

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
AGROINDUSTRIA**

**DESARROLLO DE UNA EMULSIÓN POLIMÉRICA VINIL-ACRÍLICA  
CON CARACTERÍSTICAS HIDROFÓBICAS**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA  
QUÍMICA**

**JESSICA MISHELLE SANTIANA AVILA**

**DIRECTOR: ANTONIO DÍAZ BARRIOS, Ph.D.**

**CO-DIRECTOR: M.Sc. FRANCISCO JAVIER QUIROZ CHÁVEZ**

**Quito, mayo 2017**

© Escuela Politécnica Nacional (2017)  
Reservados todos los derechos de reproducción

## **DECLARACIÓN**

Yo, Jessica Mishelle Santiana Avila, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

---

Jessica Mishelle Santiana Avila

## CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por la Srta. Jessica Mishelle Santiana Avila, bajo nuestra supervisión.

---

Antonio Díaz Barrios, Ph.D.  
**DIRECTOR DEL PROYECTO**

---

Ing. Francisco Javier Quiroz Chavéz, MSc.  
**CO-DIRECTOR DEL PROYECTO**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al concluir esta etapa de mi vida, en primer lugar, quiero agradecer a Dios por ser mi guía y por cada una de las bendiciones con las que favoreció mi camino.

A mi padre, por ser mi ejemplo de perseverancia, alegría, valor y motivación constante, porque sin él nada de esto lo tendría valor. A mi madre, por ser un modelo de mujer, de lucha, de perseverancia. Porque ella cada día me demuestra el gran valor que tiene la vida, las ganas de seguir adelante y alcanzar un objetivo. Agradezco a mis padres especialmente por el gran amor que siempre me han mostrado y han hecho que me convierta en la gran mujer que soy ahora.

A mi hermana, por ser mi apoyo constante y darme siempre su cariño. Por ser la persona que me ha dibujado una sonrisa en rostro cada vez que lo necesito.

A mis tías y primos por ser las personas que siempre avivaron mi superación y perseverancia a lo largo de mi vida estudiantil y entregarme su cariño infinito.

A Jefferson, Leandro y Antony por ser un equipo de trabajo, pero más que eso por ser mis amigos en todos los momentos de este periodo de mi vida.

A Mica, Dianita Astrid, Kimmy por ser esas amigas que más que amigas se han convertido en personas incondicionales en todos los momentos de ésta ardua lucha.

Al Centro de Investigación Aplicada a Polímeros (CIAP), de manera especial a M.Sc. Francisco Javier Quiroz Chávez

Al Ph.D. Antonio Díaz Barrios, le agradezco por el tiempo invertido, los conocimientos transferidos, por los consejos y el apoyo a lo largo de esta etapa final de mi carrera.

A todos mis familiares, amigos y conocidos que de una o otra forma contribuyeron en mi crecimiento personal y espiritual. Todos son una parte importante en este gran paso de mi vida y solo me queda decirles gracias por las lecciones de vida que me han dado cada día.

.

*Con mucho cariño para mis padres, Antonio y María Inés*

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

	<b>PÁGINA</b>
<b>RESUMEN</b>	xii
<b>INTRODUCCIÓN</b>	xiv
<b>1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>1</b>
1.1 Polimerización en emulsión	1
1.1.1 Componentes de la polimerización en emulsión	3
1.1.1.1 Monómeros	3
1.1.1.2 Agentes emulsificantes	6
1.1.1.3 Iniciadores	9
1.1.1.3.1 Iniciación térmica	10
1.1.1.3.2 Iniciación fotoquímica	10
1.1.1.4 Agua	11
1.1.1.5 Buffers	11
1.1.1.6 Otros aditivos	11
1.1.2 Mecanismo de polimerización	12
1.1.2.1 Iniciación	13
1.1.2.2 Propagación	14
1.1.2.3 Terminación	15
1.2 Caracterización de emulsiones	16
1.2.1 Tamaño de partícula	17
1.2.2 Viscosidad	17
1.2.3 Contenido de sólidos totales	18
1.2.4 pH	19
1.2.5 Potencial Z	20
1.2.6 Porcentaje de absorción de agua	21
1.3 Sensibilidad al agua de emulsiones a base de vinil acetato	22
1.3.1 Introducción	22
1.3.2 Sensibilidad al agua del homopolímero de vinil acetato	23
1.3.3 Sensibilidad al agua del copolímero de vinil acetato	25
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>29</b>
2.1 Establecimiento de condiciones adecuadas para la obtención y caracterización de emulsiones.	29
2.1.1 Establecimiento de un sistema de reacción para polimerización en emulsión	29
2.1.2 Evaluación de la repetibilidad del método de	30

polimerización en emulsión	
2.1.1.1 Tamaño de partícula	32
2.1.1.2 Viscosidad Brookfield	32
2.1.1.3 Porcentaje de sólidos	33
2.1.1.4 pH	33
2.1.3 Validación del ensayo de absorción de agua aplicado a emulsiones vinil-acrílicas	34
2.2 Evaluación de la influencia de los monómeros y emulsificantes en el desempeño de las emulsiones obtenidas.	35
2.2.1 Diseño experimental de emulsiones poliméricas polivinil- VeoVa (VAc-VeoVa) base acuosa	35
2.2.2 Caracterización de las emulsiones poliméricas polivinil-acrílicas base acuosa	38
2.2.2.1 Porcentaje de absorción de agua	39
2.2.2.2 Tamaño de partícula	39
2.2.2.3 Potencial Z	40
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>41</b>
3.1 Condiciones adecuadas para la obtención y caracterización de emulsiones.	41
3.1.1 Establecimiento de un sistema de reacción para polimerización en emulsión	41
3.1.2 Evaluación de la repetibilidad del método de polimerización en emulsión	42
3.1.3 Validación del ensayo de absorción de agua aplicado a emulsiones vinil-acrílicas	44
3.2 Influencia de los monómeros y emulsificantes en el desempeño de las emulsiones obtenidas.	47
3.2.1 Emulsiones poliméricas polivinil-VeoVa (VAc-VeoVa) con base acuosa	47
3.2.2 Caracterización de las emulsiones poliméricas polivinil-acrílicas base acuosa	49
3.2.2.1 Porcentaje de absorción de agua	49
3.2.2.2 Tamaño de partícula	56
3.2.2.3 Potencial Z	63
<b>4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>70</b>
4.1 Conclusiones	70
4.2 Recomendaciones	71
<b>5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>73</b>

**ANEXOS**

## ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
<b>Tabla 1.1.</b>	Solubilidad en agua a 20 °C de los monómeros más comunes	5
<b>Tabla 1.2.</b>	Reactividad del monómero vinil acetato con otros monómeros	25
<b>Tabla 2.1.</b>	Combinaciones de los niveles de los factores a investigar	36
<b>Tabla 3.1.</b>	Caracterización de los ensayos de reproducibilidad	44
<b>Tabla 3.2.</b>	Datos obtenidos para el ensayo de absorción de agua aplicado a las emulsiones vinil-acrílicas a tiempos de 360 h a 23 °C y 48 h a 50 °C.	47
<b>Tabla 3.3.</b>	Resultados del ensayo de porcentaje de absorción de agua en las emulsiones VAc-VeoVa base acuosa obtenidas	51
<b>Tabla 3.4.</b>	Coefficiente de regresión para la variable de salida porcentaje de absorción de agua	56
<b>Tabla 3.5.</b>	Variación del tamaño de partícula de emulsiones VAc-VeoVa	57
<b>Tabla 3.6.</b>	Variación del potencial Z de emulsiones VAc-VeoVa	64
<b>Tabla 3.7.</b>	Resultados promedio de la caracterización del diseño experimental de emulsiones VAc-VeoVa	69
<b>Tabla AI.1.</b>	Datos experimentales utilizados para la calibración de la bomba dosificadora Harvard modelo Standard PHD ultra	82
<b>Tabla AI.2.</b>	Datos experimentales utilizados para la calibración de la bomba de inyección Harvard Apparatus, modelo 11Plus	82
<b>Tabla AII.3.</b>	Datos medidos para el ensayo de viscosidad Brookfield para la caracterización de las emulsiones vinil-acrílicas	84
<b>Tabla AII.4.</b>	Datos tomados para la validación del ensayo de absorción de agua aplicado a las emulsiones vinil-acrílicas durante 49 h	84

<b>Tabla AIII.1</b>	Formulación del experimento I	85
<b>Tabla AIII.2</b>	Formulación del experimento A	86
<b>Tabla AIII.3</b>	Formulación del experimento B	87
<b>Tabla AIII.4</b>	Formulación del experimento C	88
<b>Tabla AIII.5</b>	Formulación del experimento AB	89
<b>Tabla AIII.6</b>	Formulación del experimento AC	90
<b>Tabla AIII.7</b>	Formulación del experimento BC	91
<b>Tabla AIII.1</b>	Formulación del experimento ABC	92
<b>Tabla AV.1.</b>	Porcentajes de absorción de agua, tres réplicas por cada una de las emulsiones vinil-VeoVa	95
<b>Tabla AV.2.</b>	Tamaño de partícula, tres réplicas por cada una de las emulsión vinil-VeoVa	96
<b>Tabla AV.3.</b>	Potencial Z, tres réplicas por cada una de las emulsiones vinil-VeoVa	96

## ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
<b>Figura 1.1.</b>	Tipos de micelas: a) micela activa y b) micela inactiva	1
<b>Figura 1.2.</b>	Mecanismo de la polimerización en emulsión (a) formación de micelas; (b) descomposición del iniciador en radicales libres- fase de iniciación; (c) inicio de la fase de propagación; (d) crecimiento de la cadena polimérica; (e) formación de partículas poliméricas-dispersión polimérica	2
<b>Figura 1.3.</b>	Monómero VeoVa éster vinílico	4
<b>Figura 1.4.</b>	Acción del agente emulsificante	6
<b>Figura 1.5.</b>	Cambio en la velocidad de polimerización (1) y tensión superficial $\sigma$ (2) del sistema con conversión p: (i) formación de partícula, (ii) tasa de polimerización constante, (iii) etapa final	8
<b>Figura 1.6.</b>	Gráfica de la variación del potencial Z en función del pH	21
<b>Figura 1.7.</b>	Gráfica de la hidrólisis del polivinil acetato	24
<b>Figura 1.8.</b>	Estabilizador coloidal (PVOH) de las partículas de látex con grupos funcionales hidroxilo en la superficie	24
<b>Figura 1.9.</b>	Comparación de la resistencia al frote húmedo y a los álcalis de VAc/co-monómeros en concentraciones de 73 %/30 % en peso	27
<b>Figura 1.10.</b>	La absorción de agua vs. Concentración VV10 con poli (acetato de vinilo-co-etileno) como estabilizador (relación de estabilizador/monómero=6 %), después de las ocho horas de la absorción de agua de la película	28
<b>Figura 2.1.</b>	Montaje para la polimerización en emulsión	30
<b>Figura 3.1.</b>	Curva de calibración del flujo dosificado por la bomba Harvard Apparatus, modelo 11Plus	41
<b>Figura 3.2.</b>	Curva de calibración del flujo dosificado por la bomba Harvard, modelo Standard PHD ultra	42
<b>Figura 3.3.</b>	Ensayo de polimerización en emulsión para las muestras a reproducir a) inicio de la reacción; b) propagación c) terminación de la reacción polimérica	43

<b>Figura 3.4.</b>	Validación del ensayo de absorción de agua con las tres emulsiones para la reproducibilidad a) temperatura ambiente para el secado (23 °C) durante un tiempo de 15 días; b) temperatura de secado 50 °C por un lapso de 48 h	45
<b>Figura 3.5.</b>	Muestras de las emulsiones después de transcurridas las 24 h sumergidas en agua para el caso a) y b)	46
<b>Figura 3.6.</b>	Polimerización en emulsión de una de las emulsiones VAc-VeoVa del diseño experimental	48
<b>Figura 3.7.</b>	Láminas de emulsiones VAc-VeoVa después de transcurrido el tiempo de secado (48 h) a una temperatura de 50 °C	49
<b>Figura 3.8.</b>	Láminas de emulsiones VAc-VeoVa después de estar sumergidas en agua por un lapso de 24 h	50
<b>Figura 3.9.</b>	Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de absorción de agua, R-Cuadrada = 99,86 %	52
<b>Figura 3.10.</b>	Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CET y CV10, manteniendo CSVS=0,10 BOM	53
<b>Figura 3.11.</b>	Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CET y CV10, manteniendo CSVS=0,50 BOM	54
<b>Figura 3.12.</b>	Diagrama de Pareto estandarizado para el tamaño de partícula (R-Cuadrada = 93,80 %)	58
<b>Figura 3.13.</b>	Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CET y CSVS, manteniendo CV10=10,00 BOM	60
<b>Figura 3.14.</b>	Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CET y CSVS, manteniendo CV10=15,00 BOM	61
<b>Figura 3.15.</b>	Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CET y CV10, manteniendo CSVS=0,10 BOM	62
<b>Figura 3.16.</b>	Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CET y CV10, manteniendo CSVS=0,50 BOM	62
<b>Figura 3.17.</b>	Diagrama de Pareto estandarizado para el potencial Z (R-Cuadrada = 81,76 %)	65
<b>Figura 3.18.</b>	Gráfica de efectos principales para del potencial Z de las variables involucradas en el diseño experimental	66
<b>Figura 3.19.</b>	Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CV10 y CSVS, CET = 2,85 BOM	67

<b>Figura 3.20.</b>	Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CV10 y CSVS, manteniendo cet = 4,30 BOM	68
<b>Figura AII.1.</b>	Tamaño y distribución de partículas de la emulsión vinil-acrítica AC I	83
<b>Figura AII.2.</b>	Tamaño y distribución de partículas de la emulsión vinil-acrítica AC II	83
<b>Figura AII.3.</b>	Tamaño y distribución de partículas de la emulsión vinil-acrítica AC III	84
<b>Figura AIV.1.</b>	Ventana para la selección del tipo del diseño experimental factorial multiniveles	93
<b>Figura AIV.2.</b>	Ventana para establecer los factores de estudio, sus niveles y las unidades de los mismos	93
<b>Figura AIV.3.</b>	Ventana para establecer las variables de respuesta y sus unidades	94
<b>Figura AIV.4.</b>	Ventana para seleccionar el número de repeticiones	94
<b>Figura AVI.1.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-I emulsión vinil-VeoVa	97
<b>Figura AVI.2.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-I emulsión vinil-VeoVa	97
<b>Figura AVI.3.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-I emulsión vinil-VeoVa	98
<b>Figura AVI.4.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-A emulsión vinil-VeoVa	98
<b>Figura AVI.5.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-A emulsión vinil-VeoVa	99
<b>Figura AVI.6.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-A emulsión vinil-VeoVa	99
<b>Figura AVI.7.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-B emulsión vinil-VeoVa	100
<b>Figura AVI.8.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-B emulsión vinil-VeoVa	100
<b>Figura AVI.9.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-B emulsión vinil-VeoVa	101
<b>Figura AVI.10.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-C	101

	emulsión vinil-VeoVa	
<b>Figura AVI.11.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-C emulsión vinil-VeoVa	102
<b>Figura AVI.12.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-C emulsión vinil-VeoVa	102
<b>Figura AVI.13.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-AB emulsión vinil-VeoVa	103
<b>Figura AVI.14.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-AB emulsión vinil-VeoVa	103
<b>Figura AVI.15.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-AB emulsión vinil-VeoVa	104
<b>Figura AVI.16.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-AC emulsión vinil-VeoVa	104
<b>Figura AVI.17.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-AC emulsión vinil-VeoVa	105
<b>Figura AVI.18.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-AC emulsión vinil-VeoVa	105
<b>Figura AVI.19.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-BC emulsión vinil-VeoVa	106
<b>Figura AVI.20.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-BC emulsión vinil-VeoVa	106
<b>Figura AVI.21.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-BC emulsión vinil-VeoVa	107
<b>Figura AVII.22.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-ABC emulsión vinil-VeoVa	107
<b>Figura AVII.23.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-ABC emulsión vinil-VeoVa	108
<b>Figura AVII.24.</b>	Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-ABC emulsión vinil-VeoVa	108
<b>Figura AVII.1.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-I; pH=3,41	109
<b>Figura AVII.2.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-I; pH=3,41	109
<b>Figura AVII.3.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-I; pH=3,41	110
<b>Figura AVII.4.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-A; pH=2,80	110

<b>Figura AVII.5.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-A; pH=2,80	111
<b>Figura AVII.6.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-A; pH=2,80	111
<b>Figura AVII.7.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-B; pH=3,55	112
<b>Figura AVII.8.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-B; pH=3,55	112
<b>Figura AVII.9.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-B; pH=3,55	113
<b>Figura AVII.10.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-C; pH=3,11	113
<b>Figura AVII.11.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-C; pH=3,11	114
<b>Figura AVII.12.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-C; pH=3,11	114
<b>Figura AVII.13.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-AB; pH=3,66	115
<b>Figura AVII.14.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-AB; pH=3,66	115
<b>Figura AVII.15.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-AB; pH=3,66	116
<b>Figura AVII.16.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-AC; pH=2,92	116
<b>Figura AVII.17.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-AC; pH=2,92	117
<b>Figura AVII.18.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-AC; pH=2,92	117
<b>Figura AVII.19.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-BC; pH=3,82	118
<b>Figura AVII.20.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-BC; pH=3,82	118
<b>Figura AVII.21.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-BC; pH=3,82	119
<b>Figura AVII.22.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-ABC; pH=2,86	119
<b>Figura AVII.23.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-ABC; pH=2,86	120
<b>Figura AVII.24.</b>	Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-ABC; pH=2,86	120

## ÍNDICE DE ANEXOS

	<b>PÁGINA</b>
<b>ANEXO I</b> Datos obtenidos para las curvas de calibración	82
<b>ANEXO II</b> Datos de la caracterización de las emulsiones vinil-acríticas en el estudio de repetibilidad	83
<b>ANEXO III</b> Formulaciones de las emulsiones vinil-VeoVa	85
<b>ANEXO IV</b> Datos ingresados en el software Statgraphics Centurion	93
<b>ANEXO V</b> Datos obtenidos e la caracterización de las emulsiones vinil-VeoVa	95
<b>ANEXO VI</b> Distribución y tamaño de partícula en dls para el diseño experimental VAc-VeoVa	97
<b>ANEXO VII</b> Potencial Z del diseño experimental VAc-VeoVa	109

## RESUMEN

La presente investigación tuvo como objetivo el desarrollo de una emulsión polimérica vinil-acrítica con características hidrofóbicas. Para lo cual se llevó a cabo un diseño experimental factorial  $2^3$ , cuyos factores son: la concentración total de emulsificantes -CET- (Rhodafac RS-610 e Igepal 887); la concentración del monómero neo-decanoato de vinilo -CV10- (VeoVa 10) y la concentración de estabilizante -CVS- (vinil sulfonato de sodio). Se realizaron las síntesis poliméricas a 80 °C, en presencia de persulfato de amonio como iniciador, en un reactor de vidrio de 1 000 mL. En este diseño se obtuvo como resultados el tamaño de partícula, potencial Z por el método de dispersión de luz dinámica (DLS) y el porcentaje de absorción de agua.

Las emulsiones poliméricas polivinil-VeoVa con base acuosa con menores porcentajes de absorción de agua se obtuvieron a las mayores concentraciones de monómero VeoVa 10 (15,00 BOM) y de emulsificantes (4,30 BOM), pero diferentes valores de CVS como es el caso del experimento AB (CVS=0,10 BOM) y el experimento ABC (CVS=0,50 BOM) con valores de  $7,73 \pm 0,20 \%$  y  $6,70 \pm 0,33 \%$  respectivamente. Mientras que las emulsiones de menor tamaño de partícula se las obtuvo a medida que se aumentó la concentración de emulsificantes a 4,30 BOM y se disminuyó la de vinil sulfonato de sodio a 0,10 BOM como es el caso del experimento A (CV10=10,00 BOM) y el AB (CV10=15,00). Además, esta variable de respuesta también fue dependiente de la concentración de VeoVa 10, por lo que al esta disminuir, se lograron tamaños más pequeños de partícula, como fue el caso del experimento A (CET=4,30 BOM, CV10=10,00 BOM y CVS=0,10 BOM), con un valor de  $143,40 \pm 1,84$  nm para el tamaño de partícula. En cuanto al potencial Z, se observó que al disminuir la concentración del monómero VeoVa 10 e incrementar la concentración de vinil sulfonato de sodio se alcanzaron los más altos valores absolutos de este factor de respuesta. Cabe destacar que la concentración del emulsificante también tuvo un efecto significativo en este factor de respuesta, puesto que a mayor concentración se alcanzó un potencial Z más alto en valor absoluto, situación observada en los experimentos AB (CET=4,30 BOM, CV10=15,00 BOM y CVS=0,10 BOM),

$-37,76 \pm 1,56$  mV, y AC (CET=4,30 BOM, CV10=10,00 BOM y CVS=0,50 BOM),  
 $-38,09 \pm 0,70$  mV.

Estos resultados obtenidos fueron los esperados, ya que a mayor concentración de emulsificante se obtuvo el menor tamaño de partícula, debido a que disminuye la tensión superficial y estabiliza la formación de partículas más pequeñas y homogéneas; mientras que a mayor concentración vinil sulfonato de sodio se presentaron los mayores valores absolutos de potencial Z; efecto que se debe a que el VAc y SVS reaccionan para formar polielectrolitos, que forman una capa hidrofílica en la superficie de las partículas de látex, que proporciona estabilidad electrostática y estérica a las partículas de la emulsión. Finalmente, que a la mayor concentración del monómero VeoVa 10 se obtuvieron los menores porcentajes de absorción de agua, debido probablemente a la naturaleza voluminosa de sus ramificaciones hidrófobas por lo que brindan protección a los segmentos VAc vecinos y evita su hidrólisis.

## INTRODUCCIÓN

Una característica importante de los recubrimientos poliméricos que determina su utilidad es su resistencia al agua. Dado que el agua está presente en la mayoría de las aplicaciones, un problema tecnológico es la selección de los componentes más resistentes al agua disponibles en el mercado acorde a los requisitos de costo y procesamiento (Bassett, 2001, p. 1).

Las funciones de la emulsión polimérica, como ingrediente de pinturas de alto desempeño son: encapsular y dispersar las partículas de pigmento, proporcionar una interfaz de adherencia al sustrato a revestir y formar una película resistente a la penetración de agua. De esta forma se puede mantener la resistencia estructural y adhesiva mientras que el sustrato se encuentra protegido. Dado que el látex o emulsión es una parte primordial en la mayoría de los recubrimientos, la investigación actual en el diseño de un polímero en emulsión está dirigida a proporcionar propiedades barrera más eficaces, para minimizar los componentes hidrófilos y aumentar la naturaleza hidrófoba de los polímeros producidos (Bassett, 2001, p. 1). De esta forma evitar las pérdidas de adhesión (ampollas, descamación), ablandamiento (disminución de la dureza, pérdida de resistencia mecánica y de resistencia a la abrasión, excesiva flexibilidad) e hinchamiento de los látex formados (Giudice y Pereyra, 2009, p. 6); como se muestra en el estudio realizado por Mecklenburg (2009), en el que se describe la influencia de la humedad en resistencia mecánica de los látex (pp. 5-6).

La disponibilidad de ésteres vinílicos ramificados de cadena larga como los monómeros neo-nonanoato de vinilo (Veova 9) y neo-decanoato de vinilo (Veova 10), forman parte de las nuevas elecciones de materias primas para solucionar la baja resistencia al agua de las emulsiones poliméricas. Estos monómeros no sólo reaccionan favorablemente con el acetato de vinilo (VAc) sino que también reaccionan de forma adecuada con los monómeros acrílicos (Schweigger, 2005, p. 55).

Otro tipo de monómeros que reaccionan de forma favorable con el VAc son los monómeros acrílicos, como por ejemplo el butil acrilato, el estearil acrilato, 2-etilhexil-acrilato (2-EHA) entre otros, que de igual forma confieren al polímero final sus características hidrófobas. Se han encontrado estudios de que además de los copolímeros de VAc existen otras combinaciones de monómeros para obtener emulsiones con una baja absorción de agua, como son el metilmetacrilato/n-butil-acrilato (n-BA), el estireno (S)/n-BA y el S/2-EHA (Leyrer y Mächtle, 2000, p. 1235, Schweigger, 2005, p. 55).

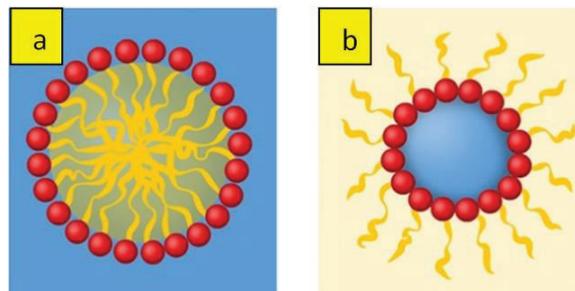
Esta versatilidad proporciona los medios para adaptar las propiedades del polímero a una variedad de aplicaciones, tales como pinturas interiores y exteriores, recubrimientos metálicos resistentes a la corrosión y revestimientos para cemento y hormigón (Bassett, 2001, p. 1).

La presente investigación plantea una alternativa para la elaboración de látex vinil acrílicos con características hidrofóbicas para el desarrollo de pinturas de interiores y exteriores, lo que genera un producto de interés para el área de recubrimientos y decoración. Adicionalmente este proyecto pretende crear una base para el desarrollo de futuros estudios sobre recubrimientos arquitectónicos y de alto desempeño, para motivar el desarrollo industrial en el país.

# 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

La polimerización en emulsión consiste en una reacción de radicales libres heterogénea en medio líquido (Blanco, 2005). En este tipo de polimerización, el iniciador debe ser soluble en agua, mientras que el o los monómeros son parcialmente solubles. En cuanto al agente emulsificante, tiene un rol importante en este tipo de reacción y es la formación de micelas en un rango de tamaño entre 1 nm y 1 mm, que actúan como “mini reactores”, puesto que dentro de éstas se produce la polimerización (micelas activas), pero existen también otras micelas conocidas como inactivas, las cuales abastecen a las activas con monómero, a medida que la reacción avanza, hasta formar gotas de polímero, para dar lugar a la emulsión final. Dichas gotas actúan como depósitos de monómero y disminuyen de tamaño debido a la difusión del monómero hacia las micelas (Amaya, 2014, p. 18 y Blanco, 2005). En la Figura 1.1 se muestran los dos tipos de micelas antes mencionadas.

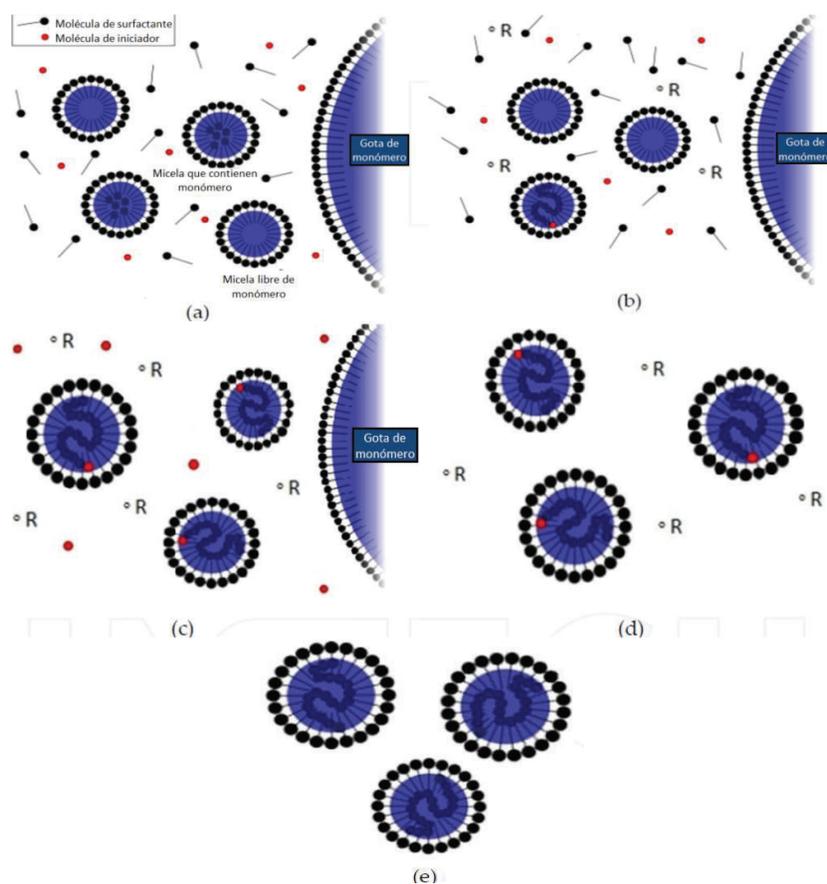


**Figura 1.1.** Tipos de micelas: a) micela activa y b) micela inactiva

La polimerización en emulsión es el método de preferencia para la obtención de látex, debido a que se considera sencilla, ya que existe un mayor control del proceso (agitación) y se trabaja a temperaturas bajas de reacción (<100 °C); tomando en consideración que también existen otros factores que inciden en la polimerización a más de la temperatura y la velocidad de agitación, como son el tipo y la concentración de iniciador y de agentes tensoactivos, la velocidad de alimentación, la reactividad de los monómeros, etc. La influencia de estas

variables afecta a la morfología, propiedades físicas de la partícula y a las propiedades de la película (Berber, 2013, p. 36; Sperling, 2005, p. 878).

Las partículas poliméricas resultantes son generalmente esféricas y se encuentran dentro de un rango de tamaño entre 10 nm y 1 000 nm. La partículas usualmente están compuestas de 1 - 10 000 macromoléculas, y cada macromolécula está conformada de 100 -  $10^6$  unidades de monómero, aproximadamente (Berber, 2013, p. 36). Este tipo de mecanismo de polimerización genera cadenas poliméricas de altos pesos moleculares; pero debido a la gran cantidad de aditivos utilizados durante la reacción, es más difícil su purificación (Blanco, 2005). A continuación, se presenta el mecanismo de polimerización en la Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Mecanismo de la polimerización en emulsión (a) formación de micelas; (b) descomposición del iniciador en radicales libres- fase de iniciación; (c) inicio de la fase de propagación; (d) crecimiento de la cadena polimérica; (e) formación de partículas poliméricas-dispersión polimérica

(Berber, 2013, p. 48)

## 1.1.1 COMPONENTES DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Una emulsión está compuesta por monómeros y agua fundamentalmente, pero además de ellos, es necesario incluir agentes emulsificantes, coloides protectores, iniciadores, *buffers*, entre otros aditivos. A continuación, se especifican las propiedades y funciones de cada uno de los componentes principales de la emulsión:

### 1.1.1.1 Monómeros

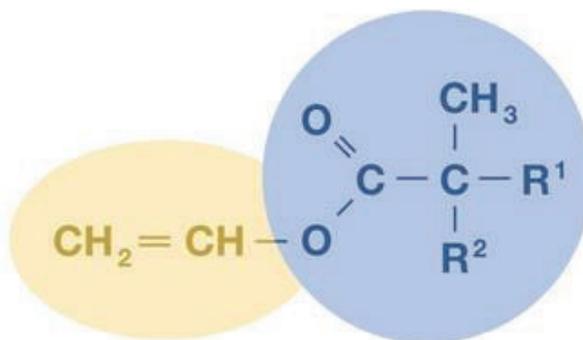
Son los componentes que van a formar la cadena del polímero en una emulsión, generalmente acuosa. La cantidad de monómero utilizado para una polimerización en emulsión es del 30 – 60 %v/v (Eliseeva, Ivanchev, Kuchanov y Lebedev, 2012, p. 3).

Los monómeros se dividen en tres tipos por su solubilidad. El primer grupo se compone por aquellos que tienen una solubilidad relativamente alta en agua; que en presencia de un iniciador soluble en agua, la polimerización comienza en la solución acuosa de iniciador-monómero y una baja tasa de la polimerización se da lugar dentro de las micelas del emulsificante. El segundo tipo está compuesto por monómeros con una solubilidad en agua entre 1 % y 3 %, donde la polimerización inicia con una molécula en solución acuosa o en una micela de agente emulsificante y continúa la formación del polímero con la adición de partículas de monómero. El tercer grupo está formado por monómeros parcialmente insolubles en agua, donde independientemente de la naturaleza del iniciador, la polimerización se da dentro de las micelas del emulsificante (Eliseeva et al., 2012, p. 5).

De igual forma, se clasifican según la temperatura de transición vítrea del homopolímero que forman entre duros (estireno, metilmetacrilato, vinil acetato, etc.) y blandos (butil acrilato, 2-etilhexilo, ésteres de vinilo VeoVa, etc.), que determina la temperatura mínima de formación de la película (MFT), y a la vez

determinarán las características finales del recubrimiento en cuanto a dureza y resistencia al rayado (Callister, 1996, pp. 499-500).

Los monómeros más utilizados por conferir resistencia al agua, a los rayos UV y a los medios alcalinos, se encuentran los monómeros VeoVa, entre los que se destacan el VeoVa 9 y VeoVa 10 por su uso industrial como comonómeros en la polimerización vinílica y acrílica. La estructura básica de este tipo de monómeros se la presenta en la Figura 1.3, donde  $R^1$  y  $R^2$  son grupos alquilo que para el caso de monómero VeoVa 10 contienen un total de 7 átomos de carbono y para el VeoVa 9 un total de 6 átomos de carbono (Rawlins y Storey, 2013, p. 118).



**Figura 1.3.** Monómero VeoVa éster vinílico  
(Rawlins y Storey, 2013, p. 118)

Este tipo de éster vinílico polimeriza fácilmente al reaccionar el grupo funcional éster de vinilo con otros monómeros, de esta forma sus propiedades específicas forman parte de sus copolímeros. Los monómeros VeoVa al combinarse con acetato de vinilo o formar látex acrílicos, mejoran su rendimiento significativamente, sobre todo las propiedades como resistencia al agua y a los álcalis. Estos monómeros establecen un equilibrio entre dureza y flexibilidad en los polímeros a base de ésteres vinil VeoVa, además brindan hidrofobicidad, resistencia química y UV (durabilidad) en la formulación de una gran variedad de recubrimientos de látex. Los monómeros VeoVa son ampliamente utilizados como aglutinantes en pinturas arquitectónicas porque mejora su resistencia al frote y durabilidad en exteriores (Rawlins y Storey, 2013, p. 118).

Características como hidrofobicidad, resistencia a la hidrólisis y luz UV los convierten en monómeros para generar pinturas de alto rendimiento y anti corrosivas (Rawlins y Storey, 2013, p. 118). Estos monómeros además brindan a las pinturas formadas resistencia al lavado, que es el método de limpieza habitual, y resistencia al frotamiento en húmedo, el cual se realiza utilizando cepillos propiedad importante para este tipo de recubrimientos poliméricos (Unzué, Urretabizkaia y Asua, 2000, p. 475).

Existe una variedad de monómeros VeoVa, que difieren en el grado de ramificación y la longitud del grupo, lo que conlleva a tener diferentes temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de su homopolímero (VeoVa 9  $T_g$ : 70 °C, VeoVa 10  $T_g$ : -36 °C) y solubilidades como se muestra en la Tabla 1.1; y en consecuencia diferentes propiedades en los copolímeros (Rawlins y Storey, 2013, p. 118).

**Tabla 1.1.** Solubilidad en agua a 20 °C de los monómeros más comunes

Monómero	Solubilidad en agua a 20 °C (g/100g)
VeoVa 10	< 0,001
VeoVa EH	< 0,01
2-Etilhexil acrilato	0,01
Butil acrilato	0,16
Vinil acetato	2,5

(Rawlins y Storey, 2013, p. 119)

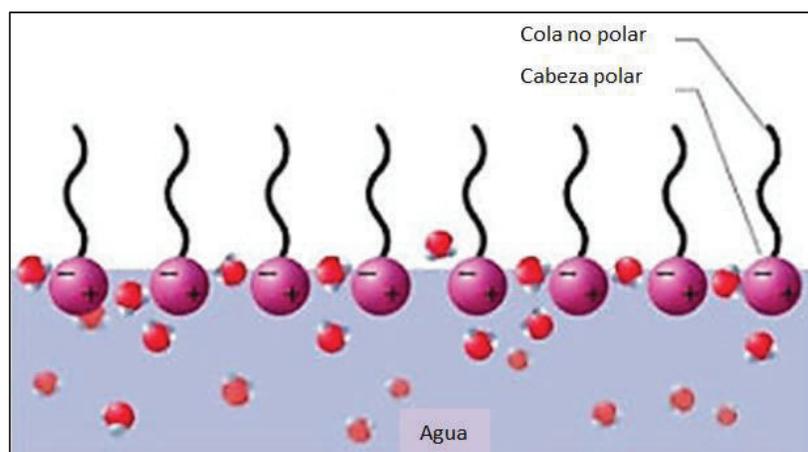
Estos ésteres vinílicos presentan similar reactividad con el monómero vinil acetato, por lo que se facilita su polimerización, al contrario que con el etil acrilato que existe una gran brecha, por lo que su polimerización se dificulta (Rawlins y Storey, 2013, p. 19).

Adicionalmente, según las investigaciones realizadas por Unzué et al. (2000), en la cinética de la polimerización en emulsión de monómeros de VAc-VeoVa se pueden obtener polímeros de alto peso molecular al llevar a cabo el procedimiento a baja temperatura y/o bajas concentraciones de iniciador, siendo la temperatura el factor más importante. Desafortunadamente, estas condiciones producen largos tiempos de polimerización, lo que resulta en bajas

tasas de producción. Para la mayoría de los reactores industriales de polimerización en emulsión, el tiempo de proceso es controlado, y por lo tanto la producción es limitada, por la tasa de eliminación de calor (p. 475).

