401f (25 KV). Las muestras se depositaron en rejillas de cobre (200 mesh) en membrana continua.

Para el análisis mecánico dinámico se utilizó a cabo en un TA Instruments modelo RSA III con una frecuencia de deformación de 1 Hz. Se realizó un barrido de deformación a cada muestra a una temperatura de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la geometría de tensión axial. El intervalo de deformación aplicada fue desde 0.001 % hasta 1 %. El valor seleccionado para todas las muestras se encuentra dentro del rango viscoelástico lineal y fue de 0.05 %.

Para la obtención de pesos moleculares de los polímeros, copolímeros en bloque y copolímeros al azar, se utilizó la técnica de cromatografía de permeación en gel, la cual proporciona una buena separación de las moléculas en función de su radio hidrodinámico, sin embargo para determinar el peso molecular de una muestra desconocida, este método requiere de la calibración de las columnas de separación con muestras estándar de pesos moleculares conocidos [5].

Resultados y discusiones

El diseño de la formulación se desarrolló de acuerdo a los objetivos establecidos, los cuáles requerían un látex con un contenido de sólidos del orden de 55 %, temperatura vítrea de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, surfactantes biodegradables y absorción de humedad del orden del 10 %.

El contenido de sólidos se cumplió desde el inicio del diseño de formulaciones y se verificó por dos métodos gravimétricos, presentando una diferencia del orden de 0.5 %. El porcentaje de sólidos obtenidos por horno de secado siempre presento un

menor porcentaje que el valor calculado por el analizador de humedad, debido a este error las formulaciones se establecieron con un porcentaje de sólidos del orden de 55.6 %.

La sustitución de surfactantes convencionales por surfactantes biodegradables se llevó a cabo partir de la formulación T21. Es por esta razón que se presentan en algunos casos los resultados obtenidos con surfactantes biodegradables en la formulación.

Un factor importante que interviene en las formulaciones es el agua debido a los electrolitos presentes y al pH.

El diseño de las formulaciones a partir de la T21 presenta la incorporación de un buffer y una base fuerte, con el objetivo de controlar el pH de la polimerización y un mecanismo de polimerización aniónico, respectivamente. Cabe mencionar que algunas formulaciones coagularon por la modificación de la concentración del buffer y la base fuerte, debido a que son donadoras de electrolitos (generando una concentración), por ésta algunas formulaciones no se presentan de acuerdo a la numeración.

Se estableció un error de 2.5 % en las formulaciones debido a la concentración de electrolitos.

Cabe señalar, que se realizaron formulaciones con este margen de error durante el pesado de las sustancias para las formulaciones presentando estabilidad en todo momento.

El diseño de la formulación se fue realizando paulatinamente; las formulaciones de la T21 a la T24 fueron diseñadas con dos diferentes tipos de surfactantes biodegradables.

Las formulaciones de T25 a T33 se diseñaron con una T_g del orden de -32 °C, sustituyendo totalmente los surfactantes convencionales y en algunos casos se modificó la segunda etapa y tercera etapa. Sin embargo, se realizó modificación a la composición de los surfactantes biodegradables debido a la concentración de electrolitos, aumentando la composición del surfactante no iónico.

En la Tabla 1 se presentan algunos parámetros físicos obtenidos de los látexes, en todos los casos las formulaciones sintetizadas se encuentran dentro de los parámetros establecidos.

Tabla 1. Características físicas de la síntesis núcleo-coraza.

Formulación	% Sólidos	Viscosidad Cps	Resilencio %	Grumos %
T23	54.6/54.3	73	92.5	0.010
T24	54.7/55.1	79	92	0.012
T25	54.4/54.9	84	92.7	0.011
T27	54.3/55.1	82	92	0.015
T28	54.8/55.3	89	92.5	0.016
T29	54.5/55.2	87	92.7	0.014
T39	54.8/55.3	85	92	0.016
T40A	54.8/55.3	80	92.3	0.014
T40B	54.7/55.2	83	93	0.012
T40C	54.7/55.2	84	92.7	0.015

El porcentaje de insolubles se llevó a cabo por el método soxhlet, presentando valores del orden de 97–98 % de insolubles en acetona. El residuo de acetona obtenido de cada extracción fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo con el objetivo de observar las sustancias arrastradas por este solvente (Figura 2), pero no presentó algún componente específico de la formulación.