### 1.1.1.2 Agentes emulsificantes

Los tensoactivos o agentes emulsificantes son moléculas que producen una reducción en la tensión superficial de la solución, lo que permite la unión entre dos superficies que se repelen. Están formadas por un grupo hidrofílico (polar o iónico) y una cadena hidrofóbica o hidrocarbonada; que dentro de una solución acuosa, el tensoactivo o surfactante migra a la superficie por el efecto hidrofóbico (adsorción en interfases gas/líquido), orienta los grupos hidrofílicos hacia el interior de la superficie de la solución y la parte hidrofóbica hacia el exterior como se muestra en la Figura 1.4. Este efecto se ve favorecido por el aumento del tamaño de la cadena hidrocarbonada del surfactante, pero se ve desfavorecida la micelación por la repulsión entre los grupos hidrofílicos (Adamson, y Gast, 1997, pp. 479-482).



**Figura 1.4.** Acción del agente emulsificante  
(Eliseeva et al., 2012, p. 8)

Existe tres sistemas típicos de polimerización en emulsión, el primero en el cual la reacción se da en ausencia de agentes tensoactivos. El segundo sistema en cambio incluye agentes emulsificantes, en concentraciones menores a la

concentración micelar crítica (CMC), que es el punto crítico en el que se inicia la formación de micelas y a partir de este valor ya no disminuye la tensión superficial de la solución. Mientras que el tercer sistema contiene surfactantes iónicos en disolución acuosa que, en función de los iones, se clasifican en aniónicos, catiónicos y anfóteros a concentraciones mayores a CMC. Entre las sustancias aniónicas más utilizadas se encuentran las sales de ácidos grasos de potasio, sodio y amonio, y derivados sulfonados de alcoholes alifáticos, arilalifáticos y nafténicos. En cuanto a los catiónicos, incluyen sales de amonio cuaternario y derivados de halogenuros. Los surfactantes anfóteros dependen del pH del medio, puesto que deben estar presentes los dos grupos funcionales tanto catiónico como aniónico. Un cuarto grupo son los surfactantes no iónicos que incluyen alquilfenoles, aminas, mercaptanos, etc. (Eliseeva et al., 2012, p. 6).

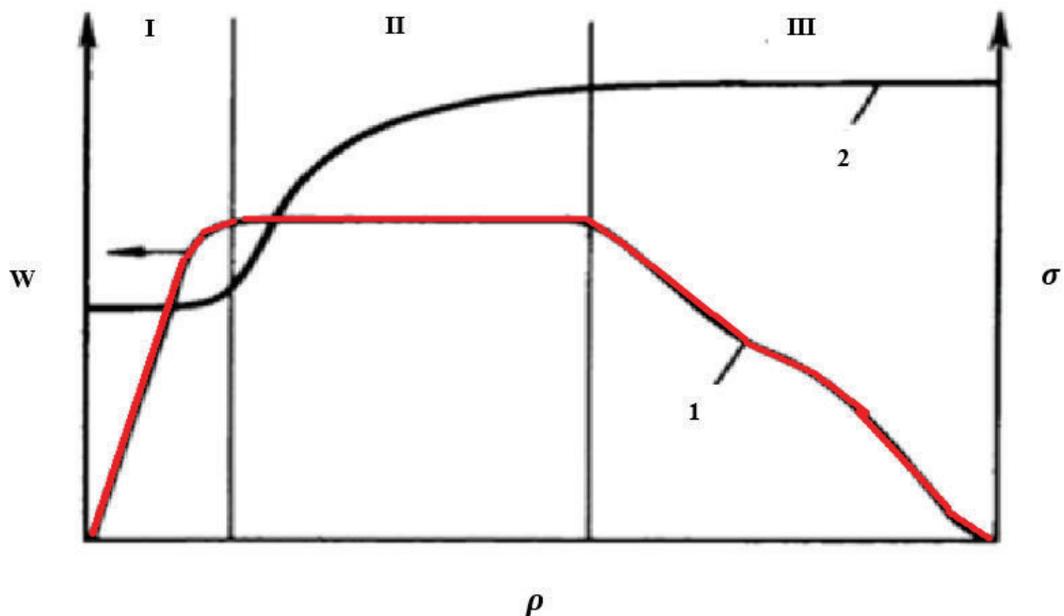
Otro grupo está compuesto por emulsificantes poliméricos, que están formados por grupos polares y no polares, que en función de la combinación y posición de los grupos permite la formación del glóbulo o micela. En último grupo consiste en un sistema con un agente emulsificante que contiene grupos funcionales reactivos capaces de participar directamente en las etapas de reacciones primarias de la polimerización como componente del sistema iniciador (Eliseeva et al., 2012, p. 7).

A partir del radio de la parte polar y apolar de la molécula se determina el equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB), éste determina el tipo de emulsificante formado. Si presenta valores bajos (1-9) es lipófilo, mientras que si los valores de HLB son altos (10-18) es hidrofóbico. Así, en la preparación de una emulsión de tipo agua-aceite se utiliza un emulsificante con un bajo HLB, mientras que un emulsificante con un valor alto de HLB ( $\geq 10$ ) se emplea en la preparación de una emulsión del tipo aceite-agua (Eliseeva et al., 2012, p. 10).

Por otro lado, la tasa de polimerización en emulsión se ve influenciada por la concentración y la naturaleza del emulsificante. Ya que la emulsificación en presencia de surfactante ocurre inicialmente en dos regiones, la primera en las gotas de monómero y la segunda en la dispersión coloidal que incluye la

formación de micelas, que continúa en las partículas de polímero-monómero formadas dentro de los glóbulos, las mismas que absorben moléculas de emulsificante para brindar protección y evitar la floculación de las partículas de látex. En consecuencia, a cierto grado de conversión de monómero (10 % - 30 %), las micelas desaparecen completamente y la concentración de emulsionante en la fase acuosa se vuelve más baja que CMC, y ya no existe la formación de nuevas micelas (Eliseeva et al., 2012, pp. 13-14).

A continuación, se presenta la Figura 1.5 que muestra el cambio en la velocidad de polimerización y en la tensión superficial de la solución. Se puede observar que la polimerización logra alcanzar una velocidad constante en la etapa I (iniciación) y II (propagación); mientras que por el contrario la tensión superficial aumenta en la fase I, se mantiene constante en la fase II y disminuye en la fase III (terminación), este cambio en la tensión se debe a que inicialmente se forman las micelas con el agente tensoactivo y conforme avanza la reacción, éstas desaparecen (Eliseeva et al., 2012, p. 15).



**Figura 1.5.** Cambio en la velocidad de polimerización (1) y tensión superficial  $\sigma$  (2) del sistema con conversión  $p$ , velocidad de polimerización  $w$ : (I) formación de partícula, (II) tasa de polimerización constante, (III) etapa final (Eliseeva et al., 2012, p. 15)

### 1.1.1.3 Iniciadores

Se conoce como iniciador a la molécula que genera radicales en condiciones de temperaturas menores a 100 °C y luz ultravioleta; caso contrario se necesitarían temperaturas demasiado altas o irradiación con luz de onda corta, para obtener un radical a partir de un monómero vinílico (Maier, 2009, p. 8).

Según lo descrito por Eliseeva et al, (2012), los sistemas de emulsión se los puede clasificar según la naturaleza del iniciador en:

- Sistemas con iniciador soluble en agua, donde los radicales libres se forman únicamente en la fase acuosa y son capturados por las micelas o partículas de polímero-monómero o se convierten en oligoméricos radicales después de haberse añadido las moléculas de monómero que están totalmente disueltas.
- Sistemas con iniciador soluble en agua y en el monómero, el cual se caracteriza porque el iniciador se distribuye entre las diferentes fases del sistema de emulsión. La tasa de descomposición en cada fase es diferente. Ej. terbutil-hidroperóxido, hidroperóxido de cumilo, etc.
- Sistemas con iniciador insoluble en agua, donde la generación de radicales ocurre dentro las gotas de monómero, las partículas polímero-monómero o en el interior de las micelas de emulsificante saturadas con monómero. Ej. peróxido de benzoilo, peróxido de laurilo, azobisisobutironitrilo, etc.
- Sistemas con iniciador Redox, que se caracteriza porque la iniciación se produce en las capas superficiales donde se encuentra concentrado el emulsificante a bajas temperaturas, y esto influye en las características de polimerización y las propiedades del polímero. Ej. cloruro de cetilpiridinio (p. 8).

Existen dos tipos de reacciones muy utilizadas para la generación de radicales libres para la polimerización, y éstas son:

#### *1.1.1.3.1 Iniciación térmica*

El proceso se da por descomposición térmica de un iniciador, cuya desventaja es que la velocidad de generación de radicales libres no puede controlarse con rapidez debido a la capacidad calórica del sistema. La iniciación térmica se debe tener en cuenta en cualquier proceso realizado a temperaturas tales que la auto-iniciación contribuya significativamente (Billmeyer, 1975, p. 293 y Gugliotta, 2013). Existen varios compuestos que sufren termólisis en un rango de temperaturas entre 50 °C y 100 °C. Los iniciadores que sufren descomposición térmica más comunes son los persulfatos. El proceso de termólisis resulta favorable para el fragmento de peroxosulfato en medio básico, puesto que la molécula es estable a pH superiores a 7, es decir, medios alcalinos (Matias, 2006).

#### *1.1.1.3.2 Iniciación fotoquímica*

En el proceso de polimerización fotoiniciada la velocidad de generación de radicales puede ser controlada por la intensidad de la luz inicial y de esta forma, se puede variar la generación de radicales libres de manera instantánea. Esto está asociado con una mayor velocidad de iniciación debido a que la formación de radicales es causada no sólo a partir de moléculas de monómero, sino también de la radiólisis del agua y del emulsificante. (Eliseeva et al., 2012, p. 8 y Billmeyer, 1975, p. 293)

Para la fotopolimerización se utilizan temperaturas lo bastante bajas (< 50 °C) para que los iniciadores no experimenten descomposición térmica apreciable. En este tipo de iniciación, la cantidad de radicales libres generados es dos veces el número de cuantos absorbidos, ya que cada cuanto de luz descompone una molécula en dos radicales (Billmeyer, 1975, pp. 294).

#### 1.1.1.4 Agua

Constituye la fase continua de la emulsión y el medio de reacción para la polimerización, que ayuda a mantener la viscosidad en valores bajos. Además, actúa como un buen agente de transferencia de calor y un medio de transferencia de monómero desde las gotas a las partículas. Por otro lado, es donde se lleva a cabo la descomposición del iniciador y, a menudo, la formación de oligómeros finalmente actúa como el medio de intercambio dinámico de emulsificantes entre las diferentes fases (Sancho, 2011, p. 13).

Se suele utilizar agua desionizada, debido a posibles inconvenientes con la estabilidad de la emulsión si se trabaja con un alto contenido de cationes multivalentes, que pueden influir en el tamaño de partícula de la emulsión final (Sancho, 2011, p. 13).

#### 1.1.1.5 *Buffers*

Los agentes reguladores de pH o *buffers* son aquellos que controlan la acidez o alcalinidad en la emulsión. Entre los *buffers* más conocidos se encuentran el bicarbonato de sodio, acetato de sodio, bórax, hidróxido de amonio y el amoníaco (Yaron, 2000).

#### 1.1.1.6 Otros aditivos

Existen otros compuestos, que dependiendo de la emulsión que se lleve a cabo, se agregan durante el proceso; como es el caso de los protectores coloidales, que son polímeros de alto peso molecular solubles en agua que confieren estabilidad coloidal a las partículas en crecimiento y evitan que éstas colapsen, pero se diferencian de los tensoactivos, ya que no forman micelas y presentan mayores viscosidades (Fernández de Santiago, 2006).

También se encuentran los bactericidas, que son sustancias que evitan la proliferación de bacterias, hongos y otros microorganismos, lo que permite extender la vida útil de la emulsión. Otros aditivos son los antiespumantes, que como su nombre lo dice, dificultan la formación de espuma durante el proceso de polimerización; y los agentes de transferencia de cadena, que son reguladores de peso molecular, que al usarse en grandes cantidades producen polímeros de bajo peso molecular (Serrano y Mendizábal, 2015).

Adicionalmente, se conoce que para estabilizar la emulsión se utiliza partículas de vinil sulfonato de sodio (SVS) durante la síntesis polimérica. El VAc y SVS reaccionan para formar un copolímero de polielectrolito que forma una capa hidrófila en la superficie de las partículas de látex y por lo tanto, proporciona, la estabilización electrostática y estérica de las partículas en la emulsión. En especial, brindan estabilidad en ambientes de alta resistencia iónica, aún en cantidades menores al 3 %w/w como lo muestra el estudio realizado por Casagrande, Heldmann, Pawelzik, Meier y Stamm, (2000), lo cual resulta de gran interés para la adición de pigmentos en pinturas. Por otro lado, la adición de pequeñas cantidades de SVS reduce significativamente el valor del coeficiente de difusión con respecto a la muestra que no contiene SVS. En el estudio mencionado se concluye que la movilidad de la capa de superficie hidrófila decrece al aumentar el contenido SVS, por lo que la concentración de SVS es un factor determinante para el proceso de interdifusión (p. 128).

### **1.1.2 MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN**

La polimerización en emulsión sigue el mecanismo de polimerización en cadena de radicales libres, que es una reacción rápida, que consta de tres etapas y son: iniciación, propagación y terminación. Como lo menciona Gugliotta, 2013, las características de este mecanismo son:

- Las reacciones se pueden desarrollar a temperaturas moderadas menores a 100 °C.

- No requiere de alta pureza de monómeros e iniciadores para que la reacción se lleve a cabo de forma eficiente.
- Permite la formación de copolímeros por polimerización simultánea de varios monómeros en el mismo medio (p. 1).

### 1.1.2.1 Iniciación

En la polimerización por radicales, la iniciación se produce por la adición de un radical ( $R\cdot$ ) a una molécula de vinilo como se muestra en la ecuación 1.1; donde una sustancia denominada iniciador logra disgregarse en dos fragmentos que son los radicales libres, donde cada uno de los fragmentos termina con solo un electrón desapareado (Seymour y Carraher, 1995, p. 327).



Donde:

$k_d$ : constante de descomposición

$I$ : iniciador

$R\cdot$ : radical libre

El radical resultante de la etapa de descomposición es una especie altamente reactiva que reacciona fácilmente con la molécula de monómero, ya que el enlace carbono-carbono, posee un par electrónico susceptible de ser atacado por el radical libre (Seymour y Carraher, 1995, p. 328), como se puede apreciar en la ecuación 1.2. Adicionalmente se presenta la velocidad de iniciación en las ecuaciones 1.3 y 1.4.



$$R_i = \frac{d[RM\cdot]}{dt} = k_i[M][R\cdot] \quad [1.3]$$

$$R_i = 2fk_d[I] \quad [1.4]$$

Donde:

$R_i$ : velocidad de iniciación

$k_i$ : constante de iniciación

f: factor que representa los radicales formados

$M$ : monómero

$RM \cdot$ : nuevo radical libre

La velocidad de iniciación controla la velocidad de polimerización y está estrechamente relacionada con el rendimiento del proceso de obtención de radicales libres a partir de las moléculas de iniciador (Seymour y Carraher, 1995, p. 328).

### 1.1.2.2 Propagación

La propagación consiste en que el radical libre se acerca al grupo vinílico del monómero, el monómero disgrega los electrones de su doble enlace, se forma un nuevo enlace con el radical libre, de tal manera que queda un electrón desapareado, para que éste reaccione con otra molécula de monómero de la misma manera, y de esta forma la cadena aumenta su tamaño (Seymour y Carraher, 1995, p. 328), como se muestra en la ecuación 1.5.

Las constantes de propagación son experimentalmente independientes de la longitud de la cadena, es por esto que todos los pasos de propagación pueden ser representados por medio de una única constante en la etapa de propagación  $k_p$  (Seymour y Carraher, 1995, p. 329).



Donde:

$RM-M_{n-1} - M \cdot$  : radical formado

Con base en los puntos antes mencionados se tiene que  $k_d$  es mucho menor que  $k_p$ , debido a que la etapa de iniciación es lenta, ya que la velocidad de reacción depende del grado de descomposición del iniciador, que es dependiente de la temperatura de descomposición, mientras que la fase de propagación es rápida por lo que requiere una energía de activación mucho más baja que la reacción de iniciación, por tanto su velocidad es menos dependiente de la temperatura (Seymour y Carraher, 1995, pp. 328-329).

### 1.1.2.3 Terminación

En esta parte del proceso los electrones desapareados dan cabida a radicales libres inestables y finalmente van a encontrar una forma de aparearse sin generar un nuevo radical. Por lo que las reacciones en cadena comenzarán a detenerse y finalizará la propagación, como se puede observar en la ecuación 1.6. El proceso consiste en que se encuentran dos cadenas en crecimiento y los dos electrones desapareados, se unen y forma un nuevo enlace químico entre las respectivas cadenas, que es lo que en la mayoría de casos ocurre (Seymour y Carraher, 1995, p. 329).



Donde:

$k_t$ : constante de terminación

Otra forma de finalizar la polimerización es por desproporción de dos radicales, en que el electrón desapareado en lugar de unirse al electrón de la otra cadena busca uno en el enlace C-H del átomo de carbono vecino al otro carbono radical, toma uno de los electrones de este enlace, y además el átomo de

hidrógeno. Como éstos ya compartían un par de electrones, el segundo par formará un enlace doble en un extremo de la cadena, por lo que esta forma de concluir la polimerización es más complicada de que se produzca (Blanco, 2005).

Existe una última manera de terminar la reacción, y es por transferencia de cadena al polímero, en la que se produce un radical libre que puede iniciar una nueva cadena polimérica con el enlace entre el radical polimérico con una molécula que puede ser un monómero, solvente o un agente de transferencia; o con otro radical polimérico por transferencia de un átomo de hidrógeno. El electrón desapareado en el extremo de la cadena se aparea con un electrón de un enlace C-H de otra cadena polimérica y, deja un electrón desapareado en el medio de la cadena para que reaccione con una molécula de monómero. Esto se produce debido a que el electrón desapareado en el extremo de la cadena polimérica se encuentra tan incómodo, que se aparea con un electrón de un enlace C-H de otra cadena. Por lo que queda un electrón desapareado en el medio de la cadena que no puede formar un doble enlace terminal, pero sí reaccionar con una molécula de monómero (Blanco, 2005, Seymour y Carraher, 1995, pp. 327-335).

## **1.2 CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES**

Entre las características más relevantes de las emulsiones poliméricas se está el tamaño de partícula, debido a que confiere cierta estabilidad al sistema si se encuentra en valores por debajo de  $10^{-2}$  cm. Otras características a considerar en la estabilidad de estos sistemas son la viscosidad, el contenido de sólidos y el pH para mantener las características originales de las emulsiones y evitar que se presente coalescencia o ruptura por hinchazón o encogimiento, las cuales son las principales causas por las que se rompe una emulsión, es decir, se produce un separación de fases (Jiménez; Kosegarten, 2012, p. 2). Además, se considera relevante realizar el ensayo de porcentaje de absorción de agua,

debido a la influencia que tiene el agua en las propiedades mecánicas y de adhesión sobre la emulsión formada (Bassett, 2001, p. 43).

### 1.2.1 TAMAÑO DE PARTÍCULA

La distribución del tamaño de partícula y el tamaño de partícula promedio de una emulsión polimérica son características físicas de suma importancia, resultado de los parámetros bajo los cuales se realiza la polimerización y de la formulación de la emulsión para aplicaciones particulares como la formulación de recubrimientos. En el caso de los de revestimientos el tamaño de partícula promedio influye en propiedades como el brillo, la opacidad de la película, la dureza, y el tiempo de secado (Collins, 1997, p. 385). Así, partículas más finas tienden a tener una velocidad de secado más acelerada y a formar una película más homogénea y brillante que las preparadas con polímeros de mayor tamaño partículas (Schweigger, 2005, p. 50). De igual forma, la distribución del tamaño, que es el histograma de partículas dimensionadas que muestra el porcentaje de partículas de un tamaño dado, misma que puede influenciar en la estabilidad química, su comportamiento reológico, los procesos de coagulación, las velocidades de reacción y difusión, y ciertas propiedades magnéticas y ópticas del polímero resultantes (Collins, 1997, p. 385).

El tamaño de partícula establece la cantidad y el requisito total del emulsificante en la emulsión, ya que por medio de esta característica intrínseca se valora la magnitud de la superficie de las partículas (Schweigger, 2005, p. 49).

Se conoce que las dispersiones vinil acrílicas presentan un tamaño aproximado de 1  $\mu\text{m}$  y un aspecto opaco de color blanco lechoso debido a la dimensión de sus partículas (Schweigger, 2005, p. 49).

### **1.2.2 VISCOSIDAD**

La viscosidad es la resistencia que presenta un fluido a deformarse, que se la define como la relación entre la tensión de cizallamiento versus la velocidad de cizalladura, y se determina mediante la aplicación de un esfuerzo cortante conocido y la medición de la velocidad de cizallamiento resultante (Yildirim, 2000, p. 241).

El valor de la viscosidad es un indicador de las propiedades de flujo y del comportamiento reológico de la emulsión, por ello se establece como un parámetro importante para sus aplicaciones industriales en cuanto a transporte y la manipulación. Se debe considerar que la viscosidad en una emulsión, con un contenido total de sólidos cualquiera, se ve influenciado generalmente por el tamaño de partícula, de esta forma al aumentar en tamaño o producirse un ensanchamiento de la distribución de tamaño de partícula disminuye la viscosidad, debido a que la tendencia de las partículas para interferir con el movimiento de sus vecinas se reduce. Por otro lado, la ampliación de la distribución de tamaño de partícula genera un aumento en la eficacia del empaquetamiento de las partículas, donde las partículas de menor tamaño se ubican en los espacios sobrantes entre las más grandes. Este efecto aumenta la fluidez y disminuye la viscosidad del emulsión (Yildirim, 2000, p. 241).

### **1.2.3 CONTENIDO DE SÓLIDOS TOTALES**

El contenido total de sólidos en una emulsión se define como la sumatoria de la masa del polímero, aditivos no volátiles como sales inorgánicas, y de los estabilizantes (Schweigger, 2005, p. 49).

El análisis gravimétrico es el método clásico para determinar la conversión de monómero a polímero, para lo cual se toma una muestra del emulsión, se lo pesa y se seca utilizando algún equipo de secado como un baño de vapor, un horno convencional, etc., para determinar el contenido de sólidos totales (Yildirim, 2000, p. 253).

Este análisis está basado en la volatilidad de monómeros y solventes, los cuales son mucho más volátiles que el propio polímero, agentes tensoactivos e iniciador; de tal forma que, al elevar levemente la temperatura de la muestra polimérica, el monómero y el solvente emigrarán del sistema, lo que permite conocer la cantidad de polímero presente en la emulsión. Por consiguiente, se puede determinar la conversión del monómero, simplemente al conocer la cantidad de monómero que la muestra tenía inicialmente, y la cantidad de polímero obtenido durante el proceso de polimerización (López, 2011, p. 24), como se muestra en la ecuación 1.7.

$$\% \text{ masa total} = \frac{m_o}{m_f} \times 100 \quad [1.7]$$

Donde

$m_o$ : masa húmeda inicial de la emulsión

$m_f$ : masa final después del secado (Yildirim, 2000, p. 241)

#### 1.2.4 pH

Los sistemas de emulsión, en especial las emulsiones que tienen como base el monómero vinil acetato, son sensibles a los cambios de pH, por lo que se debe realizar el proceso de polimerización dentro de un pH ligeramente ácido entre 2.5 y 5.5, conocido como intervalo de pH óptimo, puesto que dentro de este rango existen mayores interacciones electrostáticas entre las moléculas para la formación de complejos solubles. Este rango de pH se puede alcanzar mediante el uso de un sistema tampón como por ejemplo el bicarbonato de sodio (Berber, 2013, p. 58; Lobato, Hernández y Vernon, 2011, p. 6).

Además, se conoce que el pH de la fase acuosa ejerce una gran influencia sobre la estabilidad de la emulsión. La película interfacial que estabiliza la emulsión, contiene ácidos y bases. El pH reduce la estabilidad de dicha película y produce un incremento en la tensión superficial, por lo que el cambio

en pH puede generar la ruptura de la emulsión, debido a la afección de las interacciones electrostáticas y a la estructura de polímero presente (Aoki, Decker y McClements, 2005, p. 219; Guio, 2015, p. 9 y Lui, 2009, p. 59).

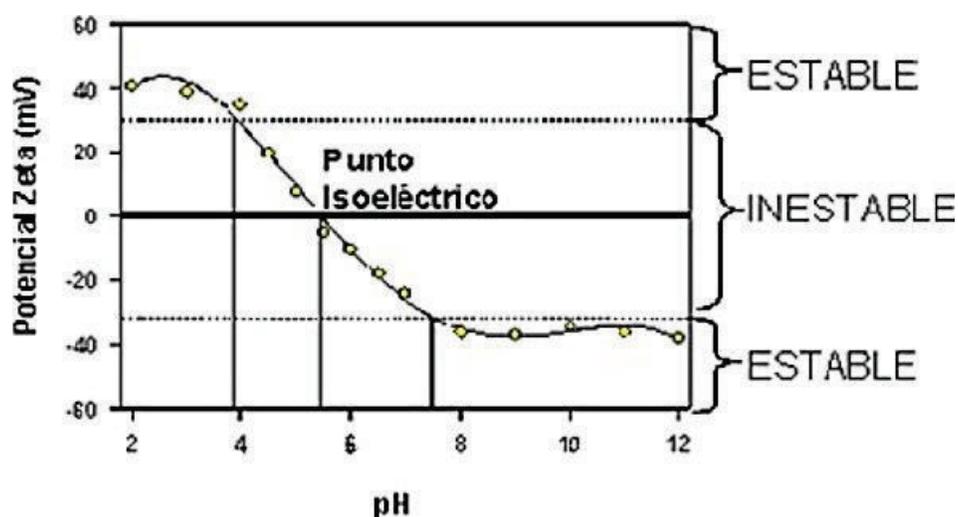
El pH también influye en el tipo de la emulsión que se va a formar, de tal forma que si el pH es ácido (bajo), generalmente se producen emulsiones de agua en aceite o *water-In-oil* (W/O), mientras que si el pH es básico (alto) produce una emulsión aceite en agua o *oil-In-water* (O/W) (Guio, 2015, p. 8).

### 1.2.5 POTENCIAL Z

La estabilidad de una emulsión puede ser medida a través del comportamiento del número de gotas presentes en función del tiempo, ya que si las gotas son muy pequeñas, pueden formar emulsiones más estables; al contrario de las gotas más grandes, que presentan una mayor probabilidad a la floculación y a la coalescencia (Guio, 2015).

La forma más utilizada para establecer estas interacciones electrostáticas es a través del potencial Z, que es la medida del potencial eléctrico en milivoltios (mV) presente en la superficie interfacial de las partículas que se encuentran suspendidas. Si el valor se encuentra entre -30 mV a 30 mV se considerará un sistema inestable, mientras que valores por debajo de -30 mV y superiores a 30 mV indicarán un aumento en la estabilidad, porque conforme aumenta el valor del potencial Z en valor absoluto, aumenta la estabilidad del sistema. (Jiménez y Kosegarten, 2012, p. 14).

A continuación, se presenta en la Figura 1.6 la estrecha relación que mantienen el potencial Z y el pH en la estabilidad de las emulsiones, donde se pueden identificar claramente las zonas estabilidad con valores de pH de 2 a 4 y de aproximadamente 7 a 12, mientras que la zona de inestabilidad se percibe en pH dentro del rango de 4 a 7 (Jiménez y Kosegarten, 2012, p. 14).



**Figura 1.6.** Gráfica de la variación del potencial Z en función del pH  
(Jiménez y Kosegarten, 2012, p. 14)

Se debe considerar que el pH de la emulsión afecta al potencial Z, ya que influye en las cargas de las partículas. De esta forma una variación en el pH produce una variación en el potencial eléctrico y por consiguiente, en la estabilidad de dicha dispersión coloidal (Jiménez y Kosegarten, 2012, p. 14).

### 1.2.6 PORCENTAJE DE ABSORCIÓN DE AGUA

El agua resulta ser un plastificante del polímero, que reduce la resistencia mecánica de la película, especialmente con la pérdida de resistencia al frote húmedo, que se realiza con cepillos de cerdas blandas; parámetro importante para la formulación de pinturas de interiores, al igual que para pinturas de exteriores o impermeabilizantes ya que simula las condiciones del desgaste diario (Schweigger, 2005, p. 55).

La polaridad de los monómeros que forman el polímero es una propiedad importante para la absorción de agua. Entre los monómeros más hidrofóbicos se encuentra el estireno (E), seguido por los VeoVas y los monómeros acrílicos como el butil acrilato (n-BA). Por este motivo, en combinación con el monómero vinil acetato (VAc) se establece el siguiente orden para los polímeros según su absorción de agua (Schweigger, 2005, p. 56):



Por otro lado, el porcentaje de absorción de agua está estrechamente relacionado con el contenido de coloide protector en la dispersión, debido a que los coloides protectores se anclan al polímero de forma permanente y la absorción del agua resulta ser una característica intrínseca del mismo. Otros factores que también influyen, aunque en menor proporción, son el tamaño de partícula, el espesor de película, las condiciones de secado y contenido de electrolitos del agua, por lo que en repetidas ocasiones no se los considera importantes (Schweigger, 2005, pp. 55-56).

Este tipo de caracterización consiste en el aumento de peso del polímero posterior a permanecer 24 horas sumergido en agua desmineralizada (Schweigger, 2005, p. 56). A continuación, se presenta la ecuación 1.8 para determinar el porcentaje de absorción de agua:

$$\% \text{ abs. agua} = \frac{m_h - m_i}{m_i} \times 100 \quad [1.8]$$

$m_i$ : masa de la película libre de agua

$m_h$ : masa de la película húmeda

### **1.3 SENSIBILIDAD AL AGUA DE EMULSIONES A BASE DE VINIL ACETATO**

#### **1.3.1 INTRODUCCIÓN**

Los productos de polimerización en emulsión como los homopolímeros y copolímeros en emulsión a base de vinil acetato tienen un alto impacto en los ámbitos industriales y científicos, puesto que representan el 28 % de la producción total de látex sintéticos a base de agua (Chen, 2011, p. 5).

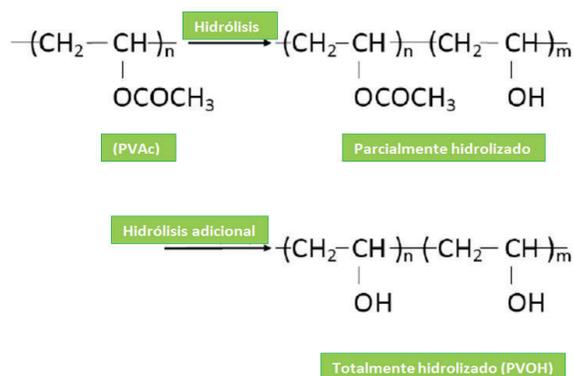
Los polímeros en emulsión de vinil acetato se pueden estabilizar con agentes emulsificantes aniónicos o no iónicos, o con estabilizadores coloidales como el polivinil alcohol (PVOH), mismos que influyen negativamente en la resistividad del agua de películas de látex, ya que estos estabilizadores que están presentes en la superficie de las partículas muestran una alta sensibilidad a la humedad. De igual forma el polivinil acetato también tiene alta afinidad al agua en comparación con la mayoría de los polímeros orgánicos, y se hidroliza fácilmente para formar PVOH, lo que ocasiona la pérdida de su resistencia al agua (Chen, 2011, pp. 7-8).

La polimerización de polivinil acetato (PVAc) y copolímeros se lleva a cabo fácilmente en el rango de temperaturas entre 55 °C y 85 °C con el iniciador adecuado (Rinne, Hess, Bayer, Hotaman y Nuber, 2015). Además, se debe considerar que el vinil acetato tiene la facilidad de copolimerizar con una gran variedad de monómeros para formar copolímeros como vinil-acrílicas para pinturas de látex, aglutinantes y recubrimientos de arquitectura; o copolímeros de vinilo-etileno utilizado en los adhesivos para madera, embalaje y fundentes; con lo que se logra superar algunas propiedades deficientes del homopolímero PVAc, como la baja resistencia a los álcalis, debido a que el enlace éster se encuentra muy desprotegido, la alta sensibilidad al agua, y los valores poco prácticas de la temperatura de transición vítrea y de formación de película. (Berber, 2013, pp. 35-36).

### **1.3.2 SENSIBILIDAD AL AGUA DEL HOMOPOLÍMERO DE VINIL ACETATO**

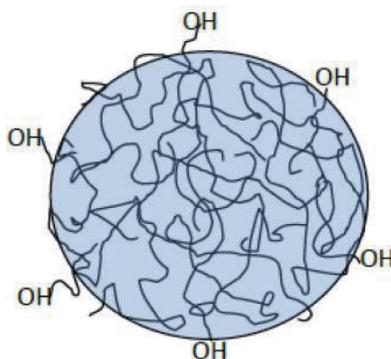
Existen diferentes procesos de polimerización como son en emulsión, masa, solución y suspensión, sin embargo, la polimerización en emulsión del PVAc es la más importante, ya que resulta fácil en la práctica y en el escalamiento industrial, debido a que existe una transferencia de calor favorable en la fase acuosa durante la polimerización. El homopolímero de PVAc fue ampliamente utilizado en la industria de la pintura a mediados del siglo XX, actualmente se lo utiliza en diferentes industrias como la del papel, de embalaje y la industria de

muebles, donde no se requiere una elevada resistencia al agua. Este homopolímero generalmente es muy sensible al agua debido a que la columna vertebral de PVAc se hidroliza en agua, especialmente en medios alcalinos, como se observa en la Figura 1.7 (Carbonell, 2011, p. 39 y Chen, 2011, p. 9).



**Figura 1.7.** Gráfica de la hidrólisis del polivinil acetato  
(Chen, 2011, p. 9)

Otro problema relevante es que cuando el látex se estabiliza con PVOH se expondrán abundantes grupos funcionales hidroxilo en la superficie de la partícula del polímero, y estos grupos -OH permanecen en la superficie de la película cuando ésta se seca, por lo que la superficie de látex presenta una alta sensibilidad a la humedad como se muestra en la Figura 1.8 (Poehlein, Ottewill y Goodwin, 2013, p. 441 y Chen, 2011).



**Figura 1.8.** Estabilizador coloidal (PVOH) de las partículas de látex con grupos funcionales hidroxilo en la superficie  
(Chen, 2011, p. 9)

### 1.3.3 SENSIBILIDAD AL AGUA DEL COPOLÍMERO DE VINIL ACETATO

Al observar la baja resistencia al agua que presenta el homopolímero PVAc, se ha optado por realizar copolimerizaciones con monómeros secundarios, ya que son muy útiles para reducir la sensibilidad al agua de las películas formadas. Dicho copolímero tendrá una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) menor ( $T_g < \text{temperatura ambiente}$ ) que el homopolímero PVAc ( $T_g = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Chen, 2011, pp. 10-12). Entre los comonómeros más utilizados con finalidades de mejorar las propiedades del homopolímero PVAc para determinadas aplicaciones se encuentran el acrilato de etileno, n-butyl acrilato (n-BA), 2-etilhexil acrilato (2-EHA), etileno y VeoVa (Carbonell, 2011, p. 39).

Los copolímeros vinil-acrílicos en su mayoría polimerizan con n-BA o 2-EHA. Estos monómeros brindan al copolímero una mayor resistencia al agua que el homopolímero PVAc, ya que presentan solubilidades en agua a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  de 0,16 g/100 g y 0,01 g/100 g, respectivamente, como se presentan en la Tabla 1.2 frente a 2,5 g/100g, que es la solubilidad del vinil acetato base. Además, son relativamente resistentes a los medios alcalinos, debido a que el enlace C-C es mayormente resistente que un enlace éster, presentan buena elasticidad y temperatura mínima de formación de película (TMFF) entre  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $12 \text{ }^\circ\text{C}$ . En este tipo de copolímeros se presenta un contenido de sólidos aproximado al 50 %.

**Tabla 1.2.** Reactividad del monómero vinil acetato con otros monómeros

Monómero 1 ( $M_1$ )	Monómero 2 ( $M_2$ )	Reactividad $r_1=k_{11}/k_{12}$	Reactividad $r_2=k_{22}/k_{21}$
Vinil-acetato $\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$	n-BA $\text{CH}_2\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$	0,018	3,480
	2-EHA $\text{CH}_2=\text{CHOOC}_3\text{H}_7$	0,100	9,200
	ETILENO $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1,490	0,770
	VeoVa9 (VV9) $\text{CH}_2=\text{CHOOC}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1\text{R}_2$ 8 carbones totales en $\text{R}_1$ y $\text{R}_2$	0,930	0,900
	VeoVa10 (VV10) $\text{CH}_2=\text{CHOOC}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1\text{R}_2$ 9 carbones totales en $\text{R}_1$ y $\text{R}_2$	0,990	0,920

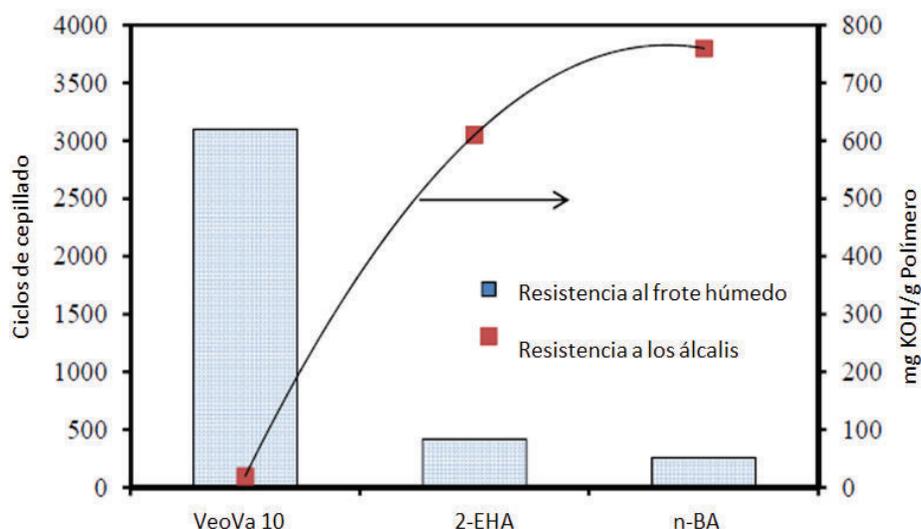
(Farwaha y De Sousa, 2010)

Otros copolímeros de interés son los de acetato de vinilo-ácido versático, mismos que en función de la relación entre vinil acetato/VeoVa pueden variar sus características finales y obtener así una elevada resistencia al frote en húmedo, puesto que los monómeros VeoVa (VV) presentan solubilidades menores a 0,001 g/100 g. De igual manera, también se forman productos que aportan un alto brillo; presentando mejores características en cuanto a rendimiento del recubrimiento que los látex acrílicos o vinil-acrílicos. (Carbonell, 2011, p. 40).

En cuanto a las relaciones de reactividad de los monómeros  $r_1$  y  $r_2$ , que no es más que la constante de velocidad de un radical para la adición del propio monómero o de otro monómero, de esta forma si  $r_1 > 1$  el radical da preferencial al propio monómero, mientras que si  $r_1 < 1$  existe una preferencia por el otro monómero (Billmeyer, 1975, p. 337). Así, en la Tabla 1.2 se muestra que VAc presenta diferentes reactividades a reaccionar con otros monómeros; como en el caso del VAc-VeoVa 10, que puede formar copolímeros muy aleatoriamente, ya que sus relaciones de reactividad son similares, al igual que sucede con el copolímero VAc-VeoVa 9. Sin embargo, cuando el n-BA polimeriza con el VAc, la reacción tiene que ser muy lenta con la finalidad de lograr la conversión instantánea para ambos monómeros durante la polimerización. Cabe señalar que el dato de la relación de reactividad entre VAc-n-BA es durante una polimerización en solución, por lo que se la utiliza como referencia. De hecho, la polimerización de VAc y del n-BA debería ser mucho más fácil de lo esperado si se consideran por sus respectivas reactividades. Es de esperar que el copolímero puede consistir en bloques de segmentos de monómero individuales en VAc-n-BA (Chen, 2011, pp. 14-16; Farwaha y De Sousa, 2010).

La copolimerización de dos o más monómeros durante la polimerización de radicales libres es una manera eficaz de alterar las propiedades del polímero. Farwaha y De Sousa (2010) revelan en su investigación sobre la resistencia a los álcalis de copolímeros de VAc-VV10, VAc-2-EHA y n-BA, que el copolímero VAc-VV10 presenta mayor resistencia al desgaste, a los álcalis y al frote húmedo que el que contiene n-BA y 2-EHA como se observa en la Figura 1.9.

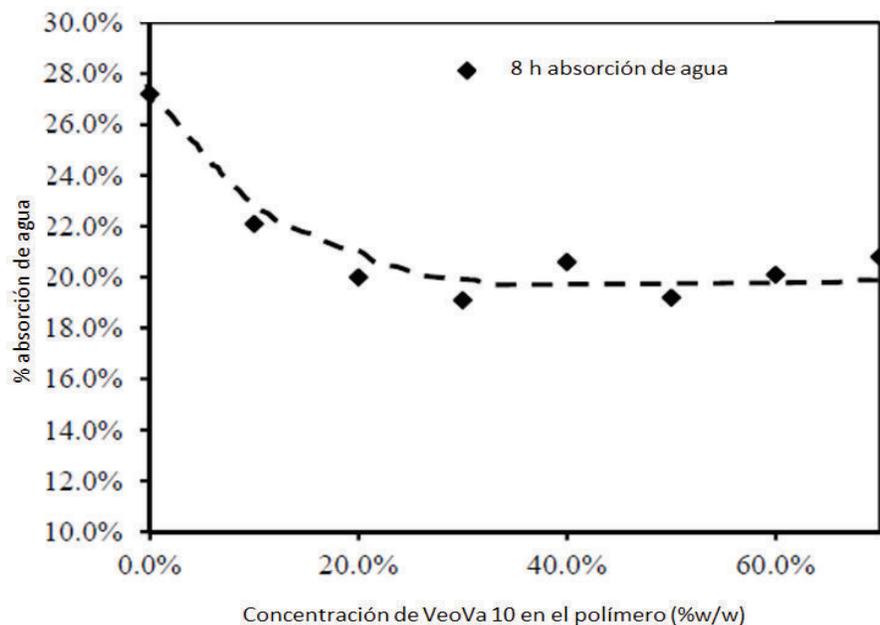
La resistencia al frote húmedo es una prueba en la que un cepillo frota una película de látex hasta que la película se difumina. Este estudio también se conoce como el índice de saponificación de película, en el cual mientras menor sea el número de saponificación, es más idóneo el copolímero para ser utilizado en pinturas de mampostería con superficies altamente alcalinas (Farwaha y De Sousa, 2010).



**Figura 1.9.** Comparación de la resistencia al frote húmedo y a los álcalis de VAc/Co-monomeros en concentraciones de 73 %/30 % en peso (Farwaha y De Sousa, 2010)

Es razonable suponer que los copolímeros de VAc formulados con monómeros secundarios de cadena larga podrían elevar la resistencia al agua al compararla con la de su homopolímero, debido a la presencia de monómeros hidrófobos en la cadena principal del polímero. Un ejemplo de la absorción de agua de copolímero de VAc-VV10 se muestra en la Figura 1.10 (Farwaha y De Sousa, 2010).

Farwaha y De Sousa (2010) presenta en su estudio que los revestimientos a base de n-BA-VV10 muestran resultados favorables en cuanto a resistencia al frote y resistencia alcalina. La cadena larga del monómero VV10 es uno de los más populares para la formación de revestimientos, debido a sus propiedades repelentes al agua.



**Figura 1.10.** La absorción de agua vs. Concentración VV10 con poli (acetato de vinilo-Co-etileno) como estabilizador (relación de estabilizador/monómero=6 %), después de las ocho horas de la absorción de agua de la película (Farwaha y De Sousa, 2010)

Este monómero se puede copolimerizar con VAc en casi cualquier proporción, por lo que presentan reactividades similares. Se puede observar en la Figura 1.10 que el aumento de la concentración de VV10 en la estructura de copolímero genera una disminución en la sensibilidad al agua de película del látex final. Sin embargo, se alcanza el límite inferior de la absorción de agua cuando el polímero contiene aproximadamente 30 % de VV10. No se obtuvo mayor impacto cuando se utiliza una concentración más alta de VV10, como se muestra en la Figura 1.9 después de las ocho horas de absorción de agua de la película (Farwaha y De Sousa, 2010).

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 ESTABLECIMIENTO DE CONDICIONES ADECUADAS PARA LA OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES.**

#### **2.1.1 ESTABLECIMIENTO DE UN SISTEMA DE REACCIÓN PARA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN**

Para realizar la polimerización en emulsión VAc-VeoVa se instaló un reactor de vidrio marca CHEMglass de 1 000 mL con una chaqueta de calentamiento, con agua como fluido de calentamiento. Este reactor está equipado con una tapa de cuatro bocas para el refrigerante, un motor de agitación, un dispositivo de adición de monómeros y otro de adición del iniciador. Además, se utilizó un agitador tipo ancla para garantizar la correcta distribución de los agentes tensoactivos y favorecer la buena dispersión entre los líquidos inmiscibles, de esta manera se garantiza un mezclado efectivo, especialmente hacia el final de la reacción donde la cantidad de micelas y radicales libres disminuyen considerablemente.

Una vez instalado el sistema de polimerización se procedió a instalar la bomba de dosificación marca Harvard modelo Standard PHD ULTRA, 0,01 mL/min para la dosificación de los monómeros y la bomba de inyección marca Harvard Apparatus, modelo 11Plus, 0,001 mL/min para la alimentación del iniciador. Posterior a este proceso se validó la exactitud de los flujos dosificados por los equipos de alimentación al reactor. Para esto se tomaron los tiempos y volúmenes de dosificación y se construyó una curva de calibración para establecer los flujos deseados en los dos equipos de dosificación. De esta forma se tomaron 10 volúmenes diferentes en el intervalo de 0,1 a 2,0 mL/min para la bomba dosificadora de iniciador, al igual que para la que adicionaba la solución de monómeros, el rango fue de 0,5 a 2,5 mL/min, como se muestra en el Anexo I. Estos valores se establecieron al considerar los flujos estimados en la formulación de las emulsiones.

A continuación, en la Figura 2.1 presenta el montaje de los equipos antes mencionados para el desarrollo de las emulsiones correspondientes:

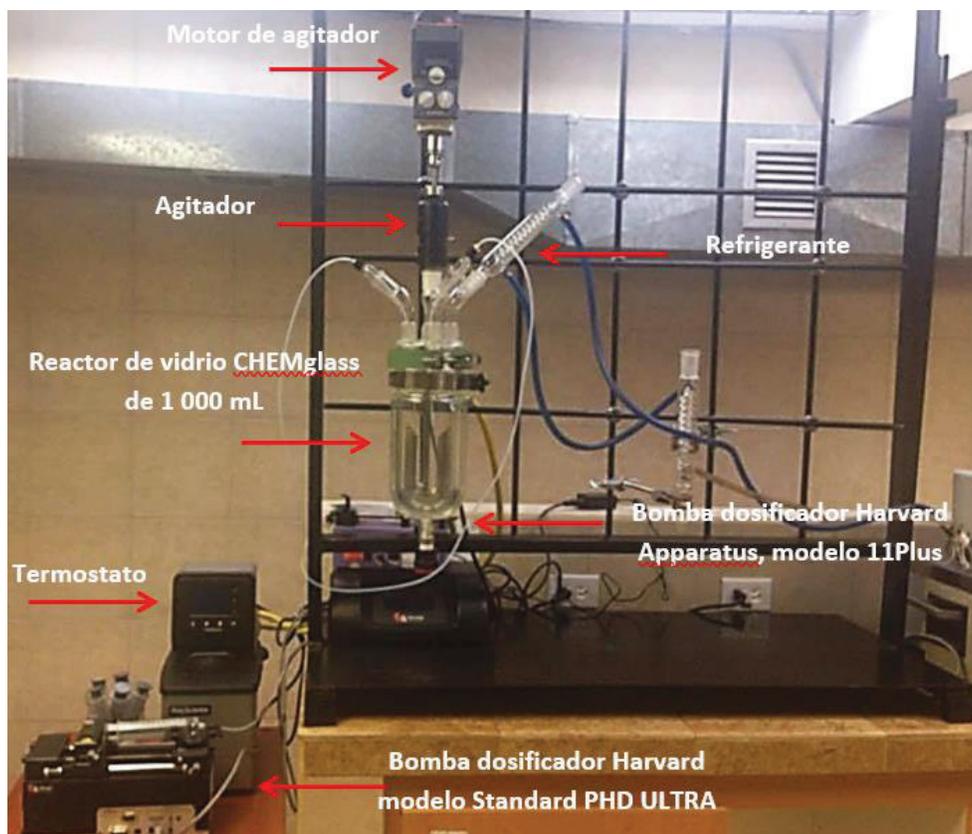


Figura 2.1. Montaje para la polimerización en emulsión

### 2.1.2 EVALUACIÓN DE LA REPETIBILIDAD DEL MÉTODO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Para este proyecto de investigación se utilizaron unidades BOM, que significa “*Based on monomer*” y se refiere a la concentración porcentual basada en total de monómero.

En esta sección se llevó a cabo tres ensayos de polimerización en emulsión polivinil-acrítica, para ello se preparó la solución de emulsificantes, añadiendo 72,73 BOM de agua destilada y bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), 99,99 %, Resiquim S.A. luego se agregaron lentamente los agentes tensoactivos en

cantidades de 3,29 BOM de Igepal CO 887, 70 %, Stepan y 3,02 BOM de Rhodafac RS-610, 25 %, Rodhia bajo agitación magnética a 450 rpm por 30 min. Posteriormente, se obtuvieron las dos soluciones de iniciador, la primera en concentraciones de 0,67 BOM de persulfato de sodio (SVS) y 22,80 BOM de agua destilada (solución iniciadora 1), mientras que para la segunda 0,80 BOM de SVS y 93,33 BOM de agua destilada (solución iniciadora 2). Una vez realizadas las soluciones anteriores se mezclaron los monómeros en concentraciones de 86,36 BOM de VAc, 100 %, Quimicompuestos, S.A. y 13,64 BOM de n-BA, 100 %, The Dow Chemical Company y se cargaron las jeringas necesarias para su dosificación.

Así, con las soluciones preparadas, se adicionó la solución iniciadora 1 en 5 min utilizando una bomba de inyección marca Harvard Apparatus modelo 11 Plus 70-2208. Una vez finalizada la inyección, se dosificó el 10 % de solución de monómeros durante 5 min con ayuda de una bomba marca Harvard modelo Standard PHD ULTRA, a un reactor CSTR de vidrio marca CHEMglass de 1 000 mL precalentado a una temperatura de 80 °C bajo agitación continua a 135 rpm. Se esperó 10 min, mientras se vigiló que la temperatura del reactor se mantuviera constante y se agregó la solución iniciadora 2 en un lapso de tiempo de 230 min, conjuntamente se adicionó el resto de la solución monomérica durante 240 min.

Al terminar la adición de las soluciones, se mantuvo el reactor a 80 °C y bajo agitación por una hora más hasta observar poco o ningún reflujo. Una vez terminado el tiempo de polimerización o reacción se dejó enfriar el reactor hasta que alcance una temperatura constante de 45 °C y se agregó el bactericida BIT 20, 100 %, The Dow Chemical Company en una concentración de 1,91 BOM. Posterior al proceso de polimerización se envasó el producto para la caracterización de la emulsión. Este proceso se repitió 2 veces más con la finalidad de comparar los resultados de las caracterizaciones de los productos finales y de esta manera poder validar la reproducibilidad de la reacción de polimerización.

Para la caracterización de las emulsiones se realizaron los siguientes ensayos:

#### **2.1.1.1 Tamaño de partícula**

Para la determinación del tamaño de partícula (TPP) y la distribución del tamaño de partícula en emulsiones poliméricas polivinil-acrílicas; se realizaron diluciones a concentraciones menores a 0,1 g/mL para obtener una polidispersión menor a 1 (Nobbmann, 2014). Una vez realizadas las respectivas diluciones se procedió a colocarlas en celdas de plástico e introducirlas en un equipo de dispersión dinámica de luz marca Brookhaven Instruments Corporation modelo NanoBrook 90Plus, 0,3 nm. En este proceso se realizaron 5 corridas para determinar el tamaño de partícula de cada muestra, como se presenta en el Anexo II. Como datos de estudio se registraron los tamaños de partículas de cada una de las emulsiones.

#### **2.1.1.2 Viscosidad Brookfield**

Para la medición de la viscosidad (Vis) se utilizó un viscosímetro de cilindros concéntricos Brookfield, modelo RVTDV-II, 0,1 cP/mP·s, se niveló el soporte y el motor. Se seleccionó y acopló al viscosímetro el spindle#00 y el adaptador UL, por el rango de viscosidad esperada. Una vez instalado el equipo se colocó la velocidad de giro en 10 rpm y se prendió la fuente del viscosímetro y se digitó el número de spindle que se eligió. Se prendió el motor y se encendió el equipo. Se apagó el motor y se colocó la muestra en el vaso acoplado al viscosímetro, hasta que la superficie de ésta llegue a la marca indicada por el spindle. Se volvió a prender el motor y se varió la velocidad de giro del spindle hasta que alcanzó valores de torque entre 10 % y 90 %, como lo indica el manual de operación del laboratorio de Farinología de la Escuela Politécnica Nacional (Brookfield Engineering Labs, s.f.). Finalmente se registró el valor de la viscosidad, una vez estable, en unidades de CPS. Además, se anotó el porcentaje de torque y la velocidad de giro (rpm), como se indica en el Anexo II.

### 2.1.1.3 Porcentaje de sólidos

Para determinar el contenido total de sólidos (CTS) se utilizaron contenedores de papel aluminio, mismo que se pesaron vacíos ( $m_p$ ) y con aproximadamente 2 g de las diferentes emulsiones ( $m_o$ ). Luego se los secó en una estufa marca Venticell modelo 55 - Standard, +1 °C a una temperatura de 105 °C por un tiempo de 2 h hasta que alcance un peso constante, como lo indica la norma ISO 124-1992 "Látex-Determinación del contenido de sólidos totales". (ISO Standard, 1992). Posteriormente se los dejó enfriar en un desecador por 10 min, se los pesó inmediatamente ( $m_{f+p}$ ) y se registraron los pesos de cada capacillo para obtener la masa final de cada emulsión ( $m_f$ ). Una vez obtenidos dichos valores se aplicó la ecuación 2.1 para determinar el contenido total de sólidos.

$$\% \text{ masa total} = \frac{m_o}{m_f} \times 100 \quad [2.1]$$

### 2.1.1.4 pH

Para determinar el pH se utilizó un pH-metro marca Hanna modelo HI 2223, 0,01 pH y se realizó la calibración del equipo, para lo cual se vertieron las soluciones tampón en vasos de precipitación de 50 mL, se sumergieron el electrodo de pH y la sonda de temperatura en cada recipiente aproximadamente 4 cm y se removió suavemente. Como el pH esperado era ácido, se utilizaron las soluciones de pH 7,01 como primer tampón y pH 4,01 como segundo tampón. Una vez calibrado el equipo, se repitió el proceso antes mencionado, pero utilizando 30 mL de cada emulsión a analizar. Se esperó a que el electrodo se estabilice, se enjuagó minuciosamente con agua destilada con la finalidad de evitar la contaminación de las otras muestras como lo indica el manual de usuario del pH-metro. Se repitió el proceso con cada muestra y se registraron el pH y la temperatura marcados por el equipo (HANNA instruments, pp. 7-9; Yildirim, 2000, p. 240).

### 2.1.3 VALIDACIÓN DEL ENSAYO DE ABSORCIÓN DE AGUA APLICADO A EMULSIONES VINIL-ACRÍLICAS

Para validar el ensayo de absorción de agua se formaron películas de aproximadamente 3 mm de grosor con las emulsiones vinil-acríticas en moldes de silicona de 7 cm de diámetro, para lo cual se pesó aproximadamente 6 g de cada emulsión. Posteriormente se secaron a 23 °C (temperatura ambiente) durante 15 días a atmósfera ambiente. Las películas libres de agua se las pesó ( $m_{i1}$ ) y se las sumergió en agua destilada por un tiempo de 24 h para volverlas a pesar ( $m_{h1}$ ) y obtener el porcentaje de absorción de agua de las películas, mediante la ecuación 2.2 (Chen, 2011, p. 59).

Una vez obtenidos los resultados anteriores, se realizó el mismo proceso, pero se utilizó una estufa para el secado de las películas a una temperatura aproximada de 50 °C como lo indica la norma ASTM D570 – 98. (2010). “*Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*”; con la finalidad de reducir el tiempo del ensayo. Para esto se pesaron las muestras cada 12 h después de transcurridas las 24 h, hasta cumplir las 48 h, donde el pesaje se realizó cada hora, hasta que el peso de las películas se mantenga constante ( $m_{i2}$ ). Posteriormente se colocaron las películas dentro de recipientes con agua destilada durante 24 h, se realizó el respectivo pesaje ( $m_{h2}$ ) y como punto final se obtuvo el porcentaje de absorción de agua.

$$\% \text{ abs. agua} = \frac{m_i - m_h}{m_i} \times 100 \quad [2.2]$$

Con estas pruebas se logró un tiempo de secado de las muestras menor a los 15 días, con lo que se optimizó la duración de este ensayo con resultados semejantes entre las dos pruebas de secado.

## **2.2 EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LOS MONÓMEROS Y EMULSIFICANTES EN EL DESEMPEÑO DE LAS EMULSIONES OBTENIDAS.**

### **2.2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL DE EMULSIONES POLIMÉRICAS POLIVINIL- VEOVA (VAC-VEOVA) BASE ACUOSA**

Al considerar que uno de los objetivos más importantes fue determinar una combinación de tres factores con dos niveles como son la concentración total de emulsificantes (Rhodafac RS-610 y Igepal 887) –CET-; la concentración del monómero neo-decanoato de vinilo (VeoVa10) –CV10-, y la concentración de estabilizante (vinil sulfonato de sodio) –CVS-, en la que después de la polimerización se obtuviera una emulsión estable con las mejores características hidrofóbicas. Es por este motivo que para estudiar la manera en que influye cada factor sobre las variables de respuestas, como son el porcentaje de absorción de agua, tamaño de partícula (TTP) y potencial Z, se escogieron dos niveles de prueba para cada una de las variables de entrada, que se mencionan a continuación:

CET: Nivel inferior (ni): a = 2,85 BOM, Nivel superior (NS): A = 4,30 BOM

CV10: Nivel inferior (ni): b = 10,00 BOM, Nivel superior (NS): B = 15,00 BOM

CVS: Nivel inferior (ni): c = 0,10 BOM, Nivel superior (NS): C = 0,50 BOM

Es así que la matriz de diseño factorial seleccionada está constituida por un conjunto de ocho puntos experimentales ( $2^3$ ), que se formaron al considerar todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores a estudiar, como se muestra en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Combinaciones de los niveles de los factores a investigar

Experimento	CV10 [BOM]	CSVS [BOM]	CET [BOM]
I	10,00	0,10	2,85
A	10,00	0,10	4,30
B	15,00	0,10	2,85
C	10,00	0,50	2,85
AB	15,00	0,10	4,30
AC	10,00	0,50	4,30
BC	15,00	0,50	2,85
ABC	15,00	0,50	4,30

De igual forma, este diseño experimental  $2^3$  permitió estudiar el efecto individual y de interacción de los distintos factores. Además, por pruebas preliminares, se determinaron los parámetros constantes de esta investigación en unidades BOM, que fueron las siguientes: a) la relación de emulsificantes Rhodafac R610/Igepal 887 igual a 3,60; b) la relación de concentración de monómeros VAc/nBA igual a 4,56; c) la concentración del espesante Natrosol igual a 0,50; d) la concentración de *buffer* bicarbonato de sodio igual a 0,15; e) la concentración del iniciador persulfato de amonio (PSA) igual a 0,08 (solución iniciadora 1) y 0,16 (solución iniciadora 2); f) la concentración de iniciador Trigonox AW70 igual 0,05 (iniciador 3). De la misma forma, una vez finalizada la reacción se mantuvieron constantes g) la concentración del bactericida BIT 20 con un valor de 0,28 y h) la concentración del regulador de pH hidróxido de amonio con un valor de 0,30.

Además, se fijó una relación aproximadamente 70/30 de VAc/resto de monómeros como lo indica Schweigger (2005) para estimar temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero por debajo de la temperatura ambiente, para conferir a las emulsiones poliméricas la capacidad de formación de película. Así mismo, en este diseño se consideró una relación VAc/VV10 > 80 %, cercana a los límites de variación fijados en la literatura (p. 51); tomando en consideración que todo el diseño experimental está basado en cien unidades totales de monómeros (BOM) como se muestran en el Anexo III.

El procedimiento genérico que se siguió para el diseño experimental mencionado en el ítem anterior para la reacción de la polimerización en emulsión se lo describe a continuación:

- Se preparó la solución de emulsificantes, al añadir 72,73 BOM agua destilada y  $\text{NaHCO}_3$  en una concentración de 0,15 BOM y luego lentamente se agregaron los agentes tensoactivos Igepal CO 887, 70 %, Stepan y Rhodafac RS-610, 25 %, Rodhia en una relación de 3,60 BOM/BOM, bajo agitación magnética a 450 rpm por 30 min.
- Posteriormente se prepararon las dos soluciones de iniciador en concentraciones de 0,08 BOM de SVS para la primera (solución iniciadora 1), mientras que para la segunda 0,16 BOM de SVS (solución iniciadora 2).
- Una vez realizadas las soluciones de iniciador, se mezclaron los monómeros VAc, 100 %, Quimicompuestos, S.A. y n-BA, 100 %, The Dow Chemical Company en una relación de 4,56 BOM/BOM, con los monómeros VeoVa 10, 100 %, Momentive y vinil sulfonato de sodio, 30 %, Parchem, y se cargaron las jeringas necesarias para su dosificación.
- Se adicionó la solución iniciadora 1 en 5 min utilizando una bomba de inyección marca Harvard Apparatus modelo 11 Plus 70-2208. Una vez finalizada la inyección, se dosificó el 10 % de solución de monómeros durante 5 min con ayuda de una bomba marca Harvard modelo Standard PHD ULTRA, a un reactor CSTR de vidrio marca CHEMglass de 1000 mL precalentado a una temperatura de 80 °C bajo agitación continua a 135 rpm. Se esperó 10 min, vigilando que la temperatura del reactor se mantuviera constante.

- Se agregó la solución iniciadora 2 en un lapso de tiempo de 230 min, conjuntamente se adicionó el resto de la solución monomérica durante 240 min.
- Al terminar la adición de las soluciones, se mantuvo el reactor a 80 °C y bajo agitación por una hora más hasta observar poco o ningún reflujo.
- Se redujo la temperatura a 70 °C y se esperó a que se estabilice. Con la temperatura fija, se adicionó el iniciador 3 a una concentración de 0,05 BOM.
- Se dejó enfriar el reactor hasta que alcance una temperatura constante de 45 °C y agregó el bactericida BIT 20, 100 %, The Dow Chemical Co. en una concentración de 0,28 BOM y el hidróxido de amonio, 99 %, Jinan Dayin Chemicals Co. a una concentración de 0,30 BOM para finalizar el proceso.
- Se envasó y almacenó el producto para su caracterización

En cuanto al análisis de los factores y de las variables de respuesta se utilizó el software estadístico Statgraphics Centurion, donde se ingresaron los datos solicitados por el programa tal como se detalla en el Anexo IV.

### **2.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES POLIMÉRICAS POLIVINIL-ACRÍLICAS BASE ACUOSA**

Como ensayos de caracterización se llevaron a cabo el porcentaje de absorción de agua, tamaño de partícula y potencia Z. Estas pruebas se llevaron a cabo por triplicado para asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos en cada muestra, como se presentan en el Anexo V.

### **2.2.2.1 Porcentaje de absorción de agua**

Para este ensayo se tomaron parámetros válidos de la norma ASTM D570-98. “*Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*”, para las muestras de las emulsiones que se obtuvieron en la experimentación anterior.

Se dejaron secar las muestras en una estufa durante 48 h a 50 °C, debido a que se ven afectas por temperaturas cercanas a 110 °C. Luego se enfrió en un desecador, y se las pesó con una precisión de 0,0001 g.

Los especímenes acondicionados se sumergieron en un recipiente de agua destilada a una temperatura aproximada de 23 °C. Al finalizar las 24 h, se retiraron las muestras del agua, se secó el exceso de agua en la superficie de las láminas formadas y se las pesó con una aproximación de 0,0001 g (ASTM D570 – 98, 2010).

Por otro lado, y con el objetivo de garantizar la fiabilidad de los datos de respuesta, así como también la reproducibilidad del ensayo, se realizó la prueba por triplicado.

Para evaluar la estabilidad de las emulsiones se consideraron dos parámetros importantes, como son el potencial Z y el tamaño de partículas. A continuación, se indica el método utilizado para los ensayos de estabilidad:

### **2.2.2.2 Tamaño de partícula**

Para la determinación del tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula se realizó el ensayo descrito en la caracterización para la evaluación de la repetibilidad del método de polimerización en emulsión, mediante un equipo de dispersión dinámica de luz (DLS). Con la finalidad de garantizar la fiabilidad de los valores de respuesta, se realizaron cinco corridas para cada una de las muestras correspondientes y se realizó el ensayo por triplicado para cada emulsión.

### 2.2.2.3 Potencial Z

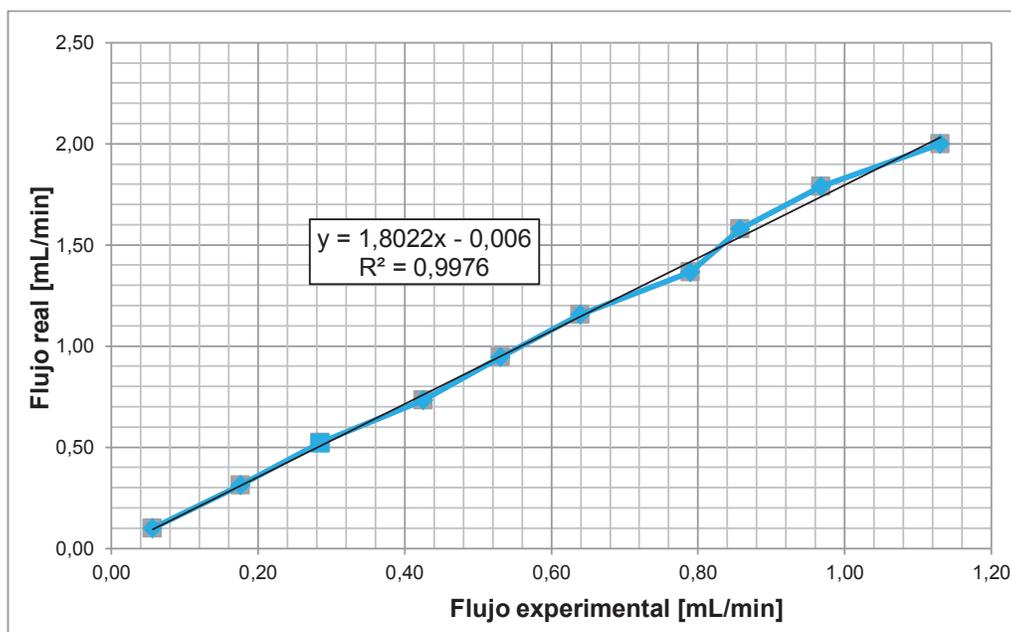
Para la medición del potencial Z se realizaron diluciones de las muestras tomadas de las emulsiones, previamente agitadas para homogenizarlas, en concentraciones menores a 25 mg/mL en 25 mL totales, en función de la sensibilidad del equipo. Una vez hecha las diluciones, se procedió a medir el pH, porque entre los datos que solicita el equipo de medición se encuentran el tamaño de partícula (TPP), concentración y pH. Posteriormente se acopló una celda electroforética al equipo de dispersión dinámica de luz marca Brookhaven Instruments Corporation modelo NanoBrook 90Plus, 0,01 mV y se colocó cada dilución en una celda de plástico, que fue insertada en la celda electroforética, donde las muestras fueron sometidas a un campo eléctrico para la medición del potencial Z en mV. Con el objetivo de garantizar la fiabilidad de los datos de respuesta, se realizó cinco corridas para cada una de las diluciones y el ensayo se llevó a cabo por triplicado.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 CONDICIONES ADECUADAS PARA LA OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES.

##### 3.1.1 ESTABLECIMIENTO DE UN SISTEMA DE REACCIÓN PARA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

A continuación, se presentan las curvas de calibración para las dos bombas dosificadoras de inyección en la Figura 3.1, empleadas en la alimentación de los componentes de la reacción de polimerización en emulsión.

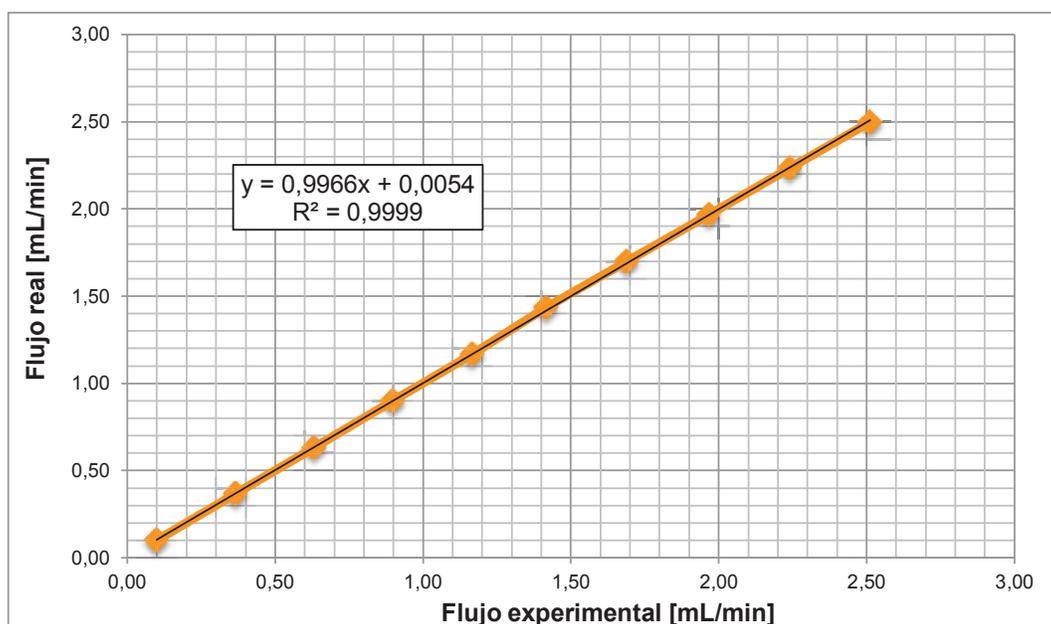


**Figura 3.1.** Curva de calibración del flujo dosificado por la bomba Harvard Apparatus, modelo 11Plus

En la figura anterior se puede observar la curva de calibración de la bomba de inyección de iniciador Harvard Apparatus, modelo 11Plus. Se puede apreciar que existe una desviación del flujo marcado por el equipo de aproximadamente 1,8 con respecto al flujo real medido. Lo que indica que se debe considerar la ecuación descrita por el gráfico para estimar el flujo real que se desea dosificar con este equipo, caso contrario el tiempo de alimentación se extendería

demasiado y los resultados estimados no serían verídicos con respecto a los flujos establecidos por pruebas preliminares.

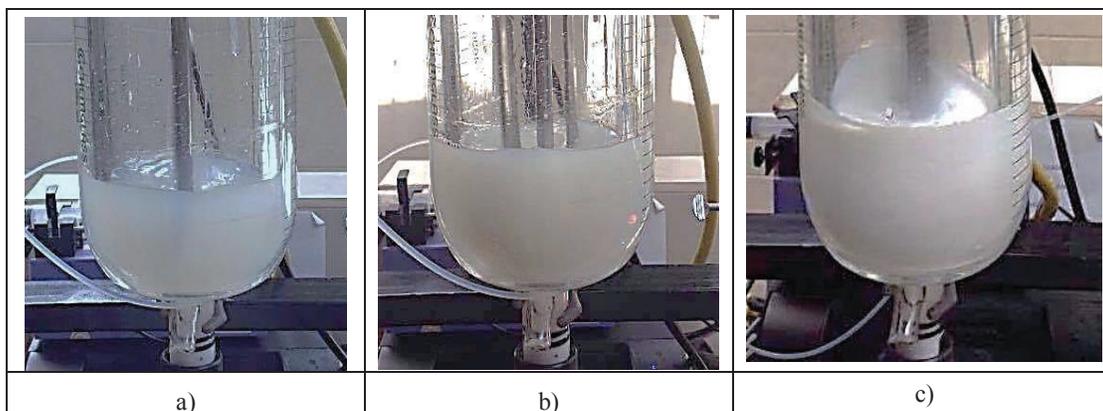
De igual forma, en la Figura 3.2 se presenta la curva de calibración para la bomba dosificadora de monómeros Harvard, modelo Standard PHD ULTRA. En dicha figura se muestra que la desviación que existe entre el flujo real y el flujo teórico es mínima. Esta situación se debe probablemente a errores experimentales de medición. Por este motivo no se tomó en consideración la desviación presentada en esta curva para los flujos dosificados por esta bomba.



**Figura 3.2.** Curva de calibración del flujo dosificado por la bomba Harvard, modelo Standard PHD ULTRA

### 3.1.2 EVALUACIÓN DE LA REPETIBILIDAD DEL MÉTODO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

A continuación, se presentan en la Figura 3.3 los resultados obtenidos en la reproducibilidad del método de polimerización en emulsión con base acuosa de vinil acetato y n-butil acrilato como monómeros.



**Figura 3.3.** Ensayo de polimerización en emulsión para las muestras a reproducir a) inicio de la reacción; b) propagación c) terminación de la reacción polimérica

En la Figura 3.3 se puede observar el proceso de la reacción de polimerización; en primer lugar, se presenta un líquido que contiene la fase acuosa constituida por agua, agentes tensoactivos, iniciador y 10 % de la solución de monómeros que se añadió paulatinamente. Esta solución comenzó a tornarse de un color blanquecino-azulado (a), lo que indica que ha comenzado el proceso de polimerización, por ende, se han formado una gran cantidad de partículas de tamaño muy pequeño, conocidas como partículas primarias. El proceso de polimerización continuó (b) hasta alcanzar un color blanco puro y donde el líquido se volvió más viscoso por el aumento en el contenido sólido (c) en contraste al mostrado en la Figura 3.3.a (Acle, 2002, p. 19).