La T_g de acuerdo al objetivo particular se estableció en $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Para alcanzar este objetivo se estableció un modelo cuantitativo de la partícula a obtener con su T_g correspondiente a cada etapa. En base a este modelo se llegó a la conclusión de que la modificación primordial es en la segunda etapa. En la etapa intermedia se incorporaron nuevos monómeros en la formulación que podían ayudar a bajar T_g y mejorar las propiedades fisicoquímicas del material. La determinación de la T_g se llevó a cabo

por DMA y DSC (Figura 3). En la Tabla 2 se observa la comparación de la T_g por estas dos técnicas, presentando una diferencia en promedio de $3\text{ }^\circ\text{C}$; debido a esta diferencia se decidió disminuir la T_g a $-34\text{ }^\circ\text{C}$ empleando calorimetría diferencial de barrido, de esta forma el resultado obtenido por DMA estará dentro del objetivo planteado. La T_g observada en las formulaciones T40A, T40B y T40C por DMA presenta un valor en promedio de $-32\text{ }^\circ\text{C}$ y por la técnica DSC se observa un valor de $-34\text{ }^\circ\text{C}$.

El tamaño del núcleo-coraza se obtuvo cuantitativamente por dispersión de luz dinámica y microscopía electrónica de barrido (T40A, T40B y T40C). Las formulaciones T40 presentan un tamaño en general de 600 nm por microscopía electrónica de barrido (Figura 4) y por DLS un tamaño de partícula en promedio de 460 nm y un pico máximo a 560 nm.

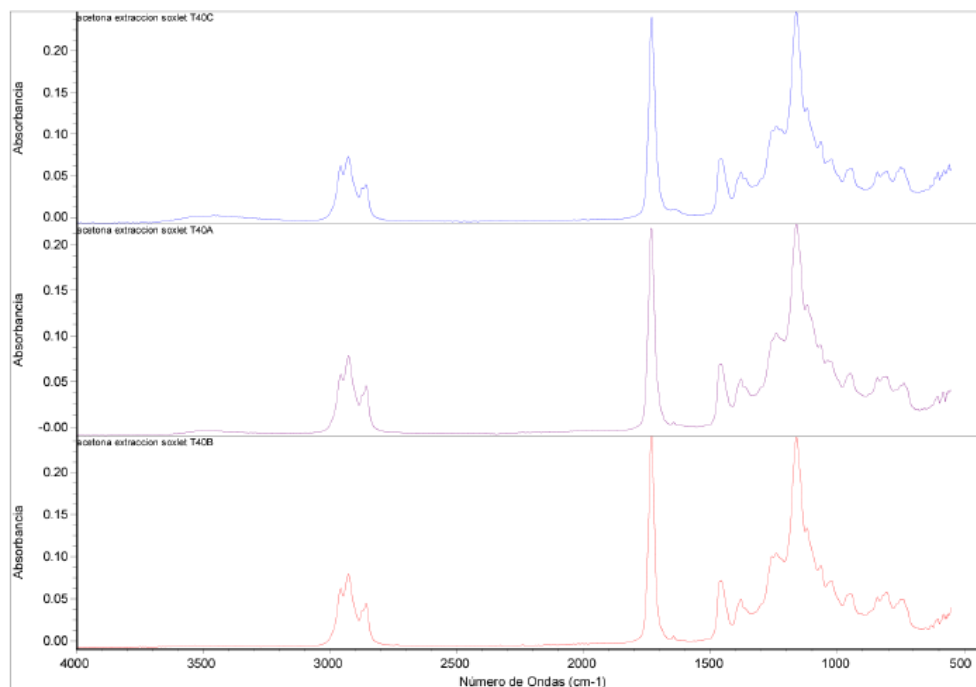


Figura 2. Espectro infrarrojo de acetona de la extracción soxhlet.