Los datos conseguidos como resultado de la caracterización de la emulsión obtenida por triplicado se muestran en la Tabla 3.1, en la que se puede observar que la viscosidad disminuye conforme aumenta el tamaño de partícula (Salager, 1999, p. 16), a pesar a que el coeficiente de variación del tamaño es menor al 10 %, con un valor de 4,39 %. En cuanto al contenido sólidos totales, se formuló la emulsión para lograr un 55 % de sólidos, y se obtuvo 52,47 % de sólidos totales, con una conversión promedio del 95,41 %. Con estos resultados se puede decir que se ha logrado validar el sistema de reacción para polimerización y desarrollo de emulsiones, puesto que se obtuvieron porcentajes de conversión superiores al 90 % (Acle, 2002, p. 33).

**Tabla 3.1.** Caracterización de los ensayos de reproducibilidad

Muestra	TPP [nm]	CTS [%]	pH	Viscosidad [CPS a 25]	Conversión [%]
AC I	121,20	52,5	1,58	233,57	95,45
AC II	112,60	52,76	1,73	248,7	95,93
AC III	122,30	52,16	1,67	223,35	94,84
Promedio	118,70 ± 5,31	52,47 ± 0,30	1,66 ± 0,08	235,21 ± 12,75	95,41 ± 0,55
Coef. Variación [%]	4,39	0,57	4,82	5,42	0,58

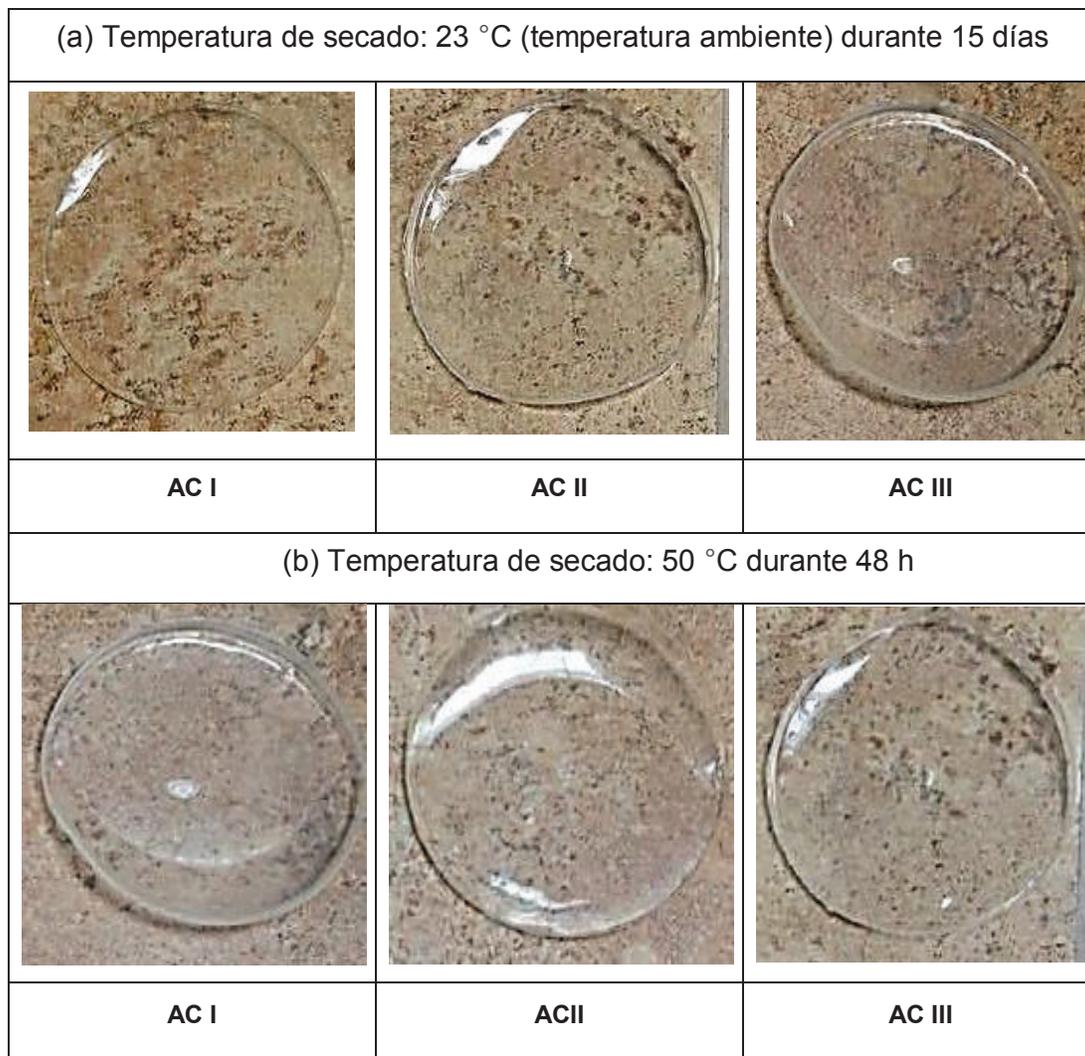
Los histogramas obtenidos mediante DLS para el tamaño de partícula promedio se muestran en el Anexo II

Además, con los valores obtenidos en la caracterización y sus correspondientes coeficientes de variación menores al 10 %, se alcanzó el fin esperado que era la repetibilidad del método de polimerización en el sistema instalado.

### 3.1.3 VALIDACIÓN DEL ENSAYO DE ABSORCIÓN DE AGUA APLICADO A EMULSIONES VINIL-ACRÍLICAS

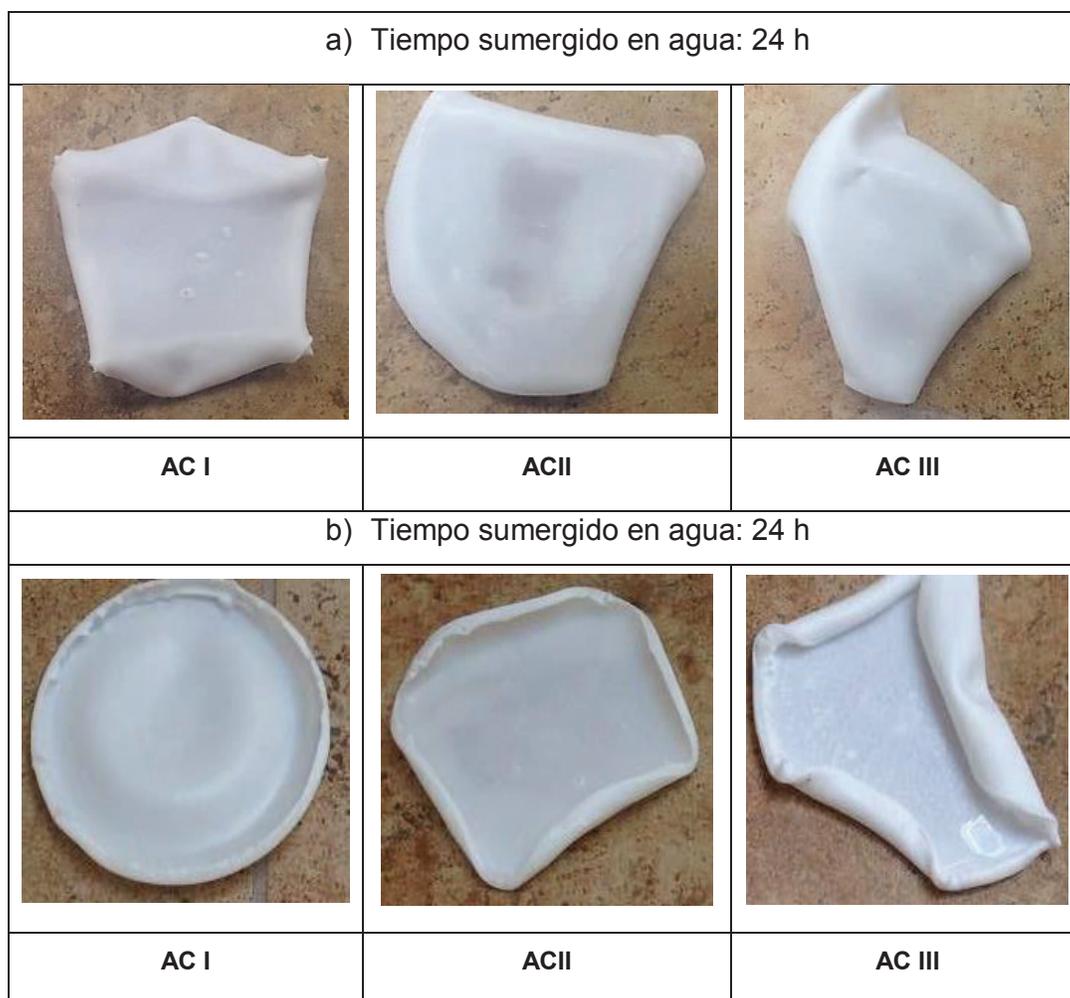
En esta parte del estudio se muestran los resultados de la validación del ensayo de absorción de agua aplicado en las emulsiones vinil-acrílicas antes descritas.

En la Figura 3.4 se pueden observar las películas formadas con las emulsiones vinil-acrílicas. En la sección a) se presentan las imágenes después de transcurridos 15 días a una temperatura de secado aproximada a 23 °C (temperatura ambiente); mientras que en la parte b) se muestran las películas de vinil-acrílicas obtenidas en la sección 2.1.2, posterior a 48 h de secado a una temperatura de 50 °C. Así, se enfatiza que en los dos casos las láminas formadas son rígidas y totalmente transparentes, pero conservan parte de su flexibilidad. Además, se puede recalcar que las películas no presentan imperfecciones en su superficie, como ampollas o burbujas, es decir, son totalmente lisas. Lo que denota la alta calidad de la emulsión polimérica formada para futuras aplicaciones en pinturas como material ligante (Schweigger, 2005, p. 52).



**Figura 3.4.** Validación del ensayo de absorción de agua con las tres emulsiones para la reproducibilidad a) temperatura ambiente para el secado (23 °C) durante un tiempo de 15 días; b) temperatura de secado 50 °C por un lapso de 48 h

Por otro lado, en la Figura 3.5 se presentan las mismas películas después de ser sumergidas por un lapso de 24 h en agua destilada. Como se puede notar las películas han perdido su rigidez y transparencia, se tornaron de un color blanco puro y perdieron su forma original. Otro detalle a notar es que algunas de las películas, como por ejemplo la a) ACI, b) ACII y ACIII presentan ampollas en la superficie e hinchamientos, lo cual es un indicador de la pérdida de resistencia mecánica y de adhesión (Giudice y Pereyra, 2009, p. 6).



**Figura 3.5.** Muestras de las emulsiones después de transcurridas las 24 h sumergidas en agua para los casos a) y b)

Es importante destacar que una vez que estas placas perdieron toda el agua absorbida durante los ensayos, recobraron su transparencia, se volvieron más rígidas que las películas iniciales, pero no recuperaron su aspecto original, puesto que se mantuvieron los apollamientos y las diferentes formas que adquirieron después del ensayo de absorción de agua.

A continuación, se presenta en la Tabla 3.2 los resultados obtenidos del porcentaje de absorción de agua para los dos ensayos. Como se puede observar, el valor de las desviaciones estándar para cada uno de los casos es inferior a 0,1 %, lo que indica que los valores obtenidos para los diferentes tiempos y temperaturas de secado son semejantes entre métodos y son

reproducibles. Además, se presentan coeficientes de variación inferiores al 1 %, lo que demuestra que se logró validar el ensayo de absorción de agua bajo las condiciones de 50 °C como temperatura de secado durante 48 h, ya que los porcentajes de absorción son comparables con los obtenidos al utilizar el ensayo de absorción de agua con una duración de 15 días a 23 °C, propuesto por Chen, (2011) en su investigación “*Aspects of Water Sensitivity of PVAc Latex Films*” (p. 59).

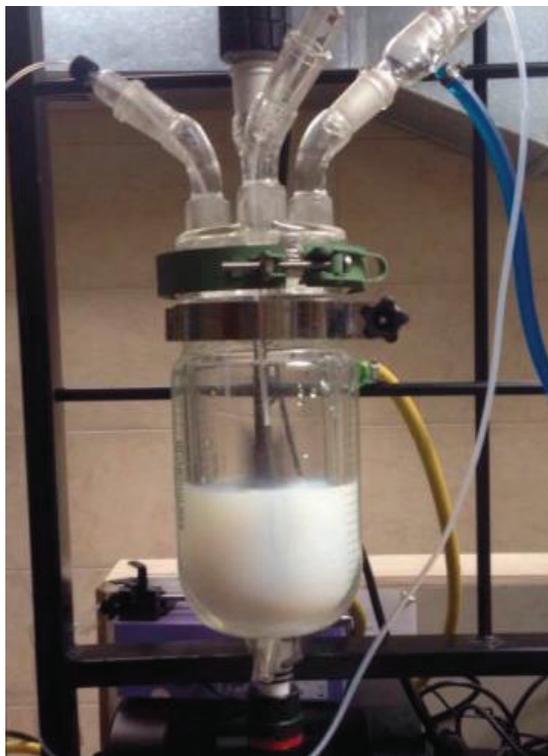
**Tabla 3.2.** Datos obtenidos para el ensayo de absorción de agua aplicado a las emulsiones vinil-acríticas a tiempos de 360 h a 23 °C y 48 h a 50 °C

Temperatura [°C]	23	50		
Tiempo [h]	360	48		
Experimento	Porcentaje absorción H <sub>2</sub> O [%]	Porcentaje absorción H <sub>2</sub> O [%]	Prom. Porcentaje absorción H <sub>2</sub> O [%]	Coef. Variación [%]
AC I	19,6600	19,5814	19,6207 ± 0,0555	0,2834
AC II	19,2374	19,3144	19,2759 ± 0,0545	0,2822
AC III	19,9143	19,9759	19,9451 ± 0,0436	0,2183

## 3.2 INFLUENCIA DE LOS MONÓMEROS Y EMULSIFICANTES EN EL DESEMPEÑO DE LAS EMULSIONES OBTENIDAS.

### 3.2.1 EMULSIONES POLIMÉRICAS POLIVINIL-VEOVA (VAC-VEOVA) CON BASE ACUOSA

A continuación, se muestra en la Figura 3.6 la representación de la polimerización de emulsión desarrollada para el diseño experimental en la obtención de emulsiones VAc-VeoVa con base acuosa.



**Figura 3.6.** Polimerización en emulsión de una de las emulsiones VAc-VeoVa del diseño experimental

Se puede destacar la coloración blanca lechosa con una tonalidad azulada de la emulsión, lo que es un sinónimo de que el tamaño de partícula se encuentra dentro de un rango de 150 nm a 300 nm. Esto es el resultado de los parámetros de la polimerización (Schweigger, 2005, p. 49), que en este diseño fueron la concentración total de emulsificante, concentración de monómero VeoVa 10 y de vinil-sulfonato de sodio y las condiciones de reacción, como la velocidad de agitación (135 rpm) y la velocidad de dosificación de reactivos.

Además, se puede observar que la emulsión no presenta burbujeo durante el proceso, lo cual es una evidencia de que los tiempos para la dosificación de los reactivos son adecuados para este proceso. De haberse presentado burbujeo hubiese sido necesario la utilización de antiespumantes para evitar este efecto abrupto no deseado, ocasionado por la inestabilidad durante la reacción (Schweigger, 2005, p. 73).

### 3.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES POLIMÉRICAS POLIVINIL-ACRÍLICAS BASE ACUOSA

La caracterización que se efectuó a las emulsiones poliméricas VAc-VeoVa producidas en este diseño experimental fueron el porcentaje de absorción de agua, tamaño de partícula y potencial Z.

#### 3.2.2.1 Porcentaje de absorción de agua

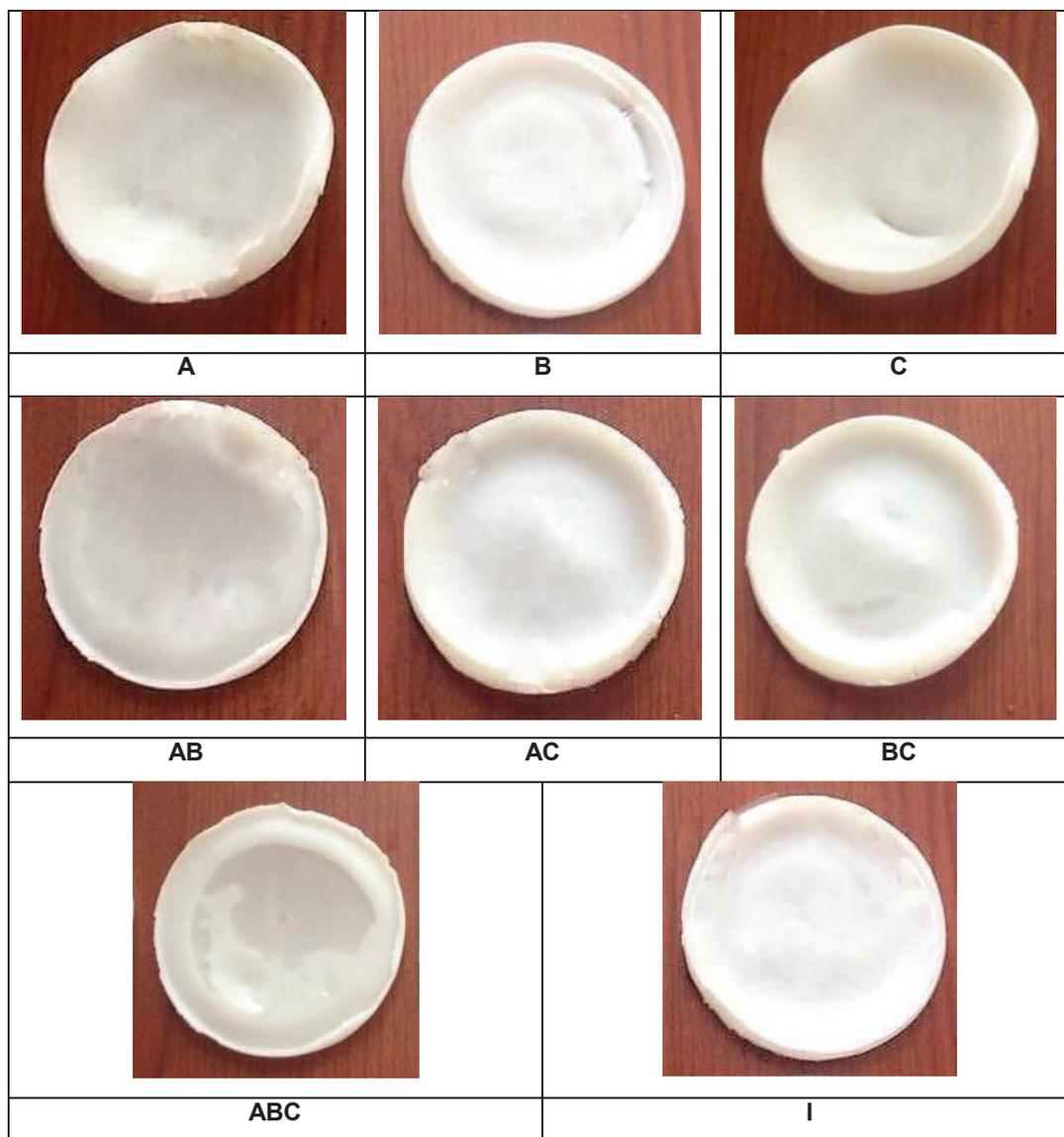
A continuación se presenta en la Figura 3.7 las láminas formadas con las emulsiones vinil-VeoVa de este diseño experimental.



**Figura 3.7.** Láminas de emulsiones VAc-VeoVa después de transcurrido el tiempo de secado (48 h) a una temperatura de 50 °C

Como se puede observar, las láminas son altamente translúcidas y al sentido del tacto se pudo palpar su rigidez, sin embargo las muestras A, AC y BC presentan una tonalidad anaranjada; mientras que las películas I y AB son de color crema con una tonalidad amarillenta y, finalmente están B, C y ABC de un tono blanquecino.

En la Figura 3.8 se presenta una comparación gráfica de las láminas formadas con las emulsiones vinil-VeoVa después de ser sumergidas en agua destilada por un lapso de 24 h.



**Figura 3.8.** Láminas de emulsiones VAc-VeoVa después de estar sumergidas en agua por un lapso de 24 h

Como se puede observar, todas las películas perdieron su alta transparencia, rigidez y tomaron un color blanquecino, por lo que perdieron la tonalidad amarilla y el color crema-amarillento. Además se puede destacar que las láminas aumentaron su tamaño por efecto de su hinchamiento por la absorción de agua en este período.

Se debe señalar que en toda la experimentación las láminas de VAc-VeoVa 10 después de ser sumergidas en agua por un tiempo de 24 h y volverse a secar, recuperaron su alta transparencia, pero esta vez todas las películas tomaron la coloración amarillenta y se volvieron mucho más rígidas que las películas formadas en un inicio.

Adicionalmente, en la Tabla 3.3 se presentan los datos obtenidos como resultado del ensayo de absorción de agua. Se puede observar que los experimentos AB y ABC son los que presentan los menores valores del promedio del porcentaje de absorción de agua como son  $7,73 \pm 0,20$  % y  $6,70 \pm 0,33$  %, con sus respectivos coeficientes de variación de 2,59 % y 4,93 % respectivamente; estos últimos al ser menores al 10 % se consideran porcentajes bajos, lo cual es favorable para esta parte de la caracterización. Así, los experimentos AB y ABC corresponden a los niveles más altos de dos de las variables en estudio, como son la concentración total de emulsificantes Rhodafac RS-610 e Igepal 887 (4,30 BOM) y del monómero VeoVa 10 (15,00 BOM). En contraste, se encuentran las muestras C y BC con valores promedio de  $11,23 \pm 0,10$  % y  $11,54 \pm 0,22$  %, respectivamente; mismas que corresponden al nivel inferior de CET (2,85 BOM) y el superior de CSVS (0,50 BOM).

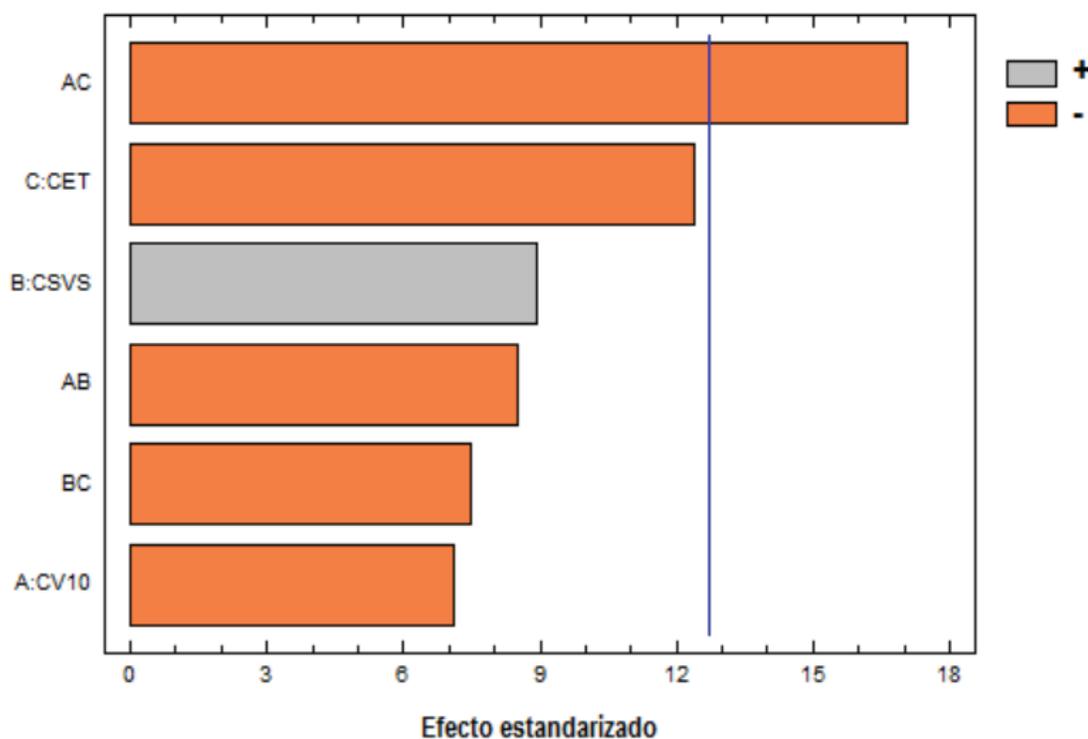
**Tabla 3.3.** Resultados del ensayo de porcentaje de absorción de agua en las emulsiones VAc-VeoVa base acuosa obtenidas

Experimento	CET [BOM]	CV10 [BOM]	CSVS [BOM]	Promedio abs. agua [%]	Coef. variación [%]
I	2,85	10,00	0,10	$8,18 \pm 0,18$	2,20
A	4,30	10,00	0,10	$9,60 \pm 0,08$	0,83
B	2,85	15,00	0,10	$10,41 \pm 0,21$	2,02
C	2,85	10,00	0,50	$11,23 \pm 0,10$	0,89
AB	4,30	15,00	0,10	$7,73 \pm 0,20$	2,59
AC	4,30	10,00	0,50	$11,00 \pm 0,07$	0,64
BC	2,85	15,00	0,50	$11,54 \pm 0,22$	1,91
ABC	4,30	15,00	0,50	$6,70 \pm 0,33$	4,93

Los porcentajes de absorción obtenidos en este ensayo se encuentran en Anexo V

A continuación, se presenta los resultados del análisis estadístico del diseño experimental para el porcentaje de absorción de agua. Para esto se utilizó el programa estadístico Statgraphics Centurion, en el que se obtuvo que la combinación de la concentración del monómero VeoVa 10 y la de los emulsificantes es la variable que afecta de forma significativa este factor de respuesta. De este modo se pudo notar que mientras mayor sean estos dos parámetros se tendrá un menor porcentaje de absorción de agua, como se indica en la Tabla 3.3.

En la Figura 3.9 se puede apreciar que las variables de diseño no presentaron efectos significativos en los rangos de concentraciones utilizadas, sin embargo, existe una interacción entre la concentración total de emulsificante y la concentración del monómero VeoVa 10 como variable significativa.

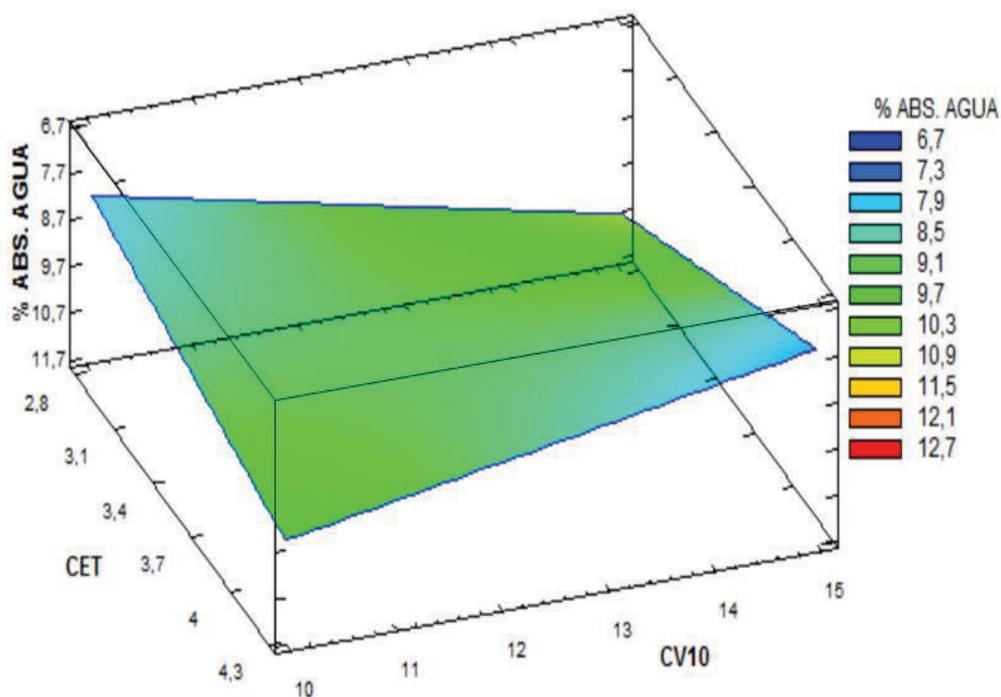


**Figura 3.9.** Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de absorción de agua, R-Cuadrada = 99,86 %

Esta influencia se ve representada en la Figura 3.10, donde se puede verificar que los menores porcentajes de absorción de agua se producen por la

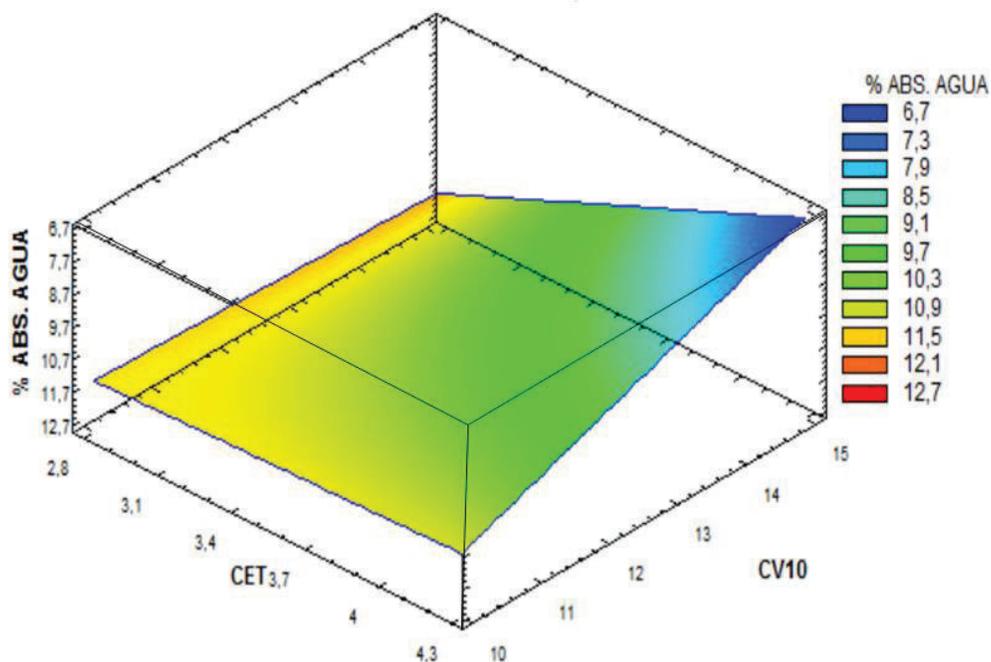
combinación de una alta concentración de VeoVa 10 y de emulsificantes totales.

De igual forma, se puede apreciar que un tono azulado, asociado a los porcentajes menores de absorción de agua, también se encuentra en la zona de bajas concentraciones de estas dos variables, pero con menor intensidad. Todo esto al mantener CSVS en un valor de 0,10 BOM como parámetro constante.



**Figura 3.10.** Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CET Y CV10, manteniendo CSVS=0,10 BOM

En contraste, al conservar el valor de CSVS en 0,50 BOM se puede observar como el diagrama de superficie de la Figura 3.11 muestra un cambio de colores fríos a los más cálidos. Por lo que se puede evidenciar claramente el efecto de la interacción de las variables CV10 y CET. Igual que en el gráfico anterior, se observa la presencia de la tonalidad azul en la zona de altas concentraciones del monómero en estudio y de los emulsificantes. Pero al contrario de la Figura 3.10, se evidencia que a bajas concentraciones de CET y CV10 se obtienen los más altos porcentajes de absorción de agua.



**Figura 3.11.** Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CET Y CV10, manteniendo CSVS=0,50 BOM

Este comportamiento se debe probablemente a la naturaleza voluminosa de las ramificaciones hidrófobas del co-monómero VeoVa 10, puesto que según lo indicado por Bassett (2001), dichas ramificaciones son lo suficientemente largas para proporcionar protección a los segmentos VAc vecinos y producir un efecto paraguas que evita de esta forma su hidrólisis (p. 44). Asimismo, otro factor probablemente influyente es que este tipo de ésteres ramificados tienen valores notablemente inferiores de oxígeno, comparados con los de otros tipos de monómeros, que es el constituyente más polar de las moléculas de polímero (p. 46). Además, debido a las relaciones de reactividad entre VAc y VeoVa 10 próximas a la unidad, reaccionan aleatoriamente para interrumpir las secuencias VAc, lo que permite mayor resistencia al agua por parte de la molécula de polímero.

Este efecto de repulsión al agua también se puede explicar de la siguiente manera: cuando el agua está en contacto con una sustancia apolar como lo es el VeoVa 10, los puentes de hidrógeno, que mantienen unidas las moléculas de agua, generan una leve perturbación, con ello se produce una distorsión de estas moléculas, lo que restringe su movimiento y por consiguiente, incrementa

su entropía neta. Este incremento determina en parte la actividad de las sustancias anfipáticas (agentes emulsificantes), que hace que las moléculas del monómero VeoVa 10 se orienten sobre la superficie del agua, y la magnitud de la energía libre de superficie que caracteriza la formación de micelas (Romo, 1993, p. 223). De igual modo, por la alta estabilidad estérica que presenta este tipo de emulsiones, mismas que se ven favorecidas por la adición de un emulsificante no-iónico (Igepal CO 887), la cantidad de agua que es absorbida por la película en condiciones de equilibrio entre los espacios intermoleculares es menor mientras mayor sea la concentración de los componentes monoméricos y emulsificantes, haciendo énfasis en el VeoVa 10, que es el de menor solubilidad en agua, como se puede observar en la Tabla 1.1 (Romo, 1993, p. 223; Giudice y Pereyra, 2009, p. 6).

Así mismo, se debe considerar que en este diseño experimental se utilizó una combinación de emulsificantes aniónico-no iónico como fueron Rhodafac RS-610 e Igepal CO 887, respectivamente. Esto tiene una gran influencia en las características hidrófobas de las emulsiones, debido a que el agente tensoactivo no-iónico presenta en su estructura grupos oxietileno ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) que son menos hidrófilos que los grupos  $-\text{OH}$ , pese a que en el emulsificante existe un balance entre grupos hidrofílicos e hidrofóbicos (Romo, 1993, p. 78).

Se han encontrado estudios que demuestran que el uso de agentes tensoactivos no-iónicos con grado reducido de ramificación del grupo oxietileno como es el caso del Igepal, que está formado por su parte hidrofóbica  $\text{C}_9\text{H}_{19}$  y su parte hidrofílica  $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , da como resultado un aumento del peso molecular del copolímero formado y, en consecuencia, un aumento en su resistencia al agua (Warson y Finch, 2001, p. 734). Finalmente, otro factor a considerar es que los emulsificantes están formados por una cabeza hidrofóbica y una parte hidrofílica que pueden incidir en la propiedades de la emulsión formada (Jönsson, Lindman, Holmberg, y Kronberg, 2003, p. 3).

A continuación, se presenta la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos experimentales, donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales (BOM). La ecuación del modelo ajustado para la

predicción del porcentaje de absorción de agua que considera las variables establecidas en esta investigación en la Tabla 3.4, es la siguiente:

**Tabla 3.4.** Coeficiente de regresión para la variable de salida porcentaje de absorción de agua

Coeficiente	Estimado
constante	-19,5780
A:CV10	2,2922
B:CSVS	28,1795
C:CET	7,4026
AB	-1,0875
AC	-0,6007

$$\begin{aligned} \% \text{ ABS. AGUA} = & 19,5780 + 2,2922 * \text{CV10} + 28,1795 * \text{CSVS} + 7,4026 \\ & * \text{CET} - 1,0875 * \text{CV10} * \text{CSVS} - 0,6007 * \text{CV10} * \text{CET} \\ & - 3,2845 * \text{CSVS} * \text{CET} \end{aligned} \quad [3.1]$$

### 3.2.2.2 Tamaño de partícula

Para determinar de forma cuantitativa el tamaño de partícula de cada una de las emulsiones formadas en este diseño experimental se utilizó un ensayo de DLS y se obtuvieron los resultados presentadas en la Tabla AIV-2. A continuación se muestra la Tabla 3.5 con los valores promedio de tamaño de partícula correspondientes a cada uno de los experimentos realizados en este diseño factorial debido a que no existe una diferencia estadística significativa entre los datos de cada muestra. También se obtuvieron sus correspondientes coeficientes de variación, que como se puede observar se encuentran en un rango entre 0,36 % y 4,09 %.

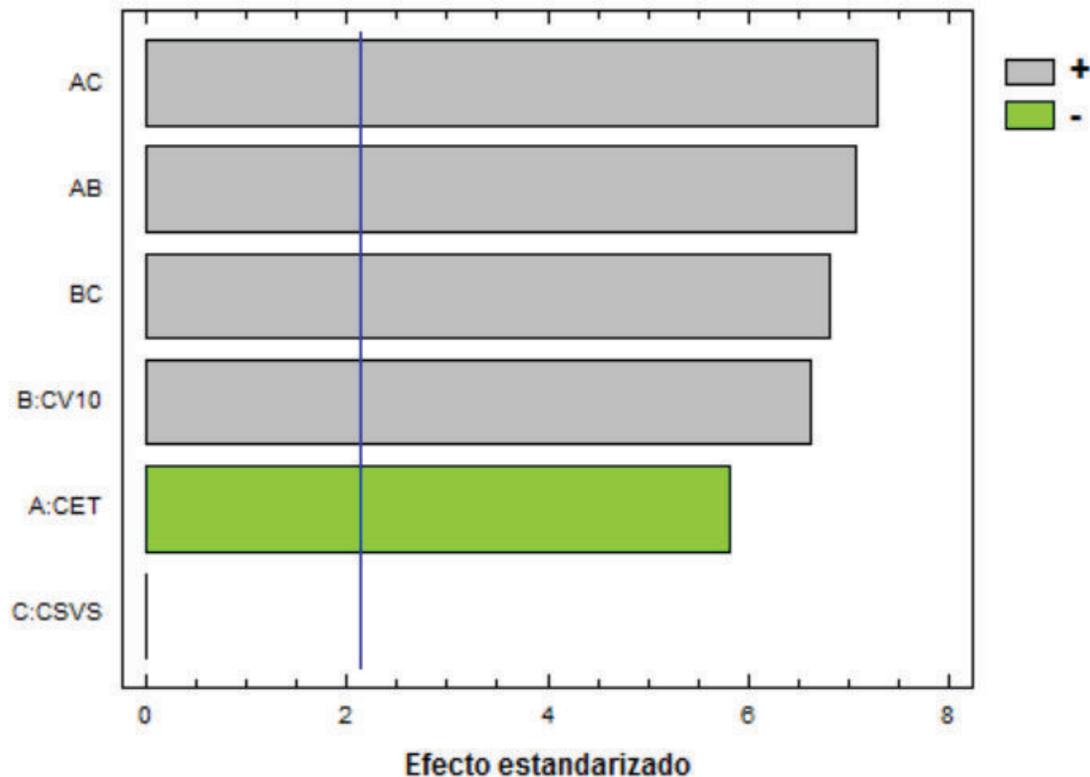
**Tabla 3.5.** Variación del tamaño de partícula de emulsiones VAc-VeoVa

Experimento	CET [BOM]	CV10 [BOM]	CSVS [BOM]	Promedio TPP [nm]	Coef. variación [%]
I	2,85	10,00	0,10	312,00 ± 9,28	2,97
A	4,30	10,00	0,10	143,40 ± 1,84	1,28
B	2,85	15,00	0,10	243,07 ± 2,36	0,97
C	2,85	10,00	0,50	223,20 ± 6,40	2,87
AB	4,30	15,00	0,10	190,30 ± 5,09	2,67
AC	4,30	10,00	0,50	173,70 ± 1,22	0,70
BC	2,85	15,00	0,50	266,17 ± 0,95	0,36
ABC	4,30	15,00	0,50	305,57 ± 12,51	4,09

Los histogramas obtenidos se obtienen mediante DLS se muestran en el Anexo VI y los datos utilizados para el promedio TPP en el Anexo V

La Tabla 3.5 muestra que se lograron los menores valores de tamaños de partícula con las muestras A y AB, mientras que las medidas más altas se obtuvieron con las muestras I y ABC. Se puede observar además, que los experimentos A y ABC, que presentan el nivel inferior y superior de la concentración de VeoVa 10 con un valor constante de la concentración total de emulsificantes, presentan valores de  $143,40 \pm 1,84$  nm y  $305,57 \pm 12,51$  nm, respectivamente. Estas variaciones se pueden explicar con el estudio realizado por Hwu y Lee (2012), en el que demuestran que los tamaños de partícula son inversamente proporcionales a la hidrofilia de la concentración de monómero, pese a que los efectos del monómero en este factor de respuesta no son tan significativos (p. 188), como se observa al comparar A y AB, en las que lo único que varía es CV10.

Para determinar si existe algún tipo de influencia de las tres variables establecidas para este estudio se procedió a realizar un análisis de varianza (ANOVA) con ayuda del programa estadístico Statgraphics Centurion con la información presentada en la Tabla AIV.2, que muestra los tamaños de partícula medidos por triplicado. Así, se puede apreciar en la Figura 3.12 el diagrama de Pareto, con un 95 % de confiabilidad, se puede aseverar que en el tamaño de partícula influyen las variables CET (A), CV10 (B), además de su interacción (AB) y de las interacciones con CSVS (C), como son (AC) y (BC).



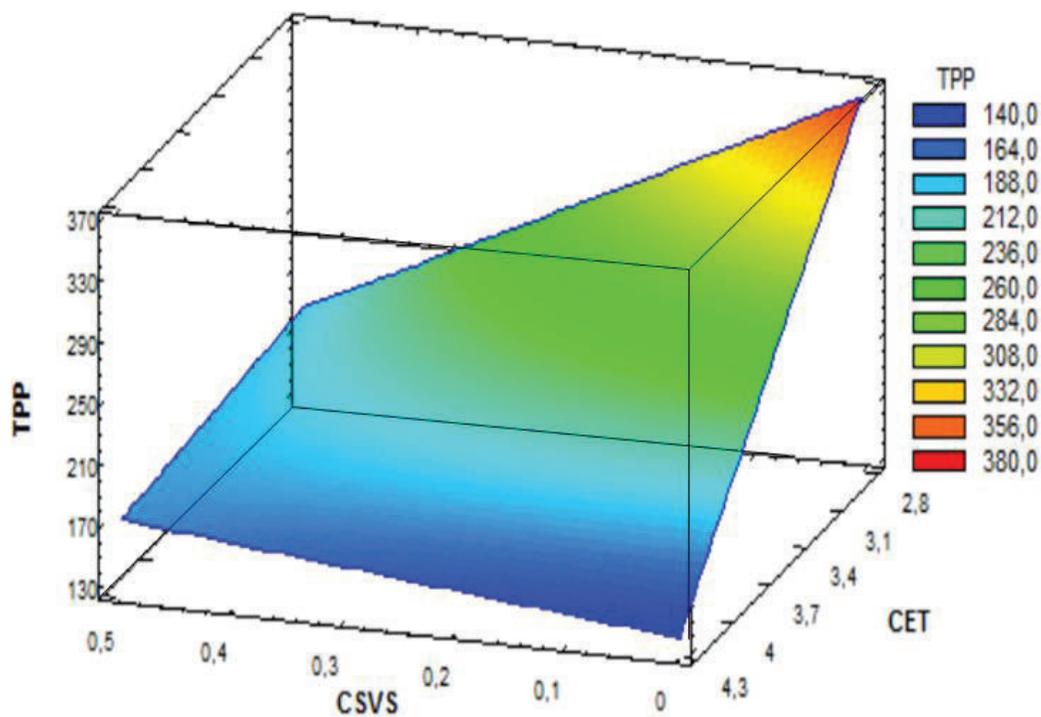
**Figura 3.12.** Diagrama de Pareto estandarizado para el tamaño de partícula (R-Cuadrada = 93,80 %)

La influencia del factor concentración total de emulsificantes se explica al recalcar que a altas concentraciones de surfactante disminuye la tensión superficial y se estabiliza la formación de partículas más pequeñas y homogéneas. Asimismo, una baja cantidad de surfactante causa inestabilidad (McClements, 2012, p. 15), este efecto se evidencia en los experimentos A, AB y AC, que son las emulsiones que presentan los valores más bajos en cuanto a tamaño de partícula de este diseño experimental. Se conoce por bibliografía que a tamaños menores de partícula se forman emulsiones más estables en comparación a las que presentan tamaños más grande, dado que tienen una mayor probabilidad a la agregación y coalescencia (Guio, 2015). Además, se debe considerar que las concentraciones de surfactante, garantizan la capacidad del control de distribución de tamaño de partícula (Riangjanapatee y Okonogi, 2012).

Como se mencionó anteriormente, otro factor importante es la concentración de VeoVa 10, misma que tiene influencia en el tamaño si las partículas recién desarrolladas no son estabilizadas por las moléculas de surfactante, se ejercen interacciones hidrofóbicas generadas por la concentración del monómero VeoVa 10, que conducen a la agregación y la inestabilidad de la emulsión (Weiss et al., 2008, p. 151). Por lo antes mencionado, se espera que el tamaño de partícula sea inferior en las emulsiones con una mayor concentración de emulsificante (4,30 BOM) y una menor concentración del monómero hidrofóbico (0,10 BOM), como es el caso del experimento A, que comprueba lo dicho en el estudio que respalda la evaluación de la influencia de estas dos variables en el tamaño de partícula.

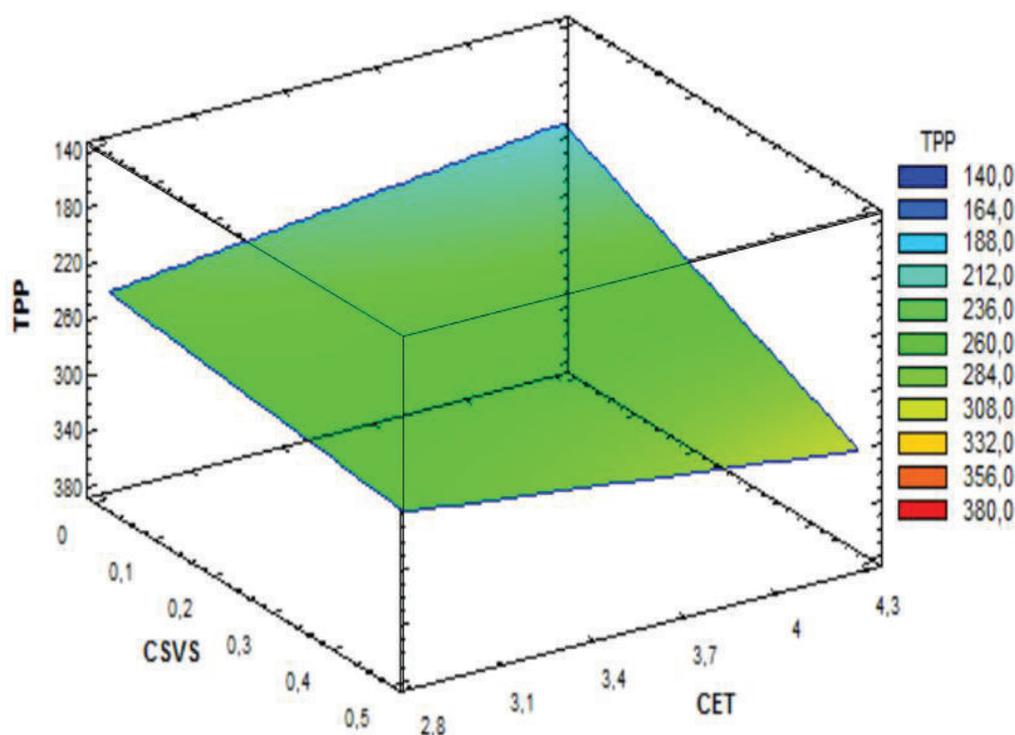
La interacción que existe entre los emulsificantes Rhodafac RS-610 e Igepal 887 con el SVS, según los resultados obtenidos en el análisis estadístico, también influye significativamente en el tamaño de partícula de las emulsiones. Como se muestra en la Figura 3.13, al mantener CV10 constante en su límite inferior (10 BOM) e incrementar CET de 2,85 BOM a 4,30 BOM y disminuir CSVS de 0,50 BOM hasta un valor de 0,10 BOM, como es el caso del experimento A, el tamaño de partícula disminuye.

Este comportamiento se explica con la investigación realizada por Garti y Lutz, (2004) en la que se estudia la influencia de la concentración de los emulsificantes en el tamaño de partícula, que sostiene que al aumentar la concentración de surfactante y agregar emulsificantes monoméricos, como lo es el SVS, contribuye a mejorar la estabilidad de la emulsión y de esta forma, disminuir el tamaño de partícula (p. 563).



**Figura 3.13.** Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CET y CSVS, manteniendo CV10=10,00 BOM

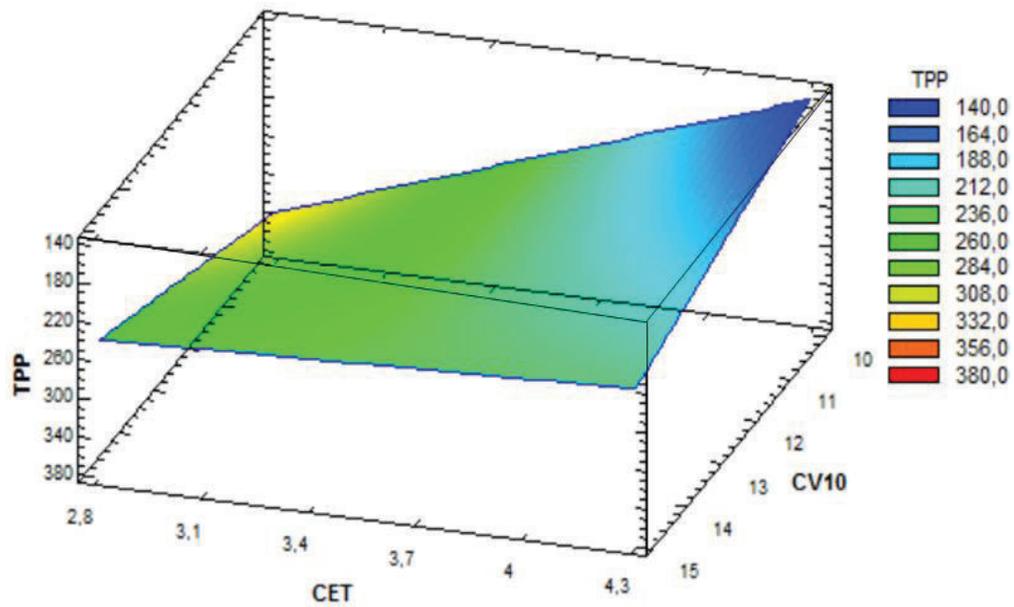
Adicionalmente al estudio antes mencionado, se presentan en la Figura 3.14 el diagrama de superficie de respuesta que representa lo que ocurre con los experimentos B y ABC, que al igual que en el caso antecedente, se incrementó CET (4,30 BOM) y CSVS (0,50 BOM), pero se mantuvo constante CV10 en un valor de 15,00 BOM. Este cambio mostró resultados diferentes a los expuestos en la Figura 3.13, donde al disminuir la concentración total de emulsificantes y la concentración de vinil sulfonato también se reduce el valor del tamaño de partícula, con lo cual se alcanzaron valores de 305,57 nm y 243,07 nm en las muestras ABC y B, respectivamente.



**Figura 3.14.** Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CET y CSVS, manteniendo CV10=15,00 BOM

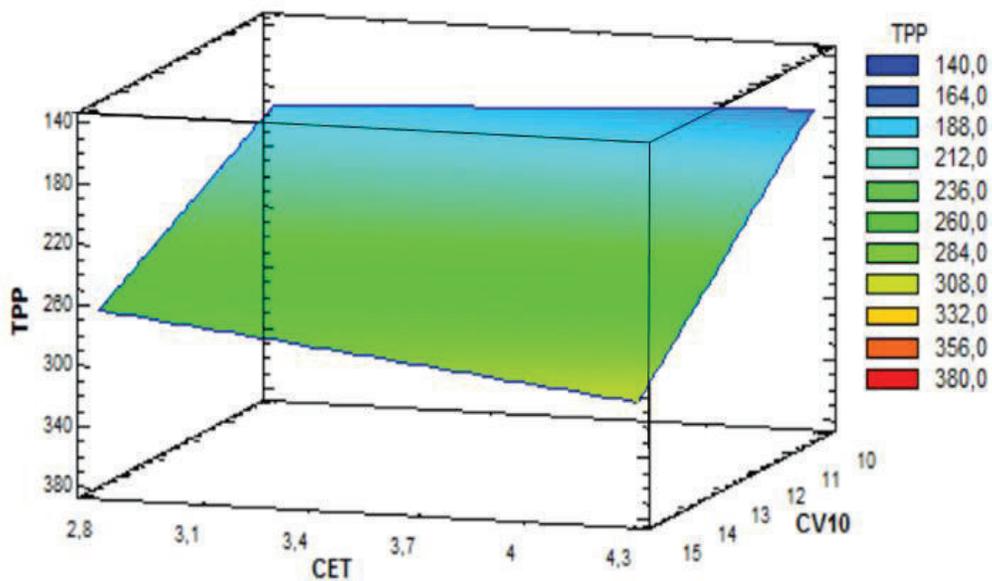
En cuanto al comportamiento registrado en la Figura 3.15, que muestra la influencia de la interacción entre la concentración total de emulsificantes y monómero VeoVa 10, se puede destacar que al mantener constante la concentración de vinil sulfonato en 0,10 BOM, un aumento de CET y una concentración cercana o igual a 10,00 BOM de VeoVa 10 contribuyen a obtener un menor tamaño de partícula. Mientras que a una concentración mayor del monómero y bajas concentraciones de emulsificantes se presenta el efecto contrario, es decir, un incremento en el tamaño de partícula.

Se debe resaltar que existe un cambio de coloración en este gráfico de superficie de respuesta bastante notorio; donde se observa la variación desde tonos azules, que corresponden a un tamaño de partícula menor, hasta una coloración amarillo-anaranjada, que está asociada a tamaños mayores. Esto demuestra que la interacción entre CET y CV10 ejerce una gran influencia en esta variable de respuesta al mantener CSVS en 0,10 BOM.



**Figura 3.15.** Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CET y CV10, manteniendo CSVS=0,10 BOM

Del mismo modo se realizó el gráfico de superficie de respuesta bajo las mismas condiciones que en la Figura 3.16 pero esta vez con un valor constante CSVS en 0,50 BOM.



**Figura 3.16.** Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CET y CV10, manteniendo CSVS=0,50 BOM

En la Figura 3.16 se distingue que los diferentes colores se extienden en el plano de CET con una mayor presencia en la zona de alta concentración de emulsificantes (4,30 BOM) y se atenúa en la parte de menores valores de CET. Además cabe destacar que la zona de mayor interés está asociada con bajas concentraciones de VeoVa 10 y altas de CET, puesto que en esta parte predomina el tono azul (McClements, 2012, pp. 15-16). Por ende, se asemejan las zonas en las que se lograron tamaños de partícula menores de la Figura 3.14.

En cuanto a lo que ocurre con la variable CSVS y su influencia en el tamaño de partícula, se observa una ligera tendencia en los resultados mostrados en la Figura 3.12 y en la Tabla 3.5, que muestran que el tamaño de partícula no depende del rango de concentraciones de SVS estipuladas para esta investigación de forma significativa, es decir, que es independiente de estos dos niveles establecidos.

### **3.2.2.3 Potencial Z**

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la caracterización para el potencial Z de las emulsiones desarrolladas en este diseño factorial. En la Figura 1.5 se muestran las zonas de estabilidad e inestabilidad de las emulsiones poliméricas. Como se puede observar las emulsiones son estables cuando se encuentran dentro de los rangos de pH 2,0 a 4,0 y de 7,5 a 12,0. Mientras que presentan un comportamiento inestable cuando su pH está dentro del intervalo de 4,0 a 7,5. Por tal motivo se trabajó dentro de los límites de 2,5 a 4,0 para verificar esta hipótesis de estabilidad de las emulsiones según el valor del potencial Z, puesto que se conoce por bibliografía que el valor del potencial Z es altamente dependiente del pH que presentan las emulsiones a medir, porque éste influye directamente en la carga de las partículas. (Jiménez y Kosegarten, 2012, p. 14), debido principalmente, a las interacciones electrostáticas que se producen al variar el pH, y la manera en que afecta a la estructura de los polímeros en estudio. Esto modificaría las interacciones entre ellos y la estabilidad de las emulsiones (McClements, Decker, Park, y Weiss,

2009, p. 586). De esta forma los cambios en el pH generarían variaciones en el potencial Z.

En la Tabla 3.6 se presentan los resultados obtenidos del promedio de las mediciones del potencial Z presentes en la Tabla AIV-3 para cada experimento y sus desviaciones estándar.

**Tabla 3.6.** Variación del potencial Z de emulsiones VAc-VeoVa

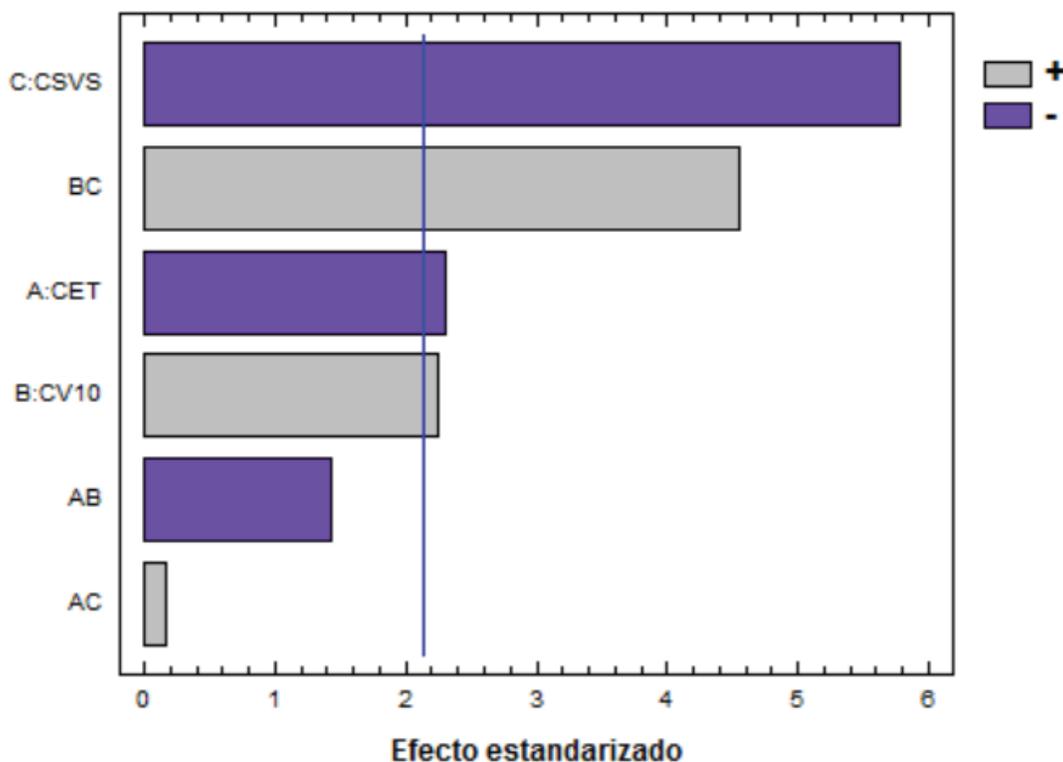
Experimento	CET [BOM]	CV10 [BOM]	CSVS [BOM]	pH	Promedio pot. Z [mV]	Coef. variación [%]
I	2,85	10,00	0,10	3,41	-33,10 ± 1,02	3,08
A	4,30	10,00	0,10	2,8	-33,56 ± 0,19	0,57
B	2,85	15,00	0,10	3,55	-33,48 ± 1,21	3,61
C	2,85	10,00	0,50	3,11	-35,22 ± 0,94	2,67
AB	4,30	15,00	0,10	3,66	-37,76 ± 1,56	4,13
AC	4,30	10,00	0,50	2,92	-38,09 ± 0,70	1,84
BC	2,85	15,00	0,50	3,82	-34,10 ± 1,72	5,04
ABC	4,30	15,00	0,50	2,86	-35,69 ± 0,35	0,98

Los histogramas obtenidos se obtienen mediante DLS se muestran en el Anexo VII y los datos utilizados para el promedio potencial Z en el Anexo V

Como se puede apreciar no existe mayor variación en este factor entre experimentos, puesto que se mantiene en un rango entre -33,00 mV y -39,00 mV. Se encontró en referencias bibliográficas que valores de -30,00 mV a 30,00 mV indican inestabilidad en las emulsiones, mientras que valores por debajo de -30,00 mV y por encima de 30,00 mV, muestran un incremento en la estabilidad del sistema. Además se debe tomar en cuenta que mientras mayor sea el potencial Z en valor absoluto, también aumentará la estabilidad de dichas emulsiones poliméricas (Jiménez y Kosegarten, 2012, p. 14). En cuanto a los coeficientes de variación, se puede apreciar que no superan el valor de 5,04 %. Este es un valor relativamente bajo comparado con los valores promedio de potencial Z obtenidos para cada caso de estudio.

En la Figura 3.17 se presenta el diagrama de Pareto, donde se evidencia la influencia significativa de cuatro variables en orden descendente, como son: CSVS, la interacción entre CSVS y CV10, CET y CV10 en el valor del

potencial Z. Se puede observar que las variables que ejercen mayor influencia son CSVS y su interacción con CV10.

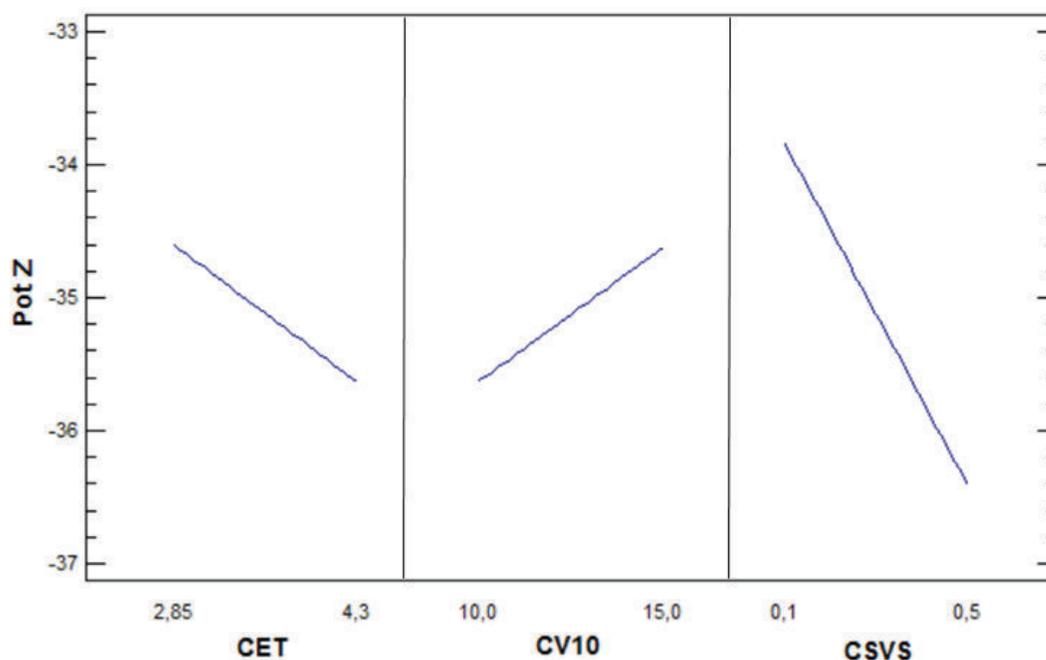


**Figura 3.17.** Diagrama de Pareto estandarizado para el potencial Z (R-Cuadrada = 81,76 %)

A continuación, se presenta la Figura 3.18 que muestra la influencia de cada una de las variables de estudio sobre el potencial Z. Como se puede observar, la concentración del emulsificante tiene una relación directamente proporcional a esta variable de respuesta, es decir, que al incrementar la concentración se obtiene un mayor valor absoluto del potencial Z. En cuanto al efecto que ejerce la concentración del monómero se puede apreciar que, al disminuir la concentración, el potencial Z en valor absoluto, aumenta. Pese a que existe cierto grado de influencia sobre este factor de respuesta, las dos variables antes mencionadas presentan pendientes cercanas a cero, por lo que su efecto sobre el potencial Z es menos significativo si éstas cambian.

Por otro lado está la CSVS, la cual presenta una relación directamente proporcional con el valor absoluto del potencial Z, esto quiere decir que al

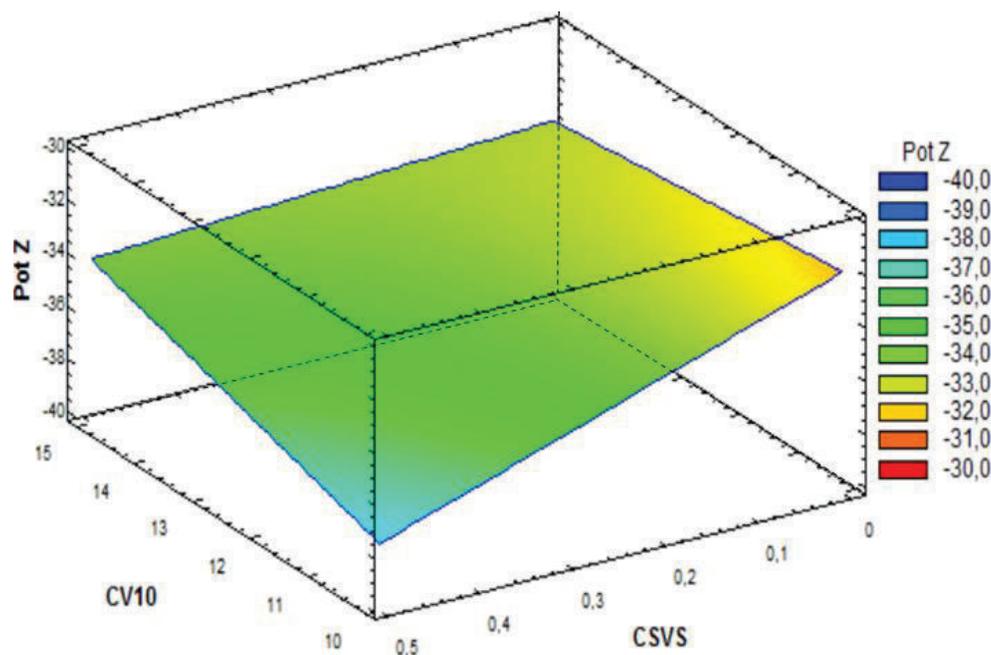
aumentar la concentración del vinil sulfonato de sodio también se produce un incremento en esta variable de respuesta. Además, como se observa en la gráfica la pendiente de la influencia sobre el potencial Z de CSVS es mayor a las anteriores variables, por lo que se evidencia que su efecto es mayor en esta propiedad final de la emulsión. Este efecto de estabilización se justifica porque el VAc y SVS reaccionan para formar polielectrolitos, que a su vez forman una capa hidrofílica en la superficie de las partículas de látex, lo que proporciona estabilidad electrostática y estérica a las partículas de la emulsión (Casagrande et al., 2000, p. 128).



**Figura 3.18.** Gráfica de efectos principales para del Potencial Z de las variables involucradas en el diseño experimental

En la Figura 3.19 se presenta el diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CV10 y CSVS, con CET constante en su nivel inferior (2,85 BOM). Se puede observar como la superficie pasa de colores cálidos, asociados a los potenciales Z más bajos en valor absoluto, a los tonos fríos, que al contrario del caso anterior, representan los potenciales más altos en valor absoluto. Es por esto que se puede decir que los más alto índices de potencial Z en valor absoluto se obtuvieron con una combinación de CSVS en su límite superior (0,50 BOM) y de CV10 en límite inferior (10,00 BOM);

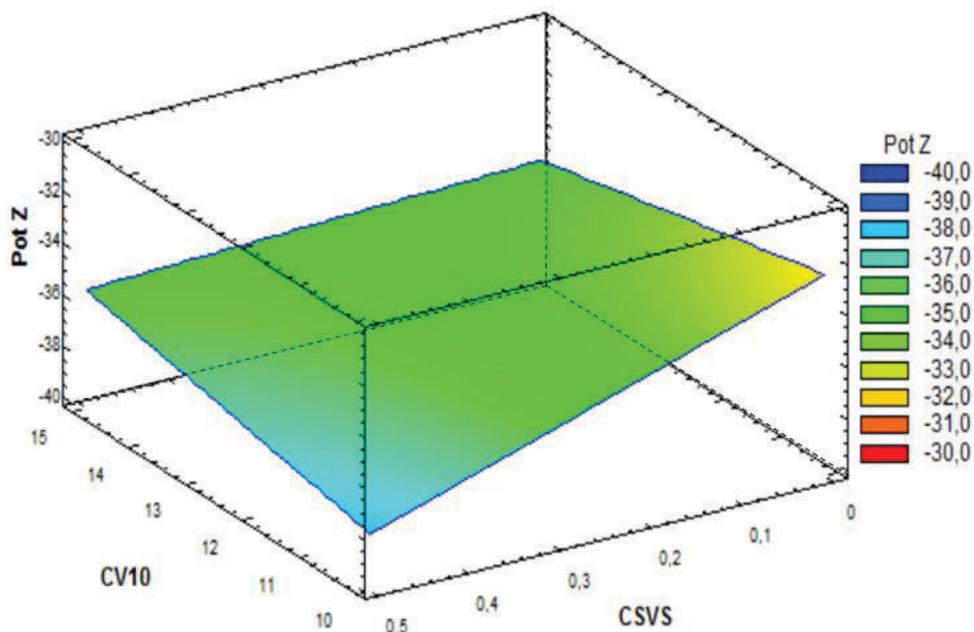
mientras que el valor más bajo de potencial dentro de esta parte del estudio se asocia con los valores más bajos de CSVS (0,10 BOM) y de CV10 (10,00 BOM). Cabe destacar que el tono amarillo y verde se distribuye a lo largo del eje CV10, lo que indica que el monómero hidrofóbico como tal no tiene influencia significativa en los valores intermedios del potencial Z. Por esto se puede afirmar que la estabilidad de las emulsiones aumenta con el incremento de la concentración de vinil sulfonato de sodio y la disminución de la concentración del monómero VeoVa 10.



**Figura 3.19.** Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CV10 y CSVS, CET = 2,85 BOM

En contraste a la Figura 3.19, se presenta la Figura 3.20 que muestra el diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CV10 y CSVS, con CET constante en el nivel superior (4,30 BOM). La gráfica indica el comportamiento del potencial Z frente al cambio de CV10 y CSVS, donde se puede observar que presenta cambios parecidos a los de la Figura 3.19. En este caso se puede destacar que no se evidencia la coloración anaranjada del anterior diagrama, por lo que se puede decir que a una concentración mayor de emulsificantes se alcanzaron menores valores absolutos de potencial Z conjuntamente con concentraciones cercanas o iguales a cero de SVS y con

valores entre 11 BOM a 10 BOM de CV10. Al comparar la Figura 3.20 con la Figura 3.19, se puede resaltar que la concentración de VeoVa 10 tiene un efecto más significativo, pero no tanto como la de SVS en los valores de esta variable de salida, por el hecho de que el color verde se extiende en toda la superficie, pero solo zonas específicas presentan tonalidades azules y amarillas, siendo el color predominante el verde, al contrario de la Figura 3.19, donde se puede apreciar que el color amarillo está presente en un espacio más amplio, que abarca valores de CV10 que van de 10,00 BOM hasta 15,00 BOM.



**Figura 3.20.** Diagrama de superficie de respuesta estimada para las variables CV10 y CSVS, manteniendo CET = 4,30 BOM

Finalmente, la Tabla 3.7 engloba los resultados promedio de los tres ensayos realizados para determinar la hidrofobicidad y estabilidad de los diferentes experimentos llevados a cabo. Como se puede observar, se han marcado de color rojo los tres valores más relevantes de cada ensayo de caracterización. El experimento ABC presenta el menor porcentaje de absorción de agua y uno de los valores más altos de potencial Z, pero uno de los tamaños de partícula más altos. Por el contrario, está la muestra AC que presenta uno de los tamaños de partícula más pequeños y el potencial Z más alto en valor absoluto, no obstante, la absorción de agua tiene un valor de 11,00 %.

**Tabla 3.7.** Resultados promedio de la caracterización del diseño experimental de emulsiones VAc-VeoVa

Experimento	CET [BOM]	CV10 [BOM]	CSVs [BOM]	Promedio pot. Z [mV]	Promedio TPP [nm]	Promedio abs. agua [%]
I	2,85	10,00	0,10	-33,10	312,00	8,18
A	4,30	10,00	0,10	-33,56	143,40	9,60
B	2,85	15,00	0,10	-33,48	243,07	10,41
C	2,85	10,00	0,50	-35,22	223,20	11,23
AB	4,30	15,00	0,10	-37,76	190,30	7,73
AC	4,30	10,00	0,50	-38,09	173,70	11,00
BC	2,85	15,00	0,50	-34,10	266,17	11,54
ABC	4,30	15,00	0,50	-35,69	305,57	6,70

Por último, se destaca el experimento AB que muestra una combinación de las tres caracterizaciones llevadas a cabo, donde cabe mencionar que presenta un tamaño de partícula de 190,30 nm, uno de los valores más bajos. En contraste, un potencial Z alto en valor absoluto (-37,76 mV) y un porcentaje de absorción de agua de 7,73 %.

Por lo antes mencionado, se puede decir que el experimento que cumple con todas las características buscadas en esta investigación es el experimento AB, que es el que tiene en su composición la mayor concentración de emulsificantes y de VeoVa 10, pero la menor de vinil sulfonato de sodio.

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1 CONCLUSIONES

1. Se estableció exitosamente un sistema de síntesis de polimerización en emulsión para copolímeros de vinil acetato. Adicionalmente se demostró que el método de polimerización es reproducible al obtener un tamaño de partícula promedio de  $118,70 \pm 5,31$  nm; una viscosidad Brookfield promedio de  $235,31 \pm 12,74$  CPS; un contenido de sólidos totales promedio de  $52,47 \pm 0,30$  %; y por último una conversión promedio de  $95,41 \pm 0,55$  % entre las tres muestras.
2. La validación del ensayo de absorción de agua demostró que se puede reducir el tiempo de secado de las muestras a 48 h bajo una temperatura de  $50$  °C, puesto que los resultados obtenidos presentan desviaciones inferiores al  $0,1$  % al compararlos con los obtenidos en un período de secado de 15 días a temperatura ambiente ( $23$  °C).
3. El estudio estadístico del porcentaje de absorción de agua aplicado a las muestras obtenidas del diseño experimental de emulsiones poliméricas polivinil-VeoVa (VAc-VeoVa) con base acuosa evidenció que la interacción entre CV10 y CET es la que ejerció más influencia en este factor de respuesta. Se concluyó que a las mayores concentraciones de monómero VeoVa 10 (15,00 BOM) y de emulsificantes (4,30 BOM) se alcanzaron los valores más bajos de absorción de agua,  $7,73 \pm 0,20$  % y  $6,70 \pm 0,33$  %, con los experimentos AB y ABC, respectivamente.
4. Los resultados obtenidos del análisis de DLS para la determinación del tamaño de partícula demostraron que la interacción de las

variables CET y CV10 con CSVS y solas como tal, son las que ejercieron mayor influencia en esta variable de respuesta. Es así que a medida que se aumentó CET y se disminuyó CSVS, el tamaño de partícula se redujo. Además, este factor también fue dependiente, en cierto grado, de la concentración de VeoVa 10; es así que al disminuir CV10 se logró tamaños más pequeños de partícula, como es el caso del experimento A, con un valor de  $143,40 \pm 1,84$  nm, mientras que al aumentar CV10 se alcanzó  $190,30 \pm 5,09$  nm, con la muestra AB.