Tabla 2. Comparación de Tg mediante DSC y

Formulación	Tg (°C)	
	DMA	DCS
T0	-26.7	-27.5
T25	-33.2	-32
T28	-31.5	-31
T29	-29.3	-28
T32	-31.6	-34
T33	-31.4	-34
T40A	-32	-32
T40B	-33	-35
T40C	-31.4	-31.5

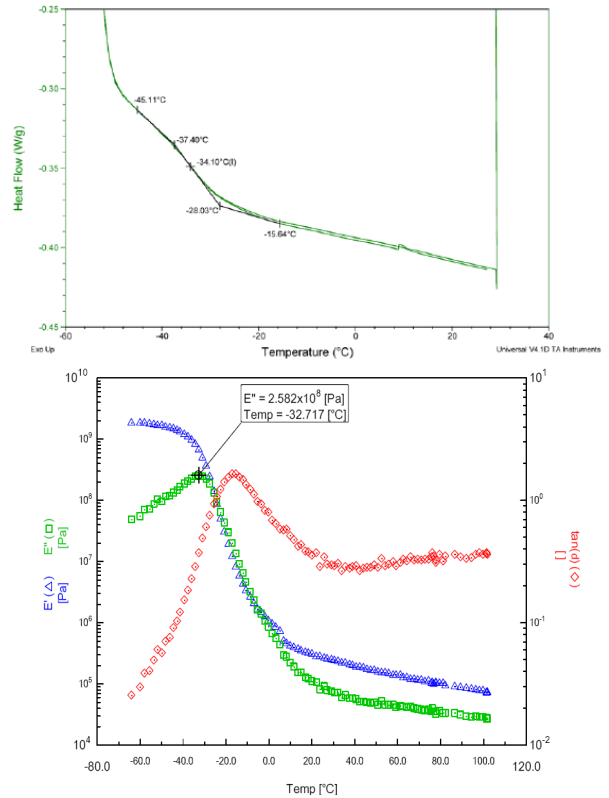


Figura 3. Calorimetría Diferencial de barrido (DSC) de la formulación T39 y análisis mecánico dinámico (DMA) de la formulación T40B.

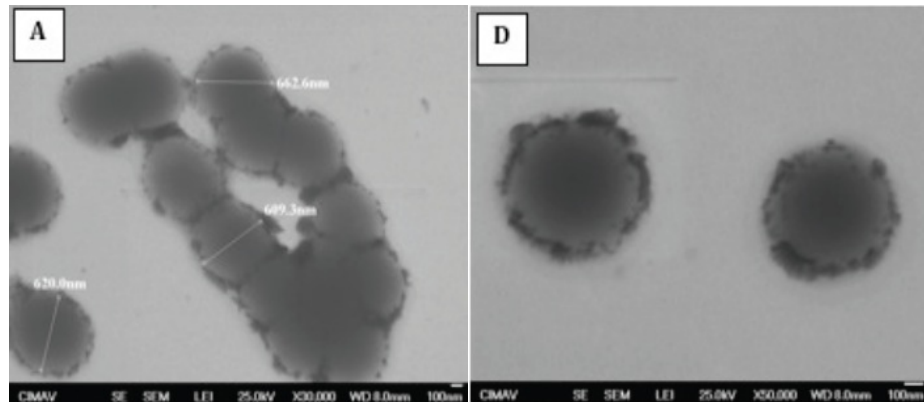


Figura 4. Microscopia Electrónica de Barrido del látex T40 A. A) Diámetro de la partícula. D) Estructura núcleo-coraza de la partícula.