5. En cuanto al análisis estadístico realizado con los resultados obtenidos de potencial Z, se observó que al disminuir la concentración del monómero VeoVa 10 e incrementar CSVS se logró los más altos valores absolutos de este factor de respuesta. Cabe destacar que también se observó que la concentración del emulsificante tuvo un efecto significativo en esta variable de respuesta, puesto que a mayor concentración se alcanzó un potencial Z más alto en valor absoluto como son los casos de los experimentos AB,  $-37,76 \pm 1,56$  mV, y AC,  $-38,09 \pm 0,70$  mV.

## 4.2 RECOMENDACIONES

1. Verificar que los equipos a utilizar como bombas dosificadoras, termocupla, termostato y baño frigorífico se encuentren debidamente calibrador, caso contrario, realizar la correspondiente curva de calibración.
2. Estudiar la influencia del contenido de oxígeno en los copolímeros formados. Este estudio ayudará a predecir la estabilidad hidrolítica de copolímeros de vinilo, al ser el oxígeno el constituyente más polar de la mayoría de las composiciones poliméricas

3. Realizar el análisis de DSC a las muestras obtenidas para estudiar la temperatura de transición vítrea y la temperatura mínima de formación de película, y ver la influencia del tamaño de partícula y la resistencia al agua en estas propiedades de los látex, que son de suma importancia para posibles aplicaciones en pinturas de alto desempeño.
4. Ampliar el rango de estudio del efecto de CET y VeoVa 10 en la resistencia al agua para corroborar si efectivamente su interacción ejerce el efecto pronosticado por la ecuación del modelo ajustado para la predicción del porcentaje de absorción de agua.
5. Extender el estudio a la incorporación de otros monómeros hidrófobos como pueden ser 2-etil-hexil-acrilato, estireno e incluso VeoVa 9, puesto que la presente investigación se enfocó en la adición del monómero hidrofóbico VeoVa 10, para conferir resistencia al agua a las emulsiones poliméricas formadas.
6. Realizar pruebas de abrasión o frote, flexibilidad, adhesión y de comportamiento frente a radiación UV sobre las emulsiones poliméricas polivinil-VeoVa (VAc-VeoVa), con la finalidad de observar sus propiedades mecánicas para la formulación de pinturas arquitectónicas y de alto desempeño.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Acle, J. (2002). La polimerización continua en emulsión de copolímeros vinílicos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3(2), 13-37.
2. Adamson, A. y Gast, A (Ed.). (1997). Wetting, Flotation, and Detergency. *Physical Chemistry of Surfaces* (pp. 465-499). California, EEUU: John Wiley y Sons Inc.
3. Aoki, T., Decker, E. A. y McClements, D. J. (2005). Influence of environmental stresses on stability of OW emulsions containing droplets stabilized by multilayered membranes produced by a layer-by-layer electrostatic deposition technique. *Food Hydrocolloids*, 19(2), 209-220.
4. ASTM D570 – 98. (2010). Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. ASTM International, 98 (Reapproved 2010). <https://doi.org/10.1520/D0570-98R10E01> (Agosto, 2016)
5. Bassett, D. R. (2001). Hydrophobic coatings from emulsion polymers. *Journal of Coatings Technology*, 73(912), 43-55.
6. Berber, H. (2013). Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers. En F. Yilmaz (Ed.), *Polymer Science* (pp. 35-72). Estambul, Turquía: InTech.

7. Billmeyer, F. (Ed). (1975). Polimerización en cadena iónica y de coordinación (adición). *Ciencia de los polímeros* (pp. 317-334). Barcelona, España: Reverte.
8. Blanco, F. (2005). *Síntesis de polímeros*. Recuperado de <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema1.Anexo2.SintesisPOLIMEROS.pdf> (Agosto, 2016)
9. Brookfield Engineering Labs. (s. f.). *BROOKFIELD DV-II+ Pro EXTRA Operating Instructio.* Recuperado de <http://www.brookfieldengineering.com/download/files/DVII2ExtraManual.pdf> (Agosto, 2016)
10. Callister, W. D (Ed). (1996). Características, aplicaciones y conformación de los polímeros. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales* (pp. 499-500). Barcelona, España: Reverte.
11. Carbonell, J. C. (2011). Resinas o ligantes. *Pinturas y recubrimientos.: Introducción a su tecnología* (pp. 32-79). Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos.
12. Casagrande, M., Heldmann, C., Pawelzik, U., Meier, G. y Stamm, M. (2000). Influence of composition on the interdiffusion of poly(vinyl acetate) latex particles. En V. Buckin (Ed.), *Trends in Colloid and Interface Science XIV* (pp. 128-133). Berlín, Alemania: Springer Berlin Heidelberg.

13. Chen, Z. (2011). *Aspects of Water Sensitivity of PVAc Latex Films*. Recuperado de <http://preserve.lehigh.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2047&context=etd> (Agosto, 2016)
14. Collins, E (Ed.). (1997). Measurement of Particle Size and Particle Size Distribution. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers* (pp. 385-437). Manchester, Inglaterra: John Wiley y Sons, Inc.
15. Eliseeva, V. I., Ivanchev, S. S., Kuchanov, S. I. y Lebedev, A. V (Ed.). (2012). Emulsion polymerization of nonpolar monomers. *Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry* (pp. 3-46). Springer Science y Business Media.
16. Farwaha, R. y De Sousa, L. (2010). *Masonry coatings: vinyl acetate-versatic acid vinyl ester copolymer for*. Recuperado de <https://www.thefreelibrary.com/Masonry+coatings%3a+vinyl+acetate-versatic+acid+vinyl+ester+copolymer...-a0218660843> (Octubre, 2016)
17. Fernández de Santiago, L. (2006). *Pinturas Acrílicas*. Recuperado de [https://materiales.wikispaces.com/file/view/Pinturas+acrílicas.doc](https://materiales.wikispaces.com/file/view/Pinturas+acr%C3%ADlicas.doc) (Noviembre, 2016)
18. Gardi, N. y Lutz, R (Ed.). (2004). Recent progress in double emulsions. *Emulsions: Structure, Stability and Interactions* (pp. 557-607). Albuquerque, EEUU: Academic Press.

19. Giudice, C. y Pereyra, A. (2009). Definiciones y características esenciales. *Componentes, formulación, manufactura y control de calidad* (pp. 1-21). Buenos Aires, Argentina: edUTecNe.
20. Gugliotta, L. (2013). *Polimerizaciones por Radicales Libres*. Recuperado de <http://www.gp.santafe-conicet.gov.ar/cursos/b/b.13.pdf> (Octubre, 2016)
21. Guio, J. (2015). *Factores que afectan la estabilidad de las emulsiones*. Recuperado de <http://documents.mx/documents/factores-que-afectan-la-estabilidad-de-las-emulsiones.html> (Agosto, 2016)
22. HANNA instruments. (s. f.). *Instruction Manual HI 2221 HI 2223*. Recuperado de <http://www.hannainst.es/catalogo-por-aplicaciones/laboratorio/laboratorio/phmetros/phmetro-de-sobremesa-hi-2221-hi-2223> (Agosto, 2016)
23. Hwu, H. D. y Lee, Y. D. (2012). Monomer Effects on Emulsion Polymerization with ASR as the Surfactant. *Journal of Polymer Research*, 9(3), 183-188.
24. Jiménez, M. y Kosegarten, C. (2012). Factores principales que intervienen en la estabilidad de una emulsión doble. *Temas selectos de ingeniería en alimentos* 6 (2), 1-18.
25. Jönsson, B., Lindman, B., Holmberg, K. y Kronberg, B (Ed.). (2003). Introduction to surfactants. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* (pp. 1-36). New York, EEUU: Wiley.

26. Leyrer, R. J. y Mächtle, W. (2000). Emulsion polymerization of hydrophobic monomers like stearyl acrylate with cyclodextrin as a phase transfer agent. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201(12), 1235-1243.
27. López, C. (2011). *Modelo de estabilidad de emulsiones poliméricas*. (Deserción tesis de maestría de ingeniería química). Recuperado del repositorio institucional de la Universidad Nacional de Colombia (<http://www.bdigital.unal.edu.co/6759/1/tesis.pdf>)
28. Lui, D. (2009). *Emulsiones*. Recuperado de [http://www.digemid.minsa.gob.pe/Upload%5CUploaded%5CPDF/EURacMed/TrabSalud%5CReuTec/RTM\\_Marzo\\_2009/5\\_DL\\_EMULSIONES.pdf](http://www.digemid.minsa.gob.pe/Upload%5CUploaded%5CPDF/EURacMed/TrabSalud%5CReuTec/RTM_Marzo_2009/5_DL_EMULSIONES.pdf) (Octubre, 2016)
29. Maier, M. (2009). *Polimeros*. Recuperado de <http://es.slideshare.net/guestd5c119/polimeros-1694095> (Octubre, 2016)
30. Matias, H. (2006). *Iniciadores: Principios y ejemplos*. Recuperado de <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/iniciadores> (Octubre, 2016)
31. McClements, D. (2012). Crystals and crystallization in oil-in-water emulsions: Implications for emulsion-based delivery systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 174(1), 1-30.
32. McClements, D. J., Decker, E. A., Park, Y. y Weiss, J. (2009). Structural design principles for delivery of bioactive components in nutraceuticals and functional foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 49(6),

33. Nobbmann, U. (2014). *Polydispersity – what does it mean for DLS and chromatography?* Recuperado de <http://www.materials-talks.com/blog/2014/10/23/polydispersity-what-does-it-mean-for-dls-and-chromatography/> (Octubre, 2016)
34. Poehlein, G. W., Ottewill, R. H. y Goodwin, J. W (Ed.). (2013). Methods of Latex Cleaning. *Science and Technology of Polymer Colloids: Characterization, Stabilization and Application Properties* (pp. 422-448). Bristol, Inglaterra: Springer.
35. Rawlins, J. W. y Storey, R. F (Ed.). (2013). Branched Vinyl Ester Monomers for Hydrophobic Emulsion Polymers. *Waterborne: Environmentally Friendly Coating Technologies: Proceedings of the Fortieth Annual International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium* (pp. 117-132). Pennsylvania, EEUU: DEStech Publications, Inc.
36. Riangjanapatee, P. y Okonogi, S. (2012). Effect of surfactant on lycopene-loaded nanostructured lipid carriers. *Drug Discoveries y Therapeutics*, 6(3), 163-168.
37. Rinne, B., Hess, S., Bayer, M., Hotaman, A. y Nuber, B. (2015). Process for the manufacturing of vinyl acetate. Recuperado de <http://www.google.ch/patents/CA2746512C> (Octubre, 2016)
38. Romo, L. (Ed.). (1993). Estabilidad de las Emulsiones. En *Emulsiones fundamentos fisicoquímicos, formulación y aplicaciones* (pp. 203-233). Quito, Ecuador: Editorial Universitaria.

39. Salager, J. L. (1999). *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas*. Recuperado de <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S747B.pdf> (Octubre, 2016)
40. Sancho, A. (2011). *Polímeros*. Recuperado de [http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/6174/03\\_Mem%20ria.pdf?sequence=4](http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/6174/03_Mem%20ria.pdf?sequence=4) (Octubre, 2016)
41. Schweigger, E (Ed.). (2005). Los componentes básicos o materias primas de los recubrimientos plásticos. *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos* (pp.27-86). Barcelona, España: Ediciones Díaz de Santos.
42. Serrano, F. y Mendizábal, E. (2015). *Transferencia a cadena*. Recuperado de <https://ecucei.com/polimeros/3-polimerizacion-por-adicion-cadena/3-7-transferencia-a-cadena/> (Octubre, 2016)
43. Seymour, R. y Carraher, C (Ed.). (1995). Polimerización en cadena de radicales libres. *Introducción a la química de los polímeros* (pp. 321-361). Barcelona, España: Reverte.
44. Sperling, L. (2005). *Introduction to Physical Polymer Science* (4ta. ed.). Pennsylvania: John Wiley y Sons.
45. Unzué, M., Urretabizkaia, A. y Asua, J. (2000). Maximizing production rate and scrub resistance of vinyl acetate–VeoVa 10 latexes. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(3), 475-485.

46. Warson, H. y Finch, C (Ed.). (2001). Vinyl Acetate Polymers and Copolymers. *Applications of Synthetic Resin Latices , Latices in Surface Coatings - Emulsion Paints* (pp. 714-758). New York, EEUU: John Wiley y Sons.
47. Weiss, J., Decker, E. A., McClements, D. J., Kristbergsson, K., Helgason, T. y Awad, T. (2008). Solid Lipid Nanoparticles as Delivery Systems for Bioactive Food Components. *Food Biophysics*, 3(2), 146-154.
48. Yaron, D. (2000). *Buffers Tutorials*. Recuperado de <http://chemcollective.org/activities/tutorials/buffers/buffers3> (Octubre, 2016)
49. Yildirim, H (Ed.). (2000). Experimental Determination of Latex Properties. *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization With Acrylic Monomers* (pp. 240-299). Florida, EEUU: CRC Press LLC.

## **ANEXOS**

## ANEXO I

### DATOS OBTENIDOS PARA LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN

**Tabla AI.1.** Datos experimentales utilizados para la calibración de la bomba dosificadora Harvard modelo Standard PHD ULTRA

Fr [mL/min]	m [g]	Ve [mL]	t [min]	Fexp [mL/min]
0,10	5,2923	5,3054	94,84	0,0559
0,31	5,6513	5,6652	32,12	0,1764
0,52	5,0961	5,1087	17,94	0,2848
0,73	5,8893	5,9038	13,87	0,4257
0,94	5,1325	5,1452	9,69	0,5310
1,16	5,3128	5,3259	8,33	0,6394
1,37	5,3437	5,3569	6,78	0,7901
1,58	5,5937	5,6075	6,54	0,8574
1,79	5,4945	5,5081	5,69	0,9680
2,00	5,4719	5,4854	4,85	1,1310

**Tabla AI.2.** Datos experimentales utilizados para la calibración de la bomba de inyección Harvard Apparatus, modelo 11Plus

Fr [mL/min]	m [g]	Ve [mL]	t [min]	Fexp [mL/min]
0,10	4,9929	5,0052	50,03	0,1000
0,37	4,9862	4,9981	13,67	0,3657
0,63	4,9880	4,9979	7,91	0,6321
0,90	4,9861	4,9984	5,57	0,8974
1,17	4,9841	4,9964	4,28	1,1674
1,43	4,9872	4,9995	3,53	1,4163
1,70	4,9908	5,0031	2,96	1,6902
1,97	4,9841	4,9964	2,54	1,9671
2,23	4,9862	4,9985	2,23	2,2415
2,50	4,9880	5,0003	1,99	2,5127

Fr: flujo real [mL/s]

Fexp: flujo experimental medido [mL/s]

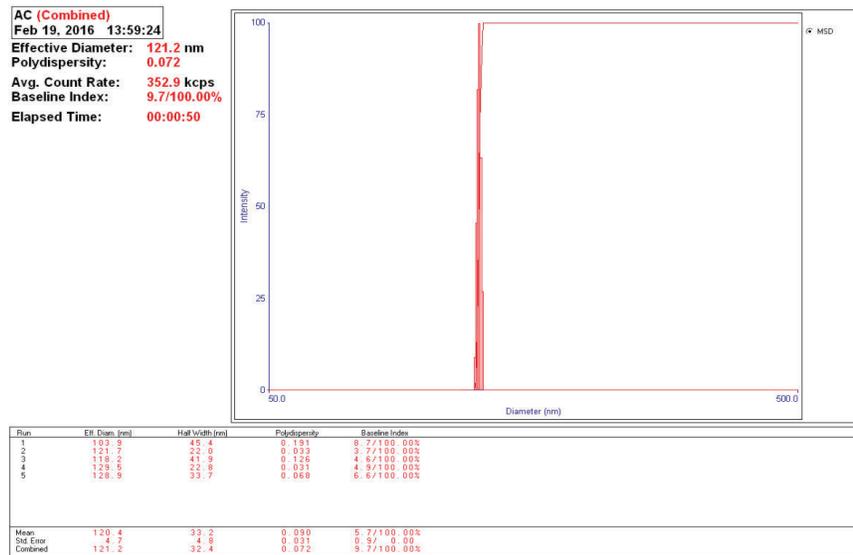
t: tiempo [s]

m: masa [g]

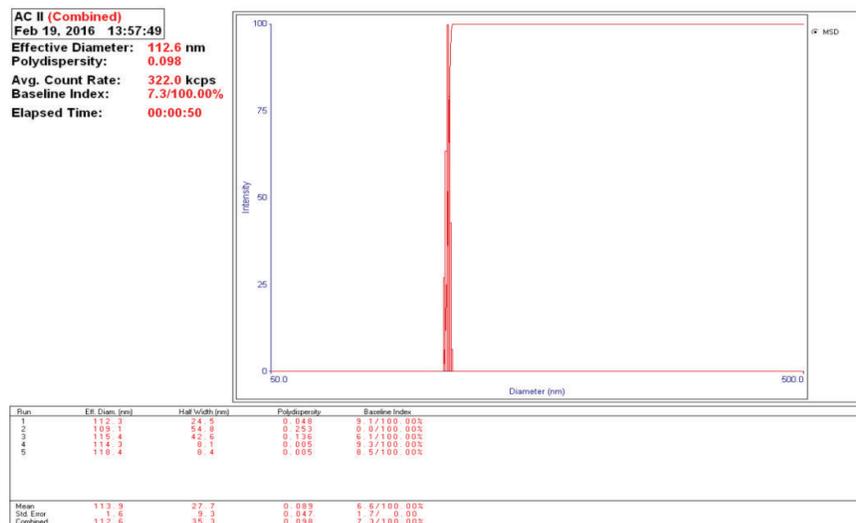
## ANEXO II

## DATOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES VINIL-ACRÍLICAS EN EL ESTUDIO DE REPETIBILIDAD

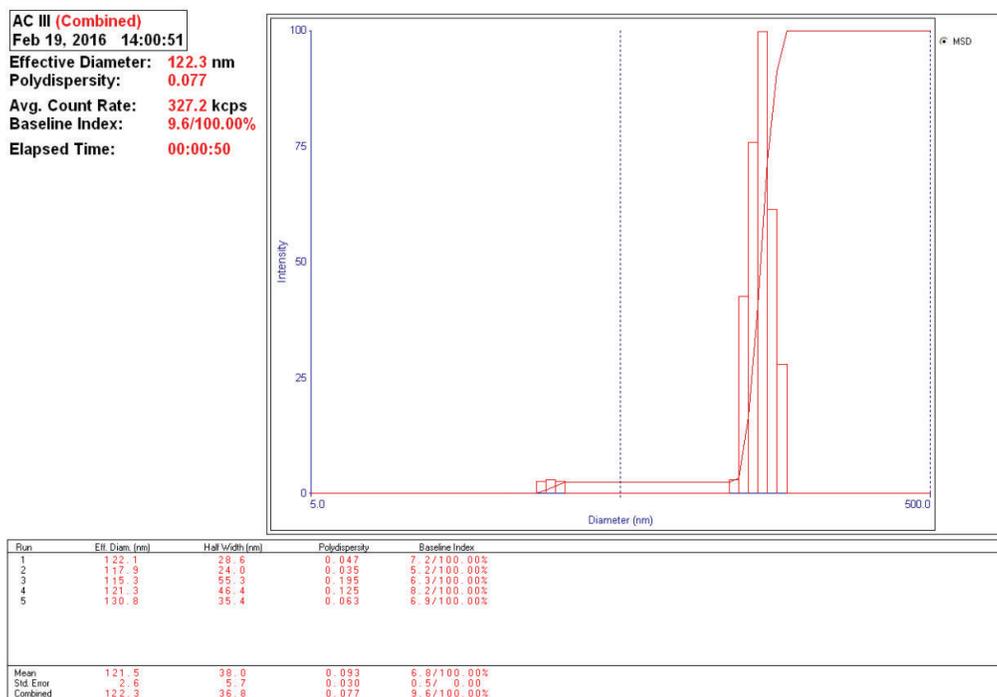
**Distribución y tamaño de partícula obtenidos en un DLS para el estudio de  
repetibilidad de las emulsiones**



**Figura AII.1.** Tamaño y distribución de partículas de la emulsión vinil-acrítica AC I



**Figura AII.2.** Tamaño y distribución de partículas de la emulsión vinil-acrítica AC II



**Figura AII.3.** Tamaño y distribución de partículas de la emulsión vinil-acrítica AC III

**Tabla AII.1.** Datos medidos para el ensayo de viscosidad Brookfield para la caracterización de las emulsiones vinil-acríticas

Viscosidad [CPS a 25]	Torque [%]	Velocidad [rpm]
233,57	91,30	50,00
248,70	98,64	50,00
223,35	79,76	50,00

**Tabla AII.2.** Datos tomados para la validación del ensayo de absorción de agua aplicado a las emulsiones vinil-acríticas durante 49 h

Tiempo [h]	24	36	48	49		
Experimento	Peso 1 [g]	Peso 2 [g]	Peso 3 [g]	Peso 4 [g]	Promedio [g]	Desviación estándar
AC I	1,88015	2,5069	3,7603	3,7601	3,7602	1,41E-04
AC II	1,7677	2,3569	3,5354	3,5355	3,53545	7,07E-05
AC III	1,7854	2,3805	3,5708	3,5708	3,5708	0,00E+00

## ANEXO III

### FORMULACIONES DE LAS EMULSIONES VINIL-VEOVA

**Tabla AIII.1.** Formulación del experimento I

Nº	Materia prima	B.O.M	Masa	Act.	Masa activa	%
1. SOLUCION DE MONOMEROS						
1	VAc	73,73	140,9	1	140,9	35,23
2	n-BA	16,17	30,9	1	30,9	7,72
3	VV 10	10	19,1	1	19,1	4,78
4	SVS	0,1	0,64	0,3	0,19	0,16
2. SOLUCIÓN DE EMULSIFICANTES						
5	Agua	82,2	157,08	1	157,08	39,27
6	Rhodafac RS-610	0,62	4,74	0,25	1,18	1,18
7	Igepal 887	2,23	6,09	0,7	4,26	1,52
8	NaHCO <sub>3</sub>	0,15	0,28	1	0,28	0,07
9	Natrosol	0,5	0,95	1	0,95	0,24
3. SOLUCIÓN INICIADORA 1						
9	SVS	0,08	0,15	1	0,15	0,04
10	Agua	3,3	6,3	1	6,3	1,58
4. SOLUCION INICIADORA 2						
11	SVS	0,16	0,31	1	0,31	0,08
12	Agua	13,5	25,79	1	25,79	6,45
5. SOLUCION OXIDANTE						
13	TBHP	0,05	0,1	1	0,1	0,03
14	Agua	2,62	5	1	5	1,25
6. SOLUCION FINAL						
15	BIT 20	0,28	0,54	1	0,54	0,13
16	NH <sub>4</sub> OH	0,3	0,58	1	0,58	0,15

**Tabla AIII.2.** Formulación del experimento A

N°	Materia prima	B.O.M	Masa	Act.	Masa activa	%
1. SOLUCION DE MONOMEROS						
1	VAc	73,73	138,98	1	138,98	34,75
2	n-BA	16,17	30,48	1	30,48	7,62
3	VV 10	10	18,86	1	18,86	4,72
4	SVS	0,1	0,64	0,3	0,19	0,16
2. SOLUCIÓN DE EMULSIFICANTES						
5	Agua	81,93	154,44	1	154,44	38,61
6	Rhodafac RS-610	0,94	7,06	0,25	1,76	1,76
7	Igepal 887	3,36	9,06	0,7	6,34	2,26
8	NaHCO <sub>3</sub>	0,15	0,28	1	0,28	0,07
9	Natrosol	81,93	154,44	1	154,44	38,61
3. SOLUCIÓN INICIADORA 1						
9	SVS	0,08	0,15	1	0,15	0,04
10	Agua	3,34	6,3	1	6,3	1,58
4. SOLUCION INICIADORA 2						
11	SVS	0,16	0,3	1	0,3	0,08
12	Agua	13,68	25,79	1	25,79	6,45
5. SOLUCION OXIDANTE						
13	TBHP	0,05	0,1	1	0,1	0,03
14	Agua	2,65	5	1	5	1,25
6. SOLUCION FINAL						
15	BIT 20	0,28	0,54	1	0,54	0,13
16	NH <sub>4</sub> OH	0,3	0,56	1	0,56	0,14

**Tabla AIII.3.** Formulación del experimento B

N°	Materia prima	B.O.M	Masa	Act.	Masa activa	%
1. SOLUCION DE MONOMEROS						
1	VAc	69,63	133,1	1	133,1	33,28
2	n-BA	15,27	29,19	1	29,19	7,3
3	VV 10	15	28,68	1	28,68	7,17
4	SVS	0,1	0,64	0,3	0,19	0,16
2. SOLUCIÓN DE EMULSIFICANTES						
5	Agua	81,73	156,24	1	156,24	39,06
6	Rhodafac RS-610	0,79	6,05	0,25	1,51	1,51
7	Igepal 887	2,06	5,62	0,7	3,94	1,41
8	NaHCO <sub>3</sub>	0,15	0,28	1	0,28	0,07
9	Natrosol	0,49	0,94	1	0,94	0,24
3. SOLUCIÓN INICIADORA 1						
9	SVS	0,08	0,15	1	0,15	0,04
10	Agua	3,3	6,3	1	6,3	1,58
4. SOLUCION INICIADORA 2						
11	SVS	0,16	0,3	1	0,3	0,08
12	Agua	13,5	25,79	1	25,79	6,45
5. SOLUCION OXIDANTE						
13	TBHP	0,05	0,1	1	0,1	0,03
14	Agua	2,62	5	1	5	1,25
6. SOLUCION FINAL						
15	BIT 20	0,28	0,53	1	0,53	0,13
16	NH <sub>4</sub> OH	0,3	0,57	1	0,57	0,14

**Tabla AIII.4.** Formulación del experimento C

N°	Materia prima	B.O.M	Masa	Act.	Masa activa	%
1. SOLUCION DE MONOMEROS						
1	VAc	73,4	140,24	1	140,24	35,06
2	n-BA	16,1	30,75	1	30,75	7,69
3	VV 10	10	19,1	1	19,1	4,78
4	SVS	0,5	3,2	0,3	0,96	0,8
2. SOLUCIÓN DE EMULSIFICANTES						
5	Agua	81,3	155,32	1	155,32	38,83
6	Rhodafac RS-610	0,62	4,73	0,25	1,18	1,18
7	Igepal 887	2,23	6,09	0,7	4,26	1,52
8	NaHCO <sub>3</sub>	0,16	0,3	1	0,3	0,08
9	Natrosol	0,52	0,99	1	0,99	0,25
3. SOLUCIÓN INICIADORA 1						
9	SVS	0,08	0,15	1	0,15	0,04
10	Agua	3,3	6,3	1	6,3	1,58
4. SOLUCION INICIADORA 2						
11	SVS	0,16	0,3	1	0,3	0,08
12	Agua	13,5	25,79	1	25,79	6,45
5. SOLUCION OXIDANTE						
13	TBHP	0,05	0,1	1	0,1	0,03
14	Agua	2,62	5	1	5	1,25
6. SOLUCION FINAL						
15	BIT 20	0,28	0,54	1	0,54	0,13
16	NH <sub>4</sub> OH	0,3	0,57	1	0,57	0,14

Tabla AIII.5. Formulación del experimento AB

N°	Materia prima	B.O.M	Masa	Act.	Masa activa	%
1. SOLUCION DE MONOMEROS						
1	VAc	69,63	131,24	1	131,24	32,81
2	n-BA	15,27	28,78	1	28,78	7,2
3	VV 10	15	28,28	1	28,28	7,07
4	SVS	0,1	0,64	0,3	0,19	0,16
2. SOLUCIÓN DE EMULSIFICANTES						
5	Agua	81,96	154,48	1	154,48	38,62
6	Rhodafac RS-610	0,93	7,05	0,25	1,76	1,76
7	Igepal 887	3,37	9,06	0,7	6,34	2,27
8	NaHCO <sub>3</sub>	0,15	0,28	1	0,28	0,07
9	Natrosol	0,5	0,94	1	0,94	0,24
3. SOLUCIÓN INICIADORA 1						
9	SVS	0,08	0,15	1	0,15	0,04
10	Agua	3,34	6,3	1	6,3	1,58
4. SOLUCION INICIADORA 2						
11	SVS	0,16	0,3	1	0,3	0,08
12	Agua	13,68	25,79	1	25,79	6,45
5. SOLUCION OXIDANTE						
13	TBHP	0,05	0,1	1	0,1	0,03
14	Agua	2,65	5	1	5	1,25
6. SOLUCION FINAL						
15	BIT 20	0,28	0,52	1	0,52	0,13
16	NH <sub>4</sub> OH	0,3	0,56	1	0,56	0,14

Tabla AIII.6. Formulación del experimento AC

Nº	Materia prima	B.O.M	Masa	Act.	Masa activa	%
1. SOLUCION DE MONOMEROS						
1	VAc	73,41	138,38	1	138,38	34,6
2	n-BA	16,1	30,35	1	30,35	7,59
3	VV 10	9,99	18,84	1	18,84	4,71
4	SVS	0,5	3,14	0,3	0,94	0,79
2. SOLUCIÓN DE EMULSIFICANTES						
5	Agua	81,01	152,72	1	152,72	38,18
6	Rhodafac RS-610	0,93	7,05	0,25	1,76	1,76
7	Igepal 887	3,37	9,06	0,7	6,34	2,27
8	NaHCO <sub>3</sub>	0,15	0,28	1	0,28	0,07
9	Natrosol	0,5	0,94	1	0,94	0,23
3. SOLUCIÓN INICIADORA 1						
9	SVS	0,08	0,15	1	0,15	0,04
10	Agua	3,34	6,3	1	6,3	1,58
4. SOLUCION INICIADORA 2						
11	SVS	0,16	0,3	1	0,3	0,07
12	Agua	13,5	25,79	1	25,79	6,45
5. SOLUCION OXIDANTE						
13	TBHP	0,05	0,1	1	0,1	0,03
14	Agua	2,65	5	1	5	1,25
6.SOLUCION FINAL						
15	BIT 20	0,28	0,52	1	0,52	0,13
16	NH <sub>4</sub> OH	0,3	0,56	1	0,56	0,14

Tabla AIII.7. Formulación del experimento BC

Nº	Materia prima	B.O.M	Masa	Act.	Masa activa	%
1. SOLUCION DE MONOMEROS						
1	VAc	69,31	132,44	1	132,44	33,11
2	n-BA	15,2	29,04	1	29,04	7,26
3	VV 10	15	28,66	1	28,66	7,17
4	SVS	0,5	3,16	0,3	0,95	0,79
2. SOLUCIÓN DE EMULSIFICANTES						
5	Agua	80,84	154,48	1	154,48	38,62
6	Rhodafac RS-610	0,79	6,05	0,25	1,51	1,51
7	Igepal 887	2,06	5,62	0,7	3,93	1,4
8	NaHCO <sub>3</sub>	0,15	0,28	1	0,28	0,07
9	Natrosol	0,5	0,96	1	0,96	0,24
3. SOLUCIÓN INICIADORA 1						
9	SVS	0,08	0,14	1	0,14	0,04
10	Agua	3,3	6,3	1	6,3	1,58
4. SOLUCION INICIADORA 2						
11	SVS	0,16	0,3	1	0,3	0,08
12	Agua	13,5	25,79	1	25,79	6,45
5. SOLUCION OXIDANTE						
13	TBHP	0,05	0,1	1	0,1	0,03
14	Agua	2,62	5	1	5	1,25
6.SOLUCION FINAL						
15	BIT 20	0,28	0,54	1	0,54	0,13
16	NH <sub>4</sub> OH	0,3	0,57	1	0,57	0,14

Tabla AIII.8. Formulación del experimento ABC

Nº	Materia prima	B.O.M	Masa	Act.	Masa activa	%
1. SOLUCION DE MONOMEROS						
1	VAc	69,3	130,64	1	130,64	32,66
2	n-BA	15,2	28,65	1	28,65	7,16
3	VV 10	15	28,28	1	28,28	7,07
4	SVS	0,5	3,14	0,3	0,94	0,79
2. SOLUCIÓN DE EMULSIFICANTES						
5	Agua	81,74	154,08	1	154,08	38,52
6	Rhodafac RS-610	0,65	4,91	0,25	1,23	1,23
7	Igepal 887	3,65	9,83	0,7	6,88	2,46
8	NaHCO <sub>3</sub>	0,15	0,28	1	0,28	0,07
9	Natrosol	0,5	0,94	1	0,94	0,24
3. SOLUCIÓN INICIADORA 1						
9	SVS	0,08	0,15	1	0,15	0,04
10	Agua	3,34	6,3	1	6,3	1,58
4. SOLUCION INICIADORA 2						
11	SVS	0,16	0,3	1	0,3	0,08
12	Agua	13,68	25,79	1	25,79	6,45
5. SOLUCION OXIDANTE						
13	TBHP	0,05	0,1	1	0,1	0,03
14	Agua	2,65	5	1	5	1,25
6. SOLUCION FINAL						
15	BIT 20	0,28	0,52	1	0,52	0,13
16	NH <sub>4</sub> OH	0,3	0,56	1	0,56	0,14

## ANEXO IV

## DATOS INGRESADOS EN EL SOFTWARE STATGRAPHICS

## Centurion

Opciones de Creación de Diseños

Clase de Diseño

- De Cribado
- Superficie de Respuesta
- Mezcla
- Factorial Multinivel
- Arreglos Interno/Externo
- Un Solo Factor Categórico
- Multi-Factor Categóricos
- Componentes de Varianza (jerárquicos)

No. de Variables de Respuesta:  
1

Nº de Factores Experimentales:  
3

Comentario:  
[ ]

Aceptar  
Cancelar  
Ayuda

Figura AIV.1. Ventana para la selección del tipo del diseño experimental factorial multiniveles

Opciones de Definición de Factores

Factor

- A
- B
- C
- D
- E
- F
- G
- H
- I
- J
- K
- L
- M
- N
- O
- P

Nombre: CV10

Bajo: 10,00

Alto: 15,00

Nº de niveles: 2

(Unidades o comentario:)  
BOM

Aceptar  
Cancelar  
Atrás  
Ayuda

Figura AIV.2. Ventana para establecer los factores de estudio, sus niveles y las unidades de los mismos

Opciones de Definición de Respuestas

Respuesta

1     9  
 2     10  
 3     11  
 4     12  
 5     13  
 6     14  
 7     15  
 8     16

Nombre: % ABS. AGUA

(Unidades o comentario:) %

Aceptar  
Cancelar  
Atrás  
Ayuda

Figura AIV.3. Ventana para establecer las variables de respuesta y sus unidades

Opciones de Diseño Factorial Multinivel

Corridas: 36    G.I. del error: 30

Replicar Diseño

Número: 3

Aleatorizar

Aceptar  
Cancelar  
Atrás  
Ayuda

Figura AIV.4. Ventana para seleccionar el número de repeticiones

## ANEXO V

### DATOS OBTENIDOS E LA CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES VINIL-VEOVA

**Tabla AV.1.** Porcentajes de absorción de agua, tres réplicas por cada una de las emulsiones vinil-VeoVa

Muestra	Experimento	Porcentaje de absorción de agua [%]		
		1	2	3
1	I	8,36	8,18	8
2	A	9,67	9,61	9,52
3	B	10,42	10,61	10,19
4	C	11,14	11,21	11,33
5	AB	7,52	7,77	7,91
6	AC	11,07	10,93	11
7	BC	11,77	11,5	11,33
8	ABC	6,33	6,81	6,96

### EJEMPLO DE CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE ABSORCIÓN DE AGUA

Se aplicó la ecuación 1.7 para el cálculo de porcentaje de absorción de agua, para lo cual se realizaron tres pesajes de las emulsiones iniciales y posterior al secado y se realizó el siguiente cálculo para el experimento I:

$$\% \text{ abs. agua} = \frac{m_h - m_i}{m_i} \times 100$$

$$\% \text{ abs. agua}_1 = \frac{10,3468 - 9,5482}{9,6678} \times 100 = 8,36\%$$

$$\% \text{ abs. agua}_2 = \frac{10,1221 - 9,3564}{9,6678} \times 100 = 8,18\%$$

$$\% \text{ abs. agua}_3 = \frac{10,4416 - 9,6678}{9,6678} \times 100 = 8,00\%$$

$$\overline{\% \text{ abs. agua}_3} = \frac{8,00 + 8,18 + 8,36}{3} \times 100 = 8,18\%$$

**Tabla AV.2.** Tamaño de partícula, tres réplicas por cada una de las emulsiones vinil-VeoVa

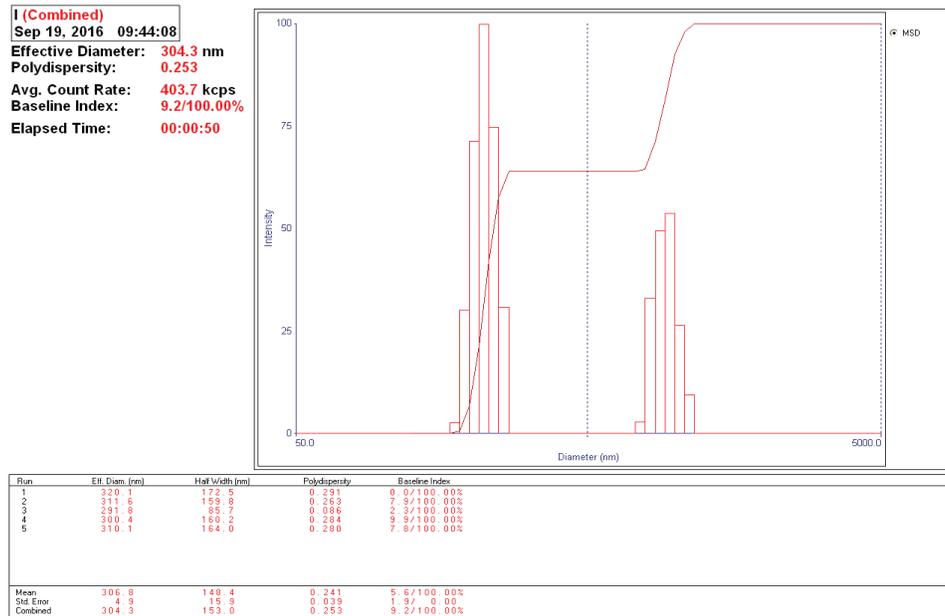
Muestra	Experimento	TPP [nm]		
		1	2	3
1	I	304,30	309,40	322,30
2	A	144,70	141,30	144,20
3	B	240,60	245,30	243,30
4	C	216,70	223,40	229,50
5	AB	188,70	186,20	196,00
6	AC	172,90	175,10	173,10
7	BC	266,50	265,10	266,90
8	ABC	292,20	317,00	307,50

**Tabla AV.3.** Potencial Z, tres réplicas por cada una de las emulsiones vinil-VeoVa

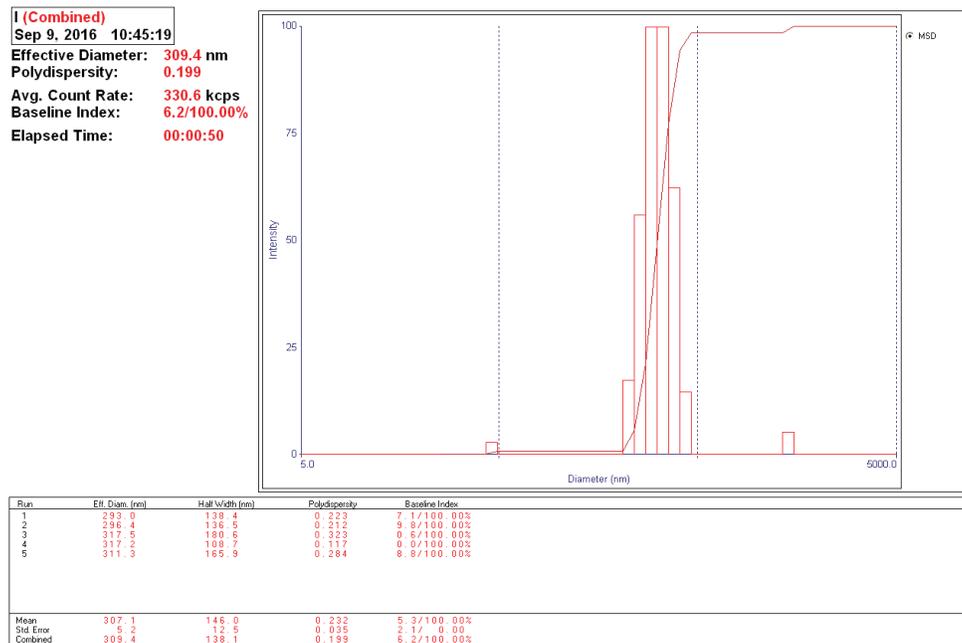
Muestra	Experimento	C [mg/mL]	pH	Potencial Z [mV]		
				1	2	3
1	I	16,35	3,41	-31,99	-33,29	-34,01
2	A	16,34	2,8	-33,38	-33,76	-33,54
3	B	16,48	3,55	-33,85	-34,46	-32,12
4	C	16,43	3,11	-36,24	-34,40	-35,03
5	AB	15,98	3,66	-37,30	-36,49	-39,50
6	AC	15,76	2,92	-38,64	-37,30	-38,32
7	BC	15,71	3,82	-32,12	-35,14	-35,05
8	ABC	16,04	2,86	-36,04	35,34	-35,68

## ANEXO VI

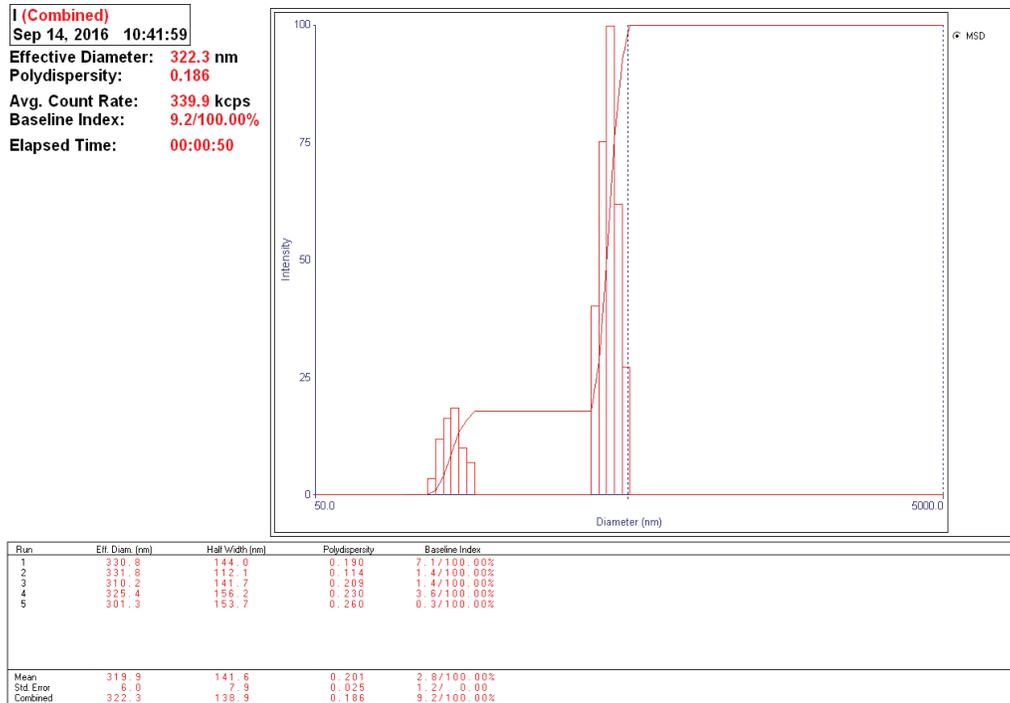
### DISTRUBCIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULA EN DLS PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL VAc-VeoVa



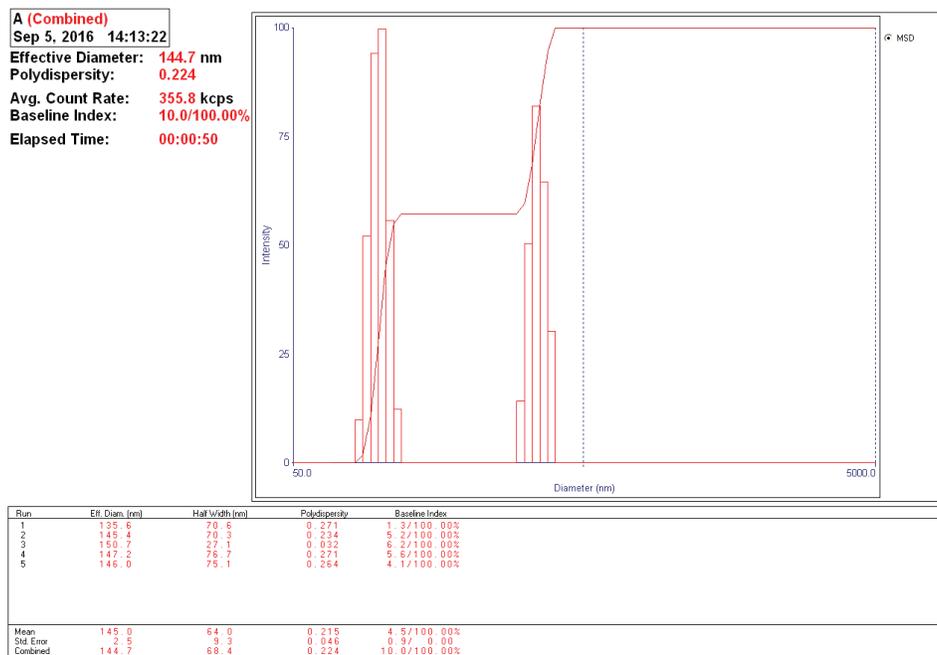
**Figura AVI.1.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-I emulsión vinil-VeoVa



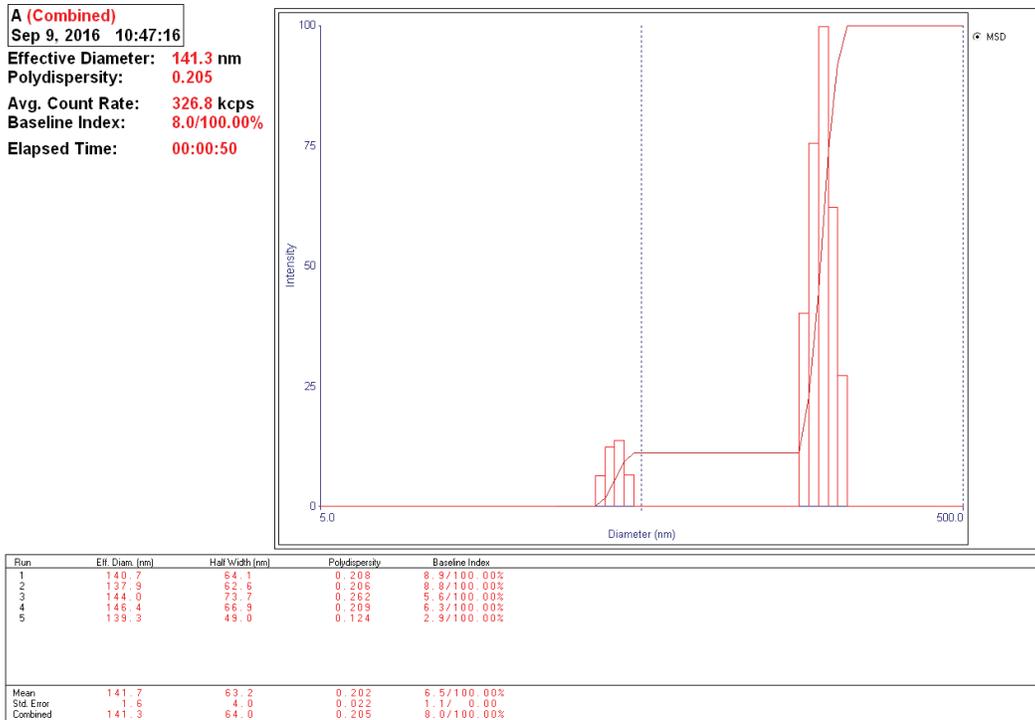
**Figura AVI.2.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-I emulsión vinil-VeoVa



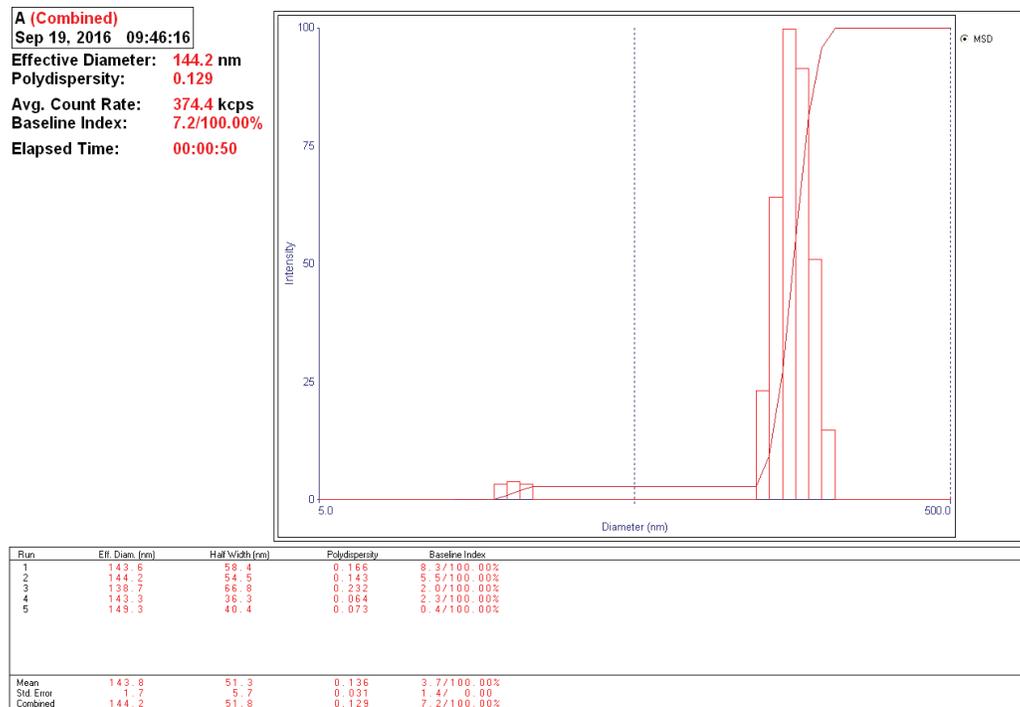
**Figura AVI.3.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-I emulsión vinil-VeoVa



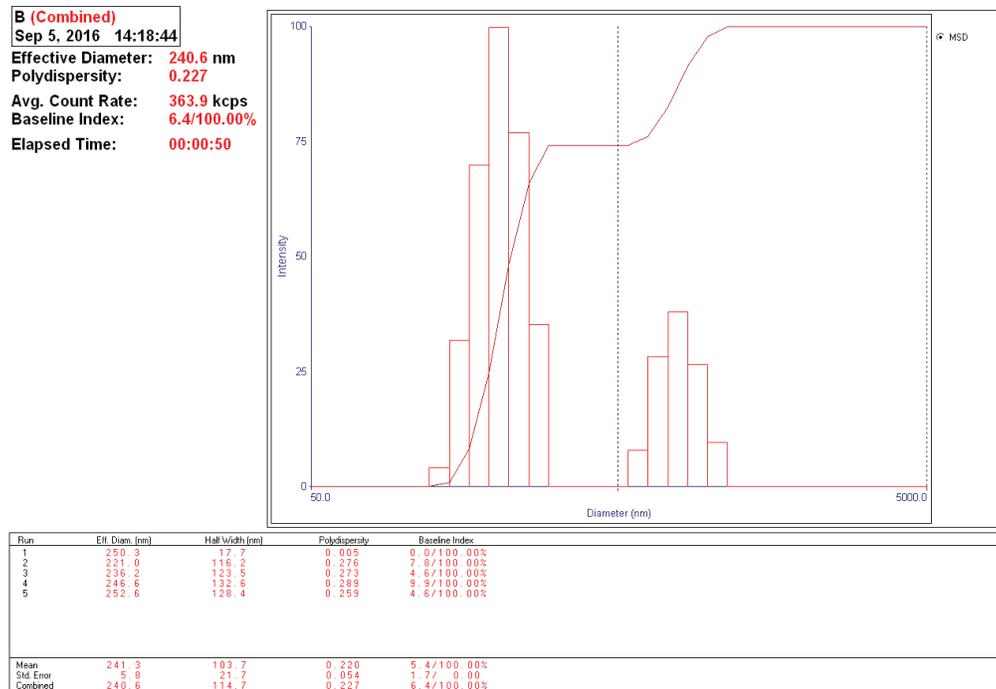
**Figura AVI.4.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-A emulsión vinil-VeoVa



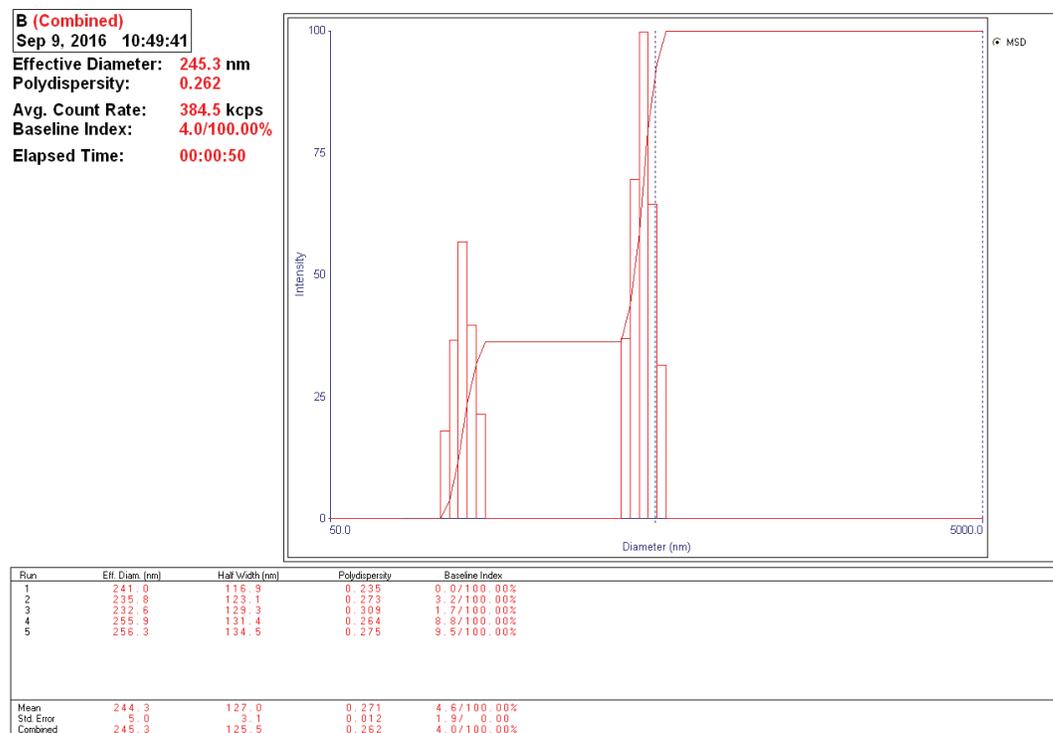
**Figura AVI.5.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-A emulsión vinil-VeoVa



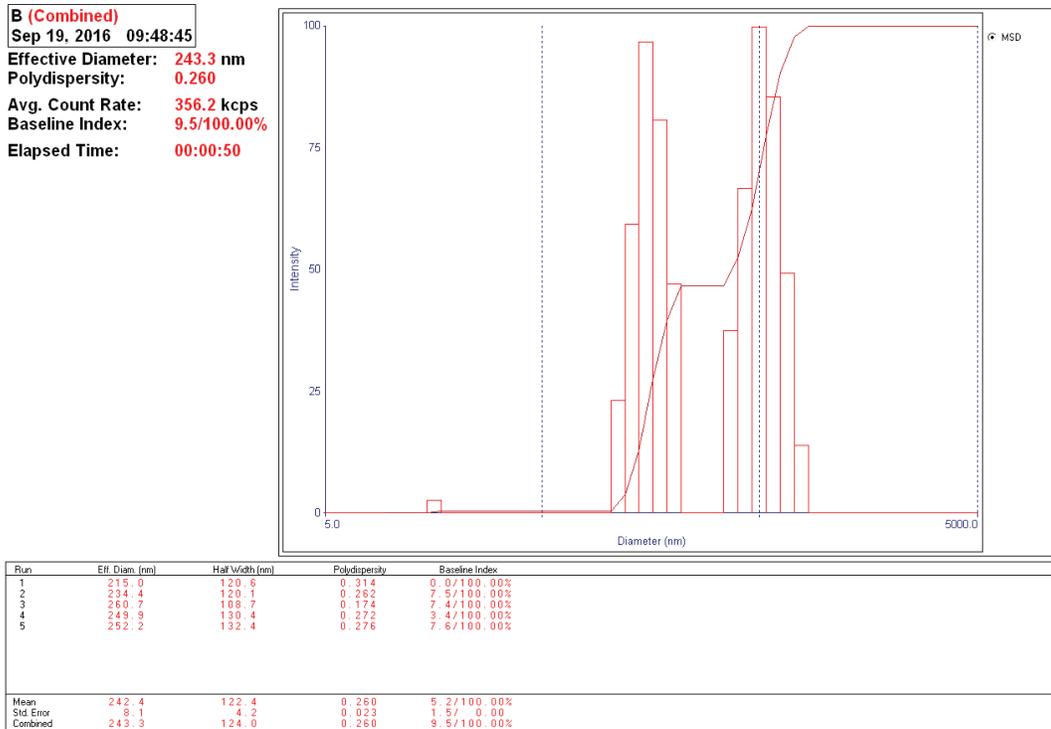
**Figura AVI.6.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-A emulsión vinil-VeoVa



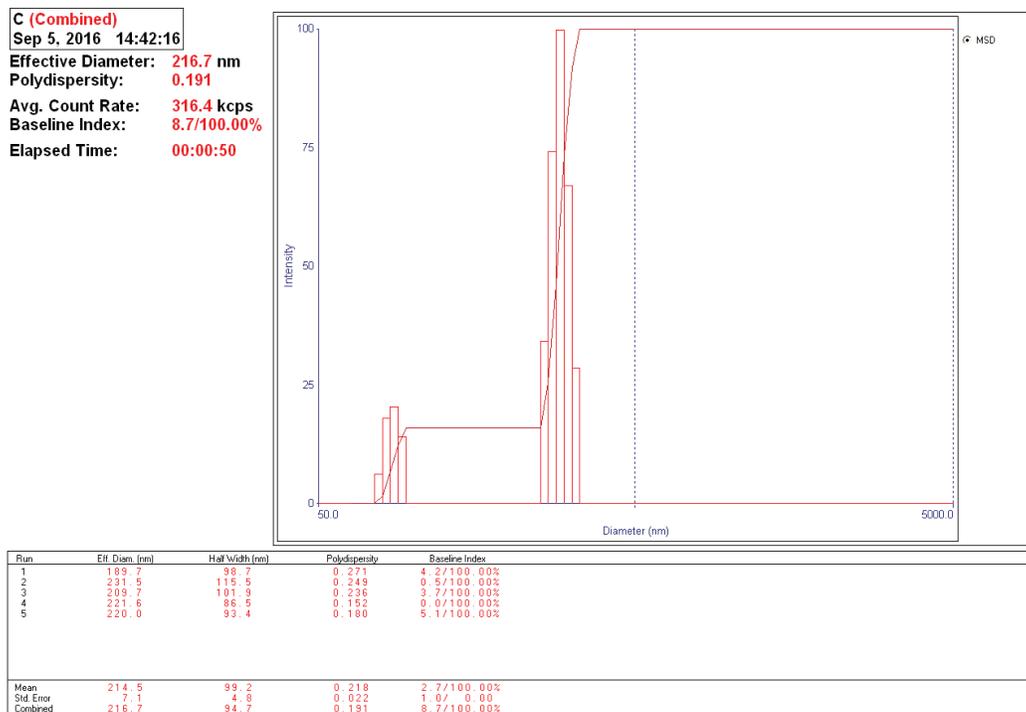
**Figura AVI.7.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-B emulsión vinil-VeoVa



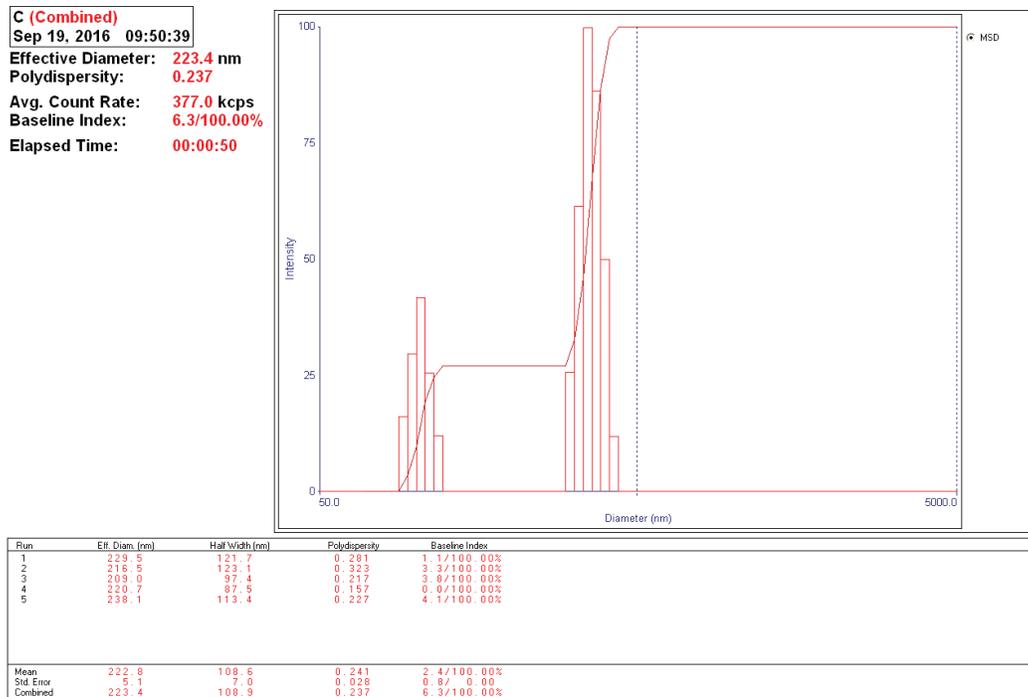
**Figura AVI.8.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-B emulsión vinil-VeoVa



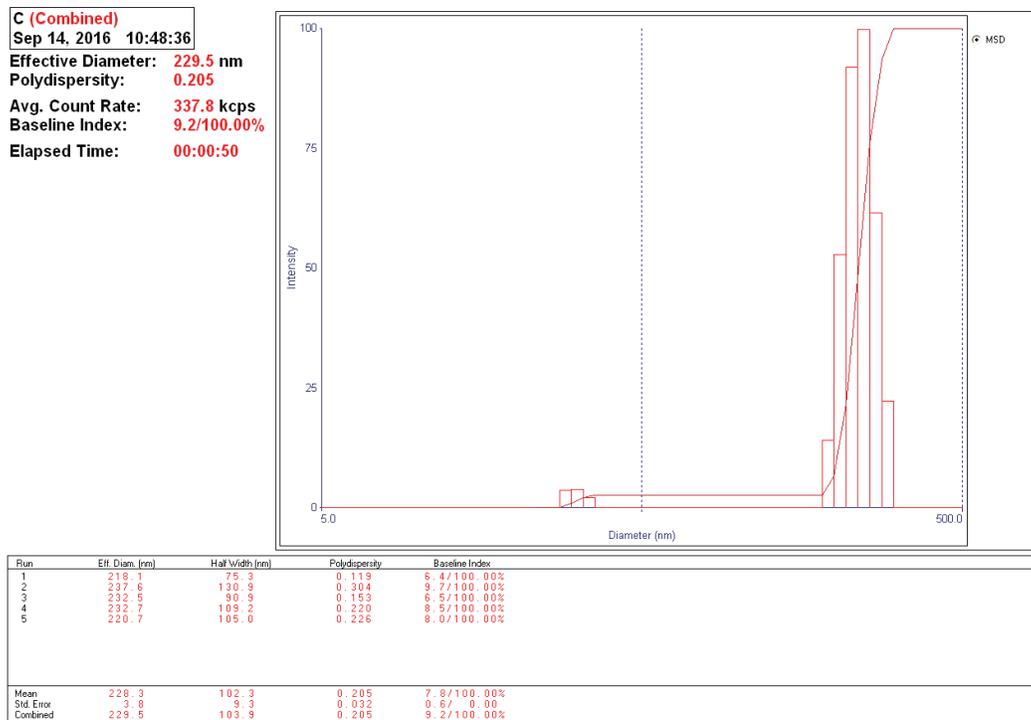
**Figura AVI.9.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-B emulsión vinil-VeoVa



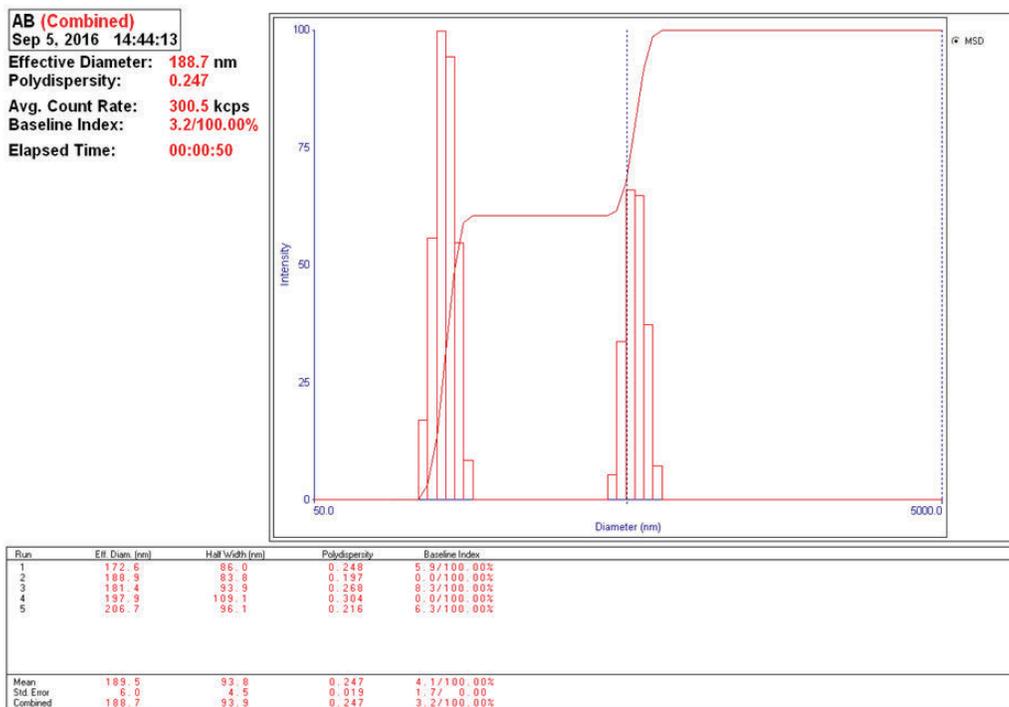
**Figura AVI.10.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-C emulsión vinil-VeoVa



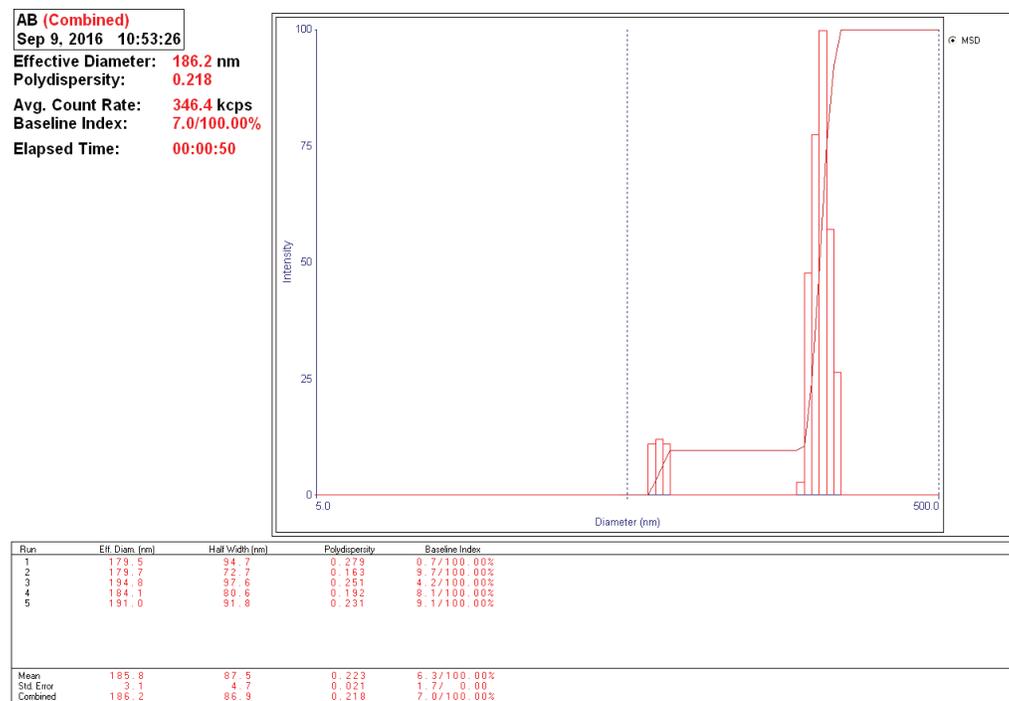
**Figura AVI.11.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-C emulsión vinil-VeoVa



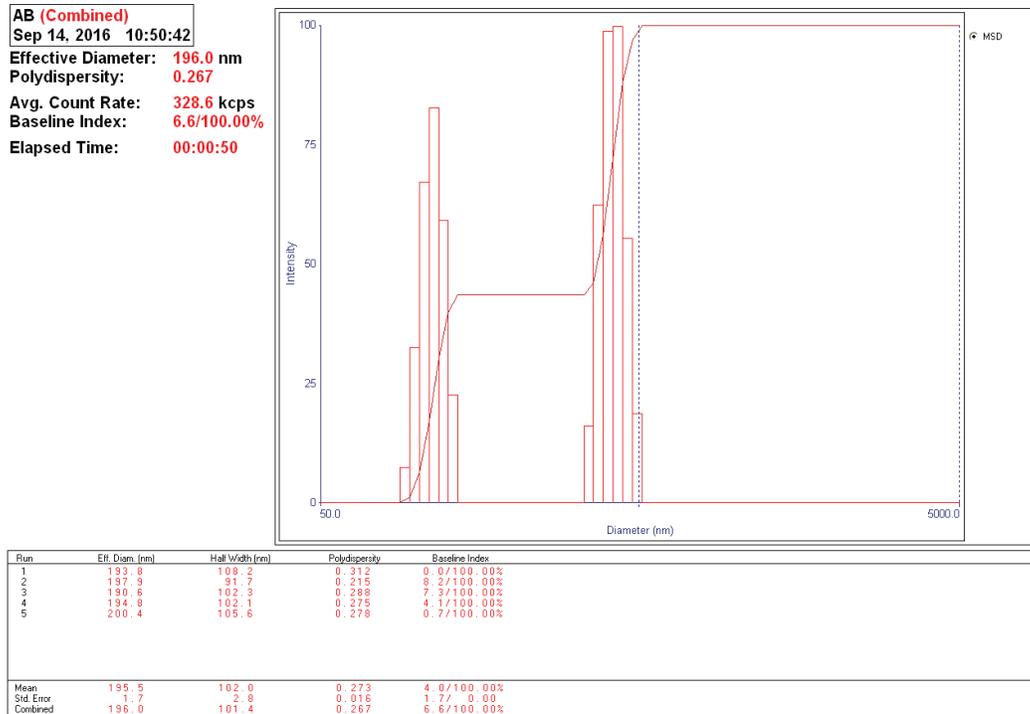
**Figura AVI.12.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-C emulsión vinil-VeoVa



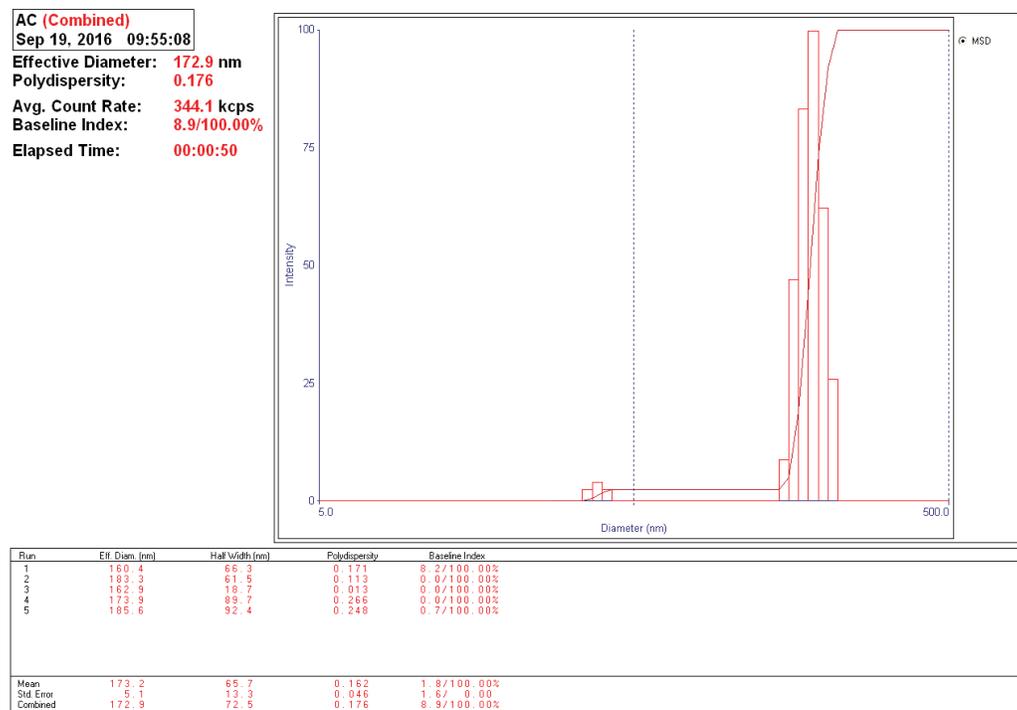
**Figura AVL13.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-AB emulsión vinil-VeoVa