La determinación de la viscosidad con un barrido de temperatura se observan de la Figura 5, realizadas a cada una de las muestras T40A, T40B y T40C.

El peso molecular se determinó por cromatografía de permeación en gel (GPC) empleando como solvente THF. En la Figura 32 se observa el cromatograma de la formulación T25B,

obteniéndose un peso molecular en número de 58,000 g/mol y un peso molecular en peso de 1,500,000 g/mol. En general, se obtuvieron peso

moleculares en número del orden de 100,000 g/mol y peso moleculares en peso del orden 1,000,000 g/mol.

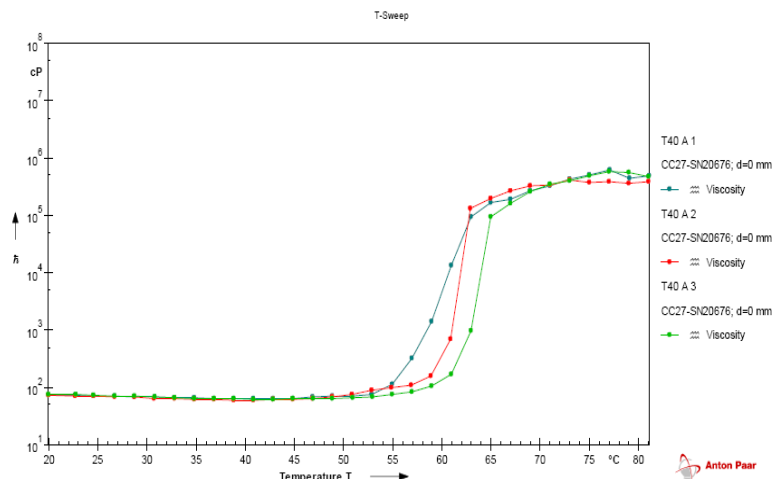


Figura 5. Comportamiento de la viscosidad con respecto a la temperatura de la formulación T40A.

Conclusiones

La síntesis de látexes de tipo núcleo-coraza se llevó a cabo empleando la metodología de la empresa, con un contenido de sólidos en un intervalo de 54 a 5

%. La sustitución de surfactantes convencionales por biodegradables se llevó a cabo en un proceso de modificación progresivo, observando su estabilidad térmica en todos sus casos hasta la obtención de una formulación con una sustitución al 100 %. El objetivo de la temperatura vítrea se logró modificando la segunda etapa, adicionando un plastificante y monómeros de tipo metacrilato, con esto se obtuvo una T_g del orden de los -30 °C. En base a los logros obtenidos, se cumplieron las metas establecidas en cuanto a la incorporación de surfactantes biodegradables, alcanzar la temperatura de transición vítrea propuesta y el contenido de sólidos. El objetivo

particular de la absorción de humedad se cumplió parcialmente con un valor aproximado de 13.8 % en las formulaciones T40.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, a M.C. Luis de la Torre Sáenz, M.C. Daniel Lardizábal Gutiérrez, Ing. Wilber Antúnez, M.C. Erika Ivonne López Martínez, Ing. Mónica Elvira Mendoza Duarte, Dr. Sergio Gabriel Flores Gallardo.

Referencias

- [1] Harkins, William D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. J. Am. Chemical Society, 69 (1947) 1428.
- [2] Sundberg D.C., Durant Y.G. Latex particle morphology, fundamental aspects: a review. Polym. React. Eng. 11 (2003) 379.

[3] Lee S-R., Seul S-D. A Study on the synthesis of acrylic composite particles and investigation of their characterization. Korean J. Chem. Eng., 19 (2002) 318.

[4] Chern, C.S. 2006. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. Progress in Polymer Science, 31 (2006) 443.

[5]Skoog D.; Holler F.; Crouch S., 2008. Principios de análisis instrumental. 6ª edición. Ed. Cengage Learning Editores. México D.F., pág. 870–871, 955.