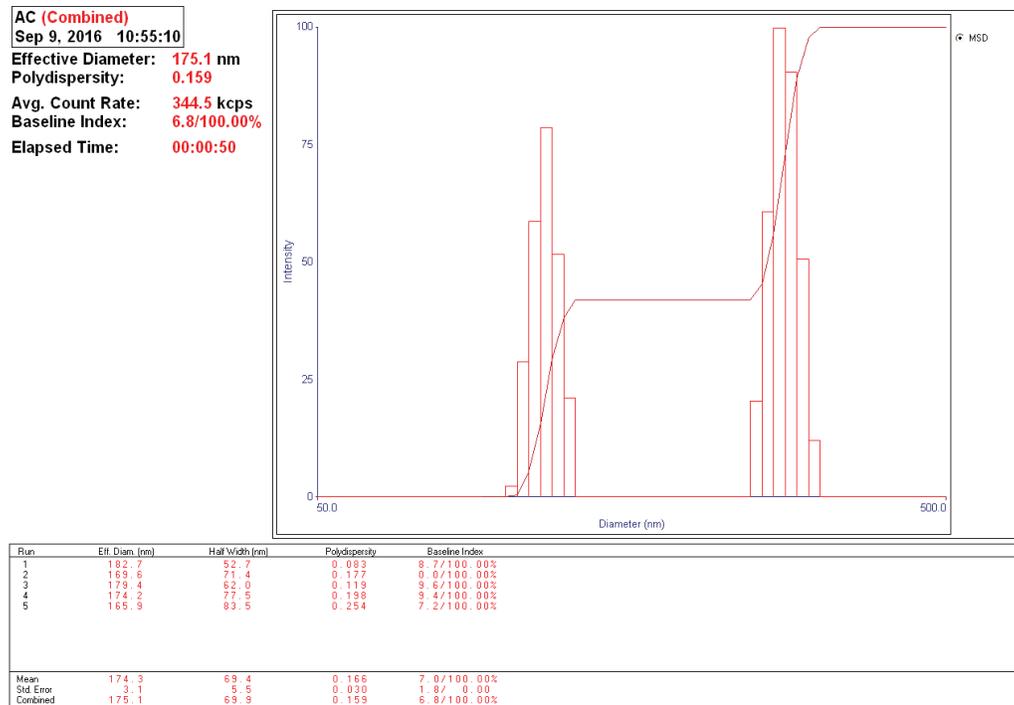
**Figura AVL14.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-AB emulsión vinil-VeoVa



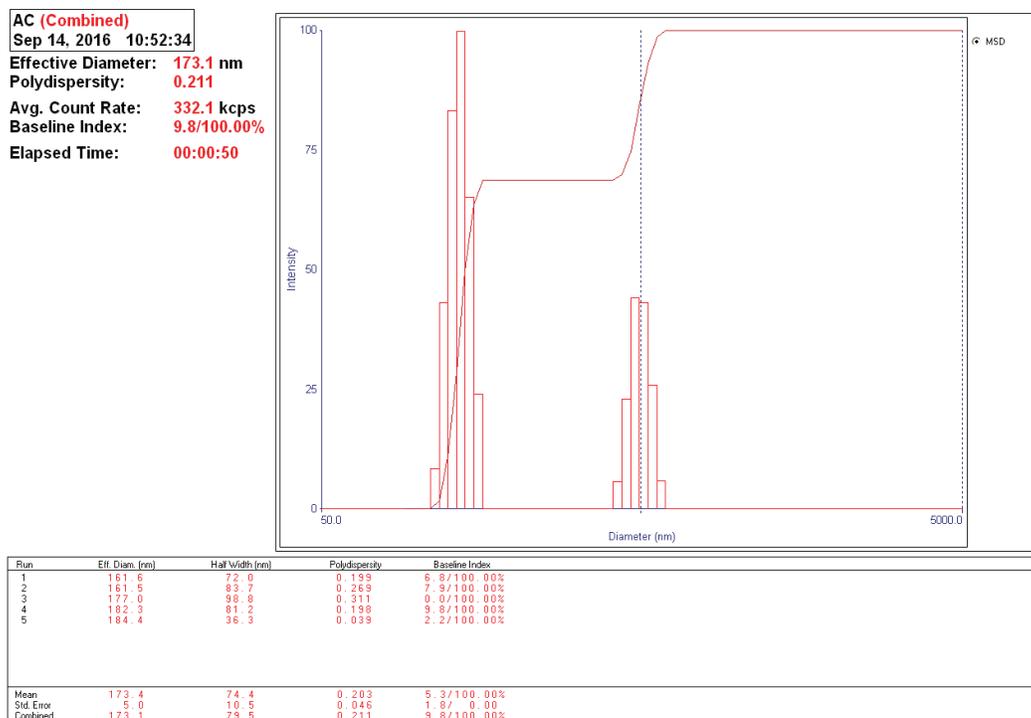
**Figura AVI.15.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-AB emulsión vinil-VeoVa



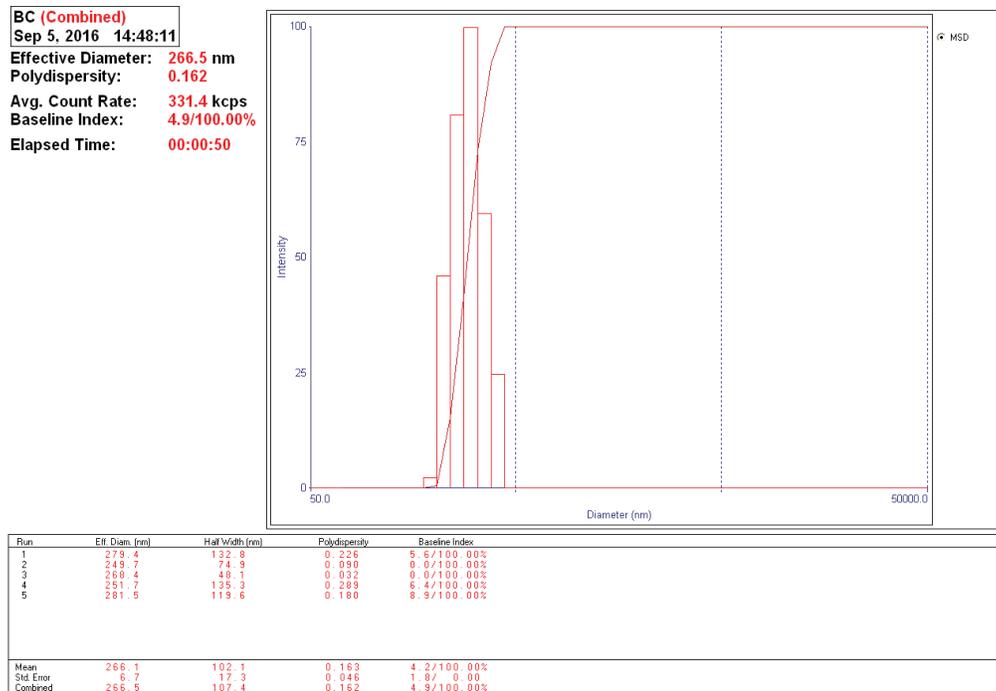
**Figura AVI.16.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-AC emulsión vinil-VeoVa



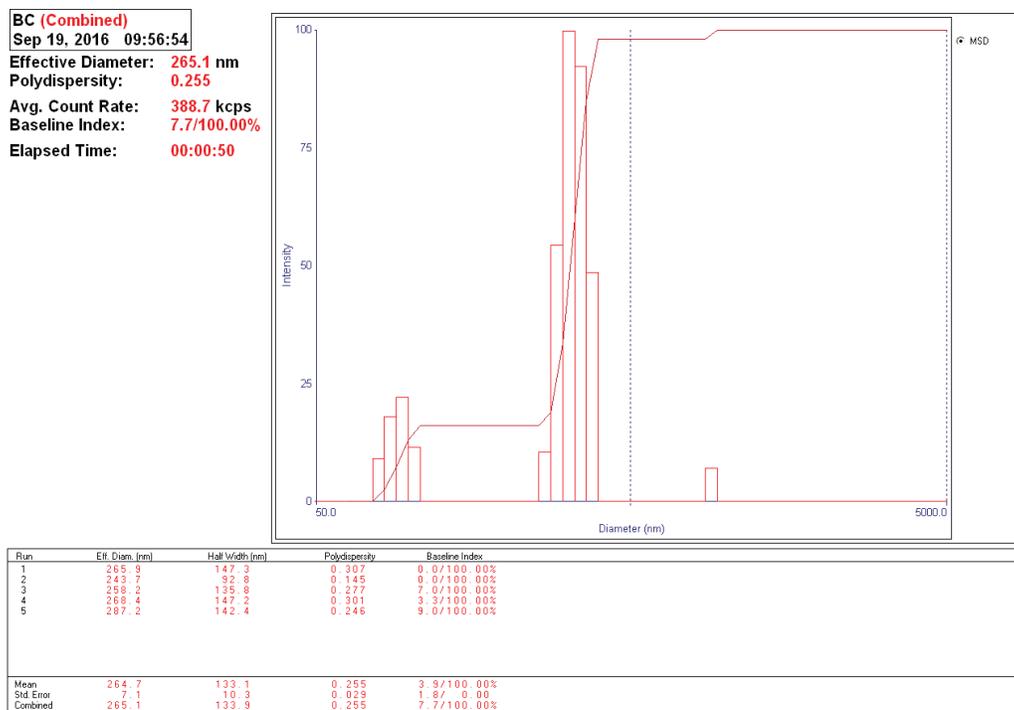
**Figura AVI.17.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-AC emulsión vinil-VeoVa



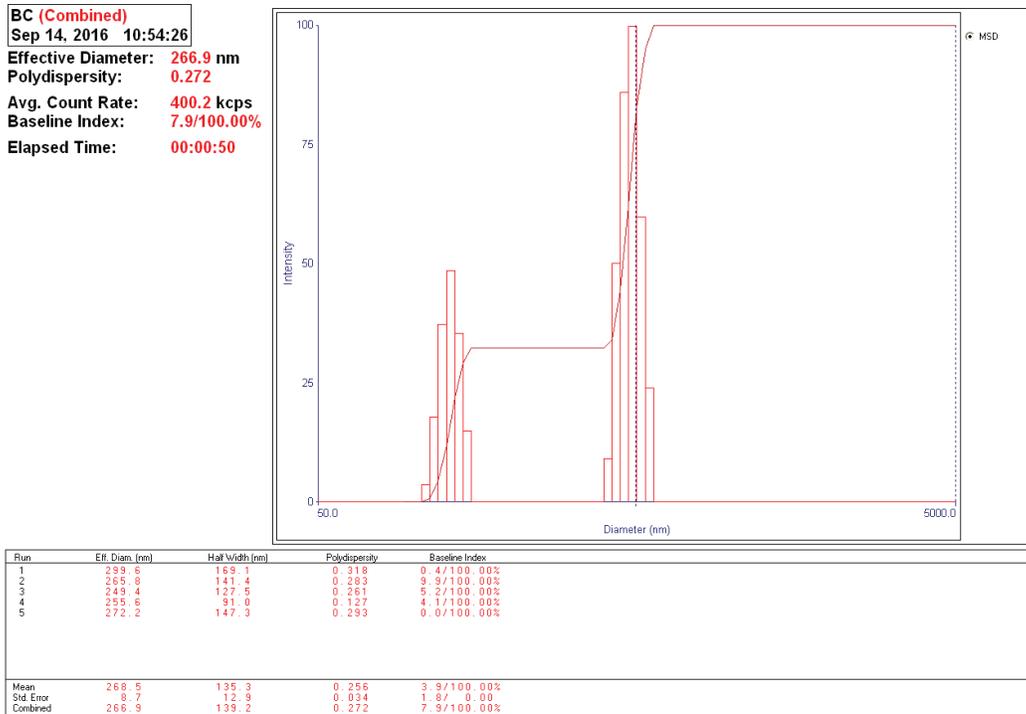
**Figura AVI.18.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-AC emulsión vinil-VeoVa



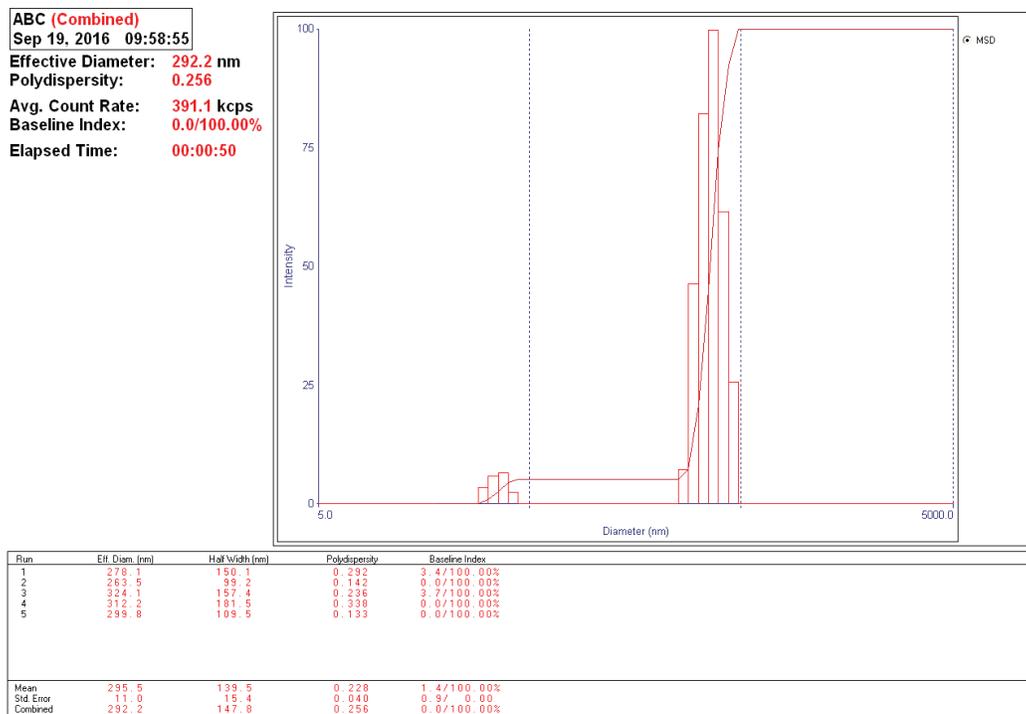
**Figura AVI.19.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-BC emulsión vinil-VeoVa



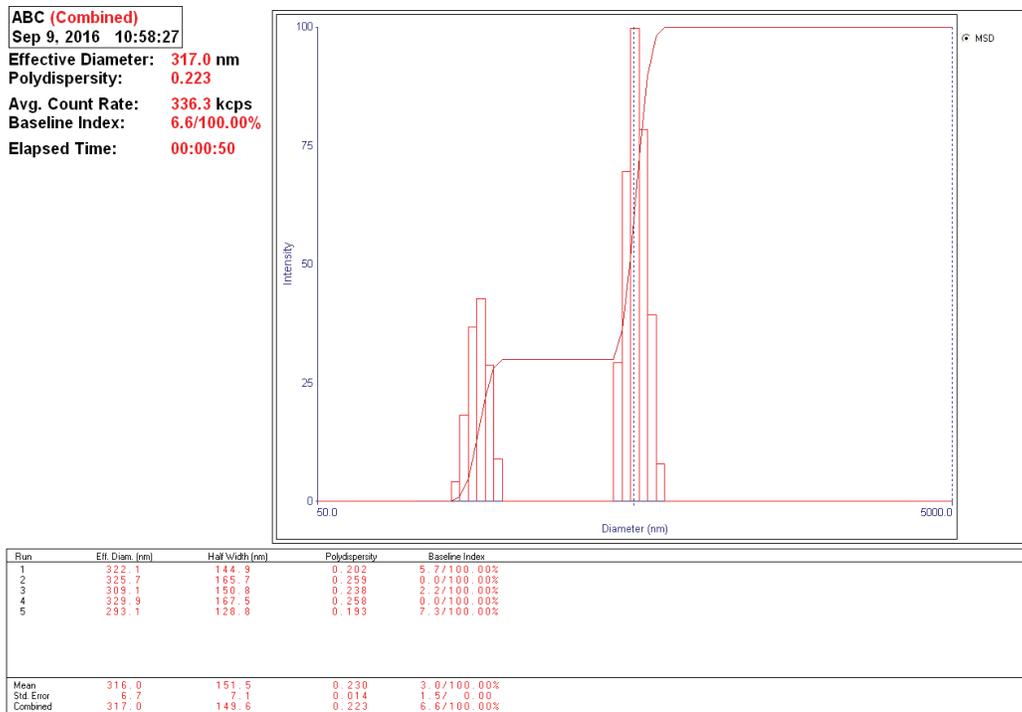
**Figura AVI.20.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-BC emulsión vinil-VeoVa



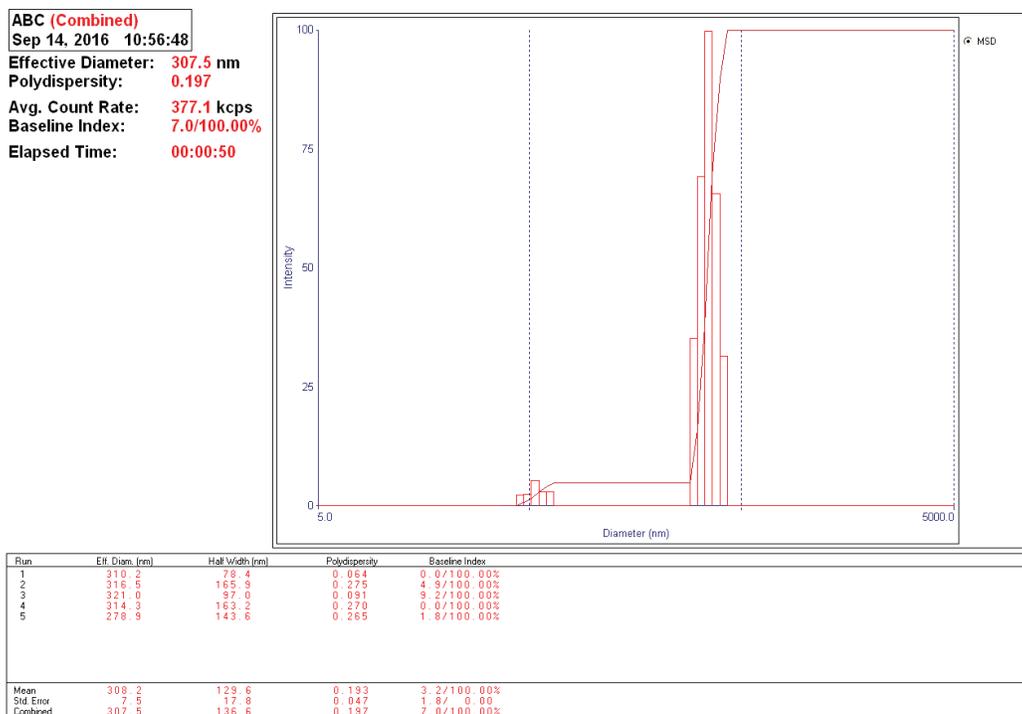
**Figura AVI.21.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-BC emulsión vinil-VeoVa



**Figura AVI.22.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 1-ABC emulsión vinil-VeoVa



**Figura AVI.23.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 2-ABC emulsión vinil-VeoVa



**Figura AVI.24.** Tamaño y distribución de partículas del experimento 3-ABC emulsión vinil-VeoVa

## ANEXO VII

## POTENCIAL Z DEL DISEÑO EXPERIMENTAL VAc-VeoVa

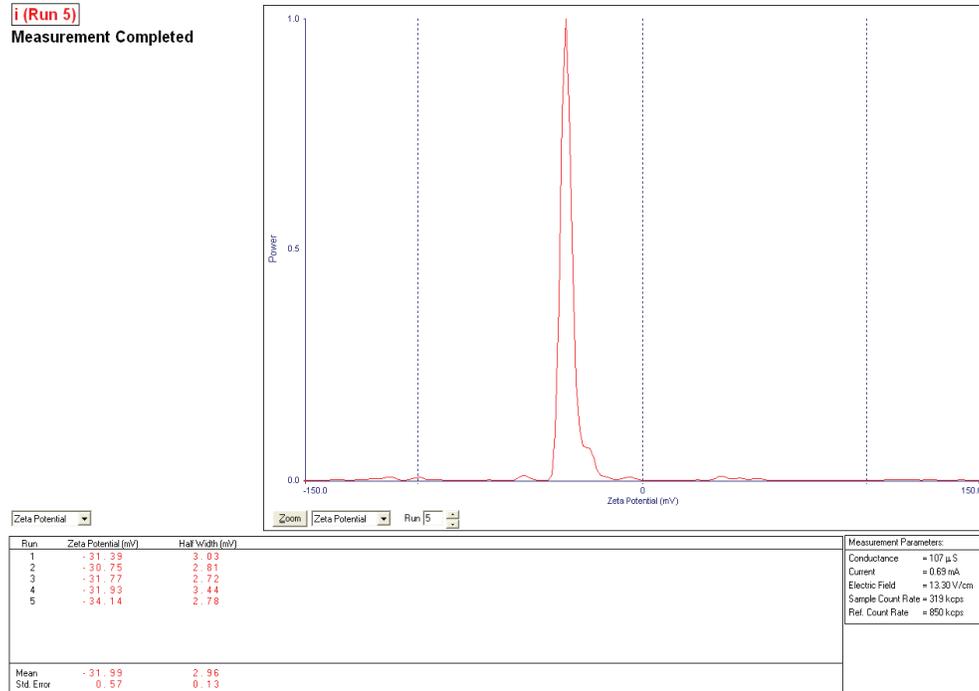


Figura AVII.1. Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-I; pH=3,41

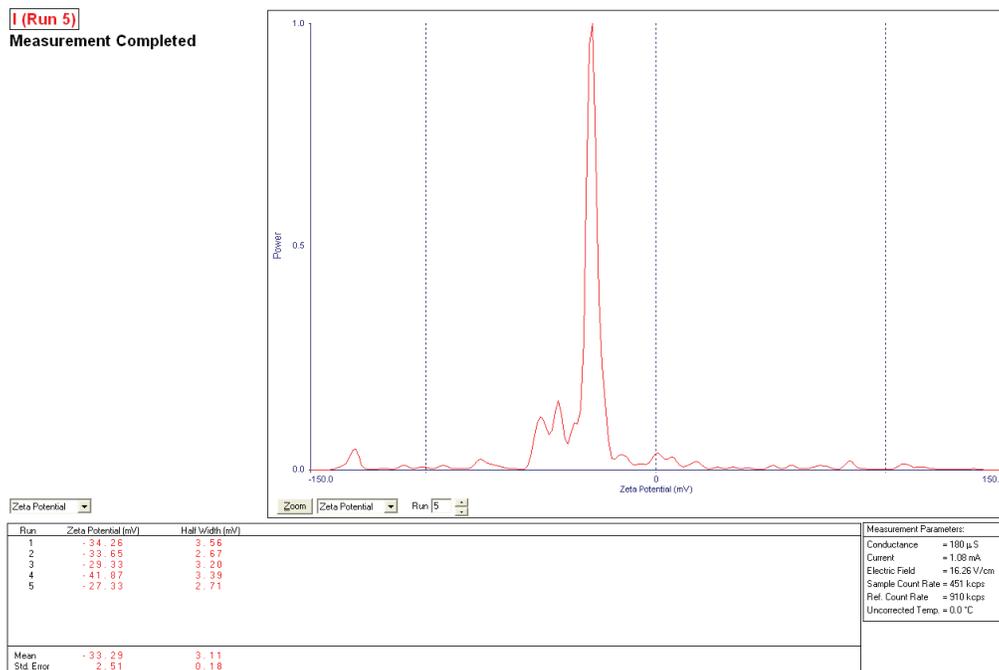
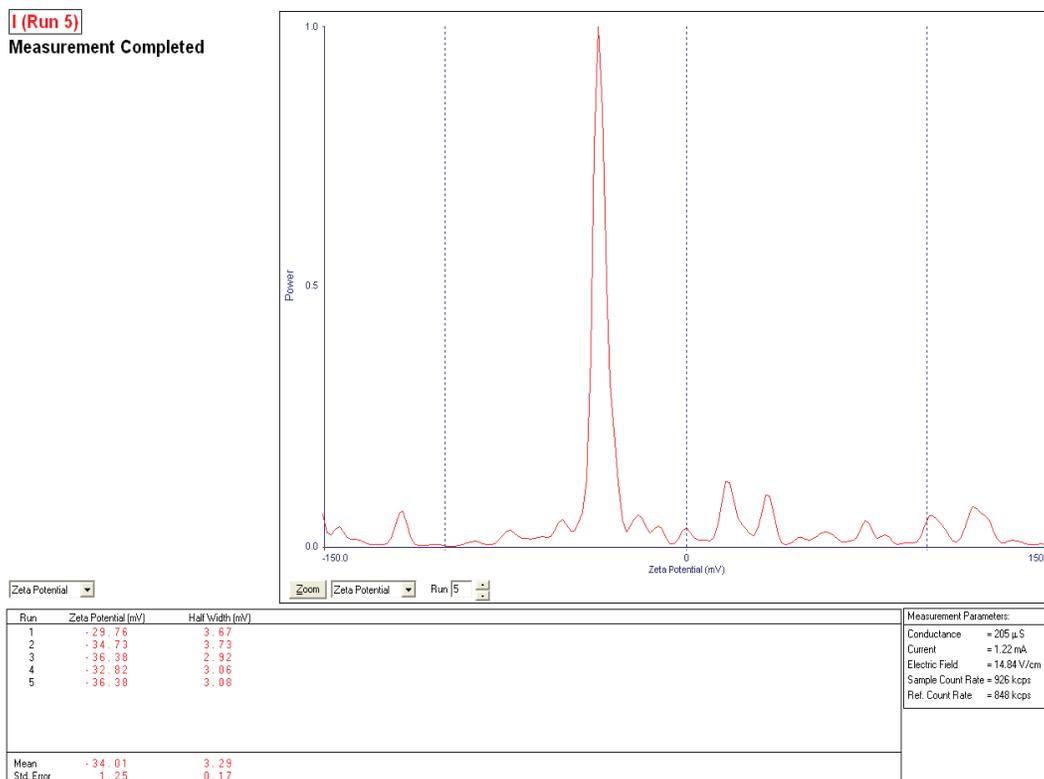
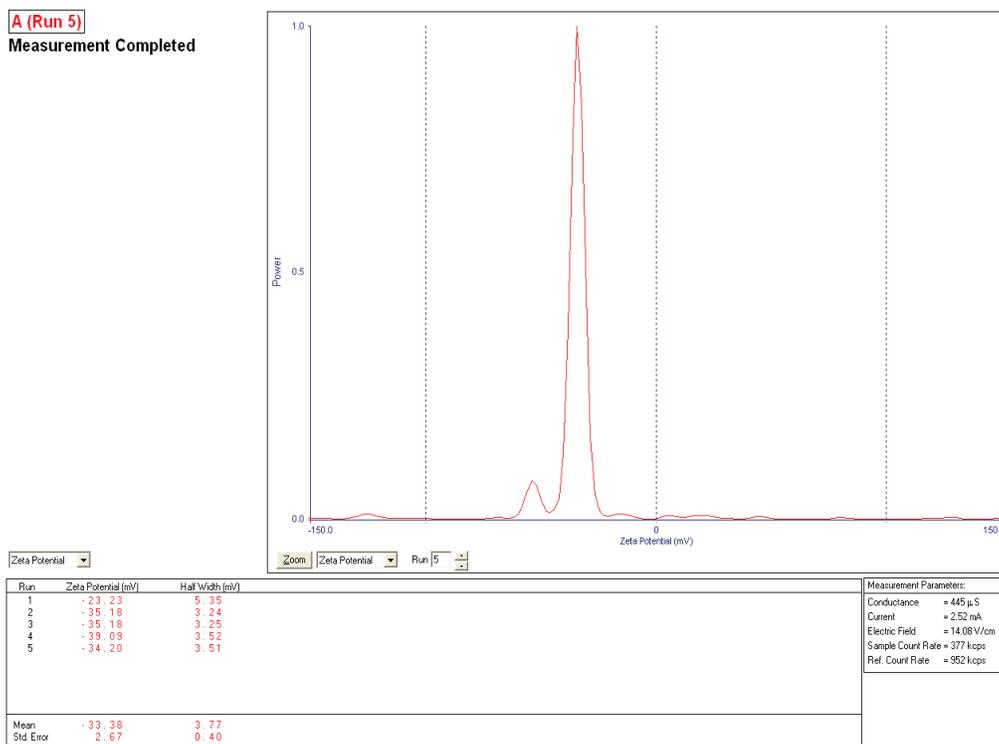


Figura AVII.2. Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-I; pH=3,41



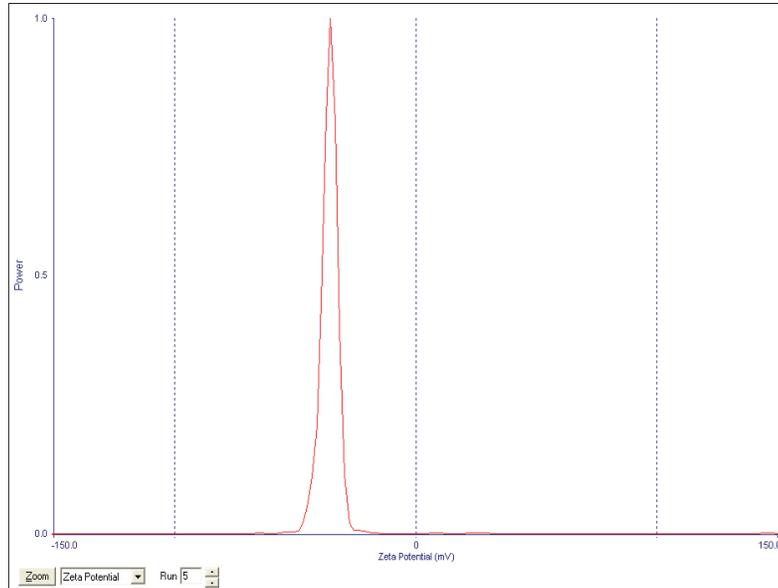
**Figura AVII.3.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-I; pH=3,41



**Figura AVII.4.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-A; pH=2,80

**A (Run 5)**

**Measurement Completed**



Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	-25.91	3.09
2	-42.29	3.21
3	-37.84	3.61
4	-27.52	3.05
5	-35.24	3.43
Mean	-33.76	3.28
Std. Error	3.10	0.11

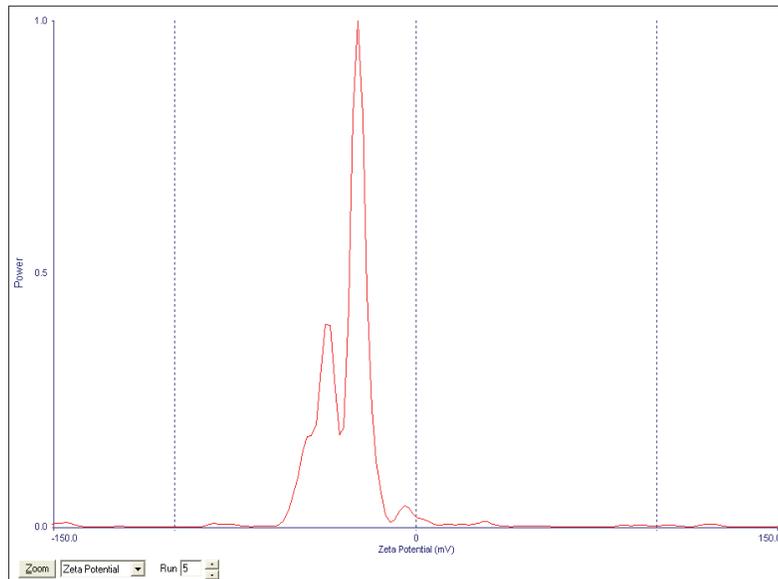
  

Measurement Parameters:	
Conductance	= 449 $\mu$ S
Current	= 2.54 mA
Electric Field	= 14.23 V/cm
Sample Count Rate	= 336 kcps
Ref. Count Rate	= 930 kcps

**Figura AVII.5.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-A; pH=2,80

**A (Run 5)**

**Measurement Completed**



Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	-37.33	4.03
2	-36.14	3.84
3	-30.26	4.27
4	-36.35	3.24
5	-34.01	3.57
Mean	-34.82	3.79
Std. Error	2.82	0.18

Measurement Parameters:	
Conductance	= 512 $\mu$ S
Current	= 2.98 mA
Electric Field	= 14.92 V/cm
Sample Count Rate	= 485 kcps
Ref. Count Rate	= 997 kcps

**Figura AVII.6.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-A; pH=2,80

**B (Run 5)**

Measurement Completed

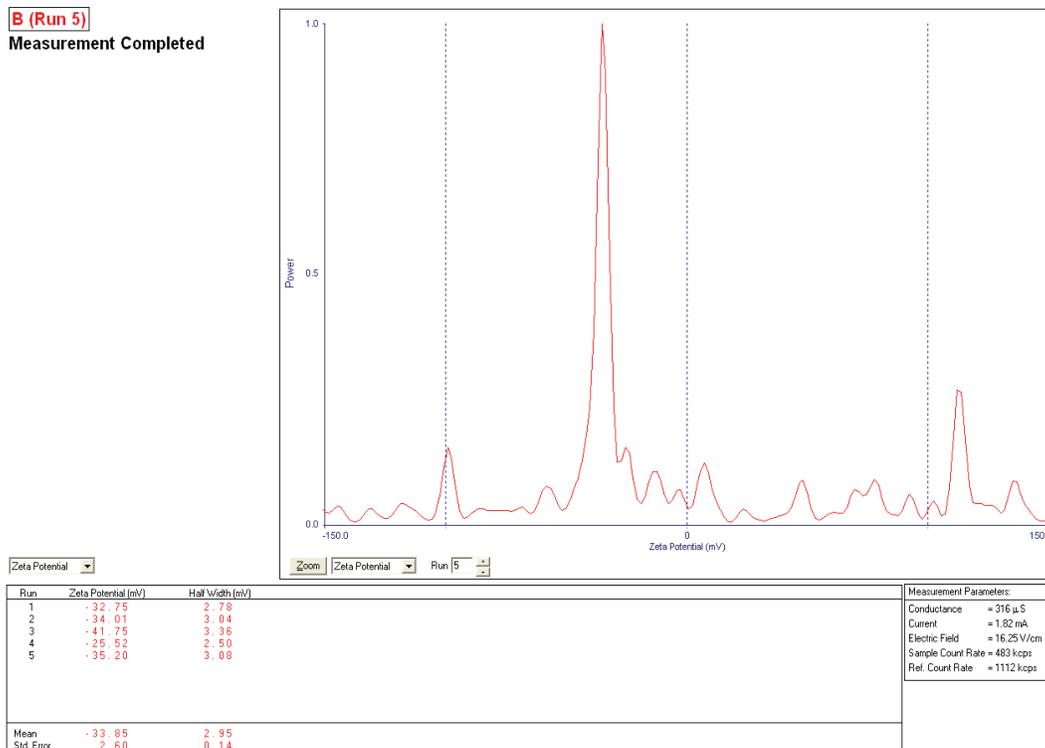


Figura AVII.7. Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-B; pH=3,55

**B (Run 5)**

Measurement Completed

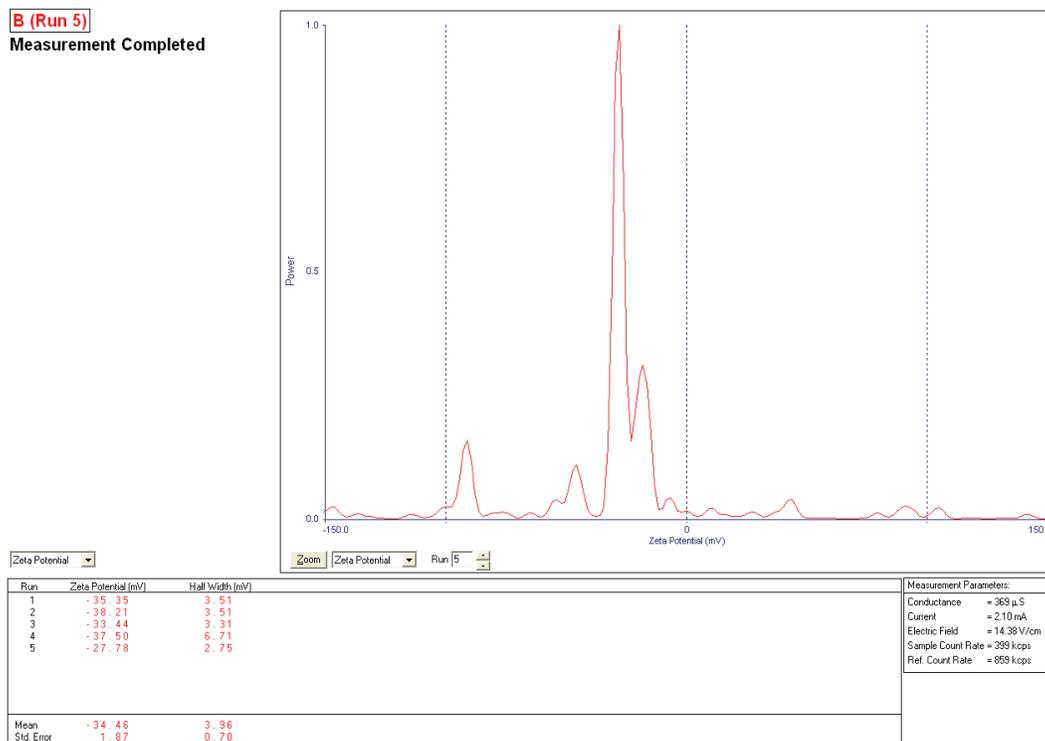


Figura AVII.8. Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-B; pH=3,55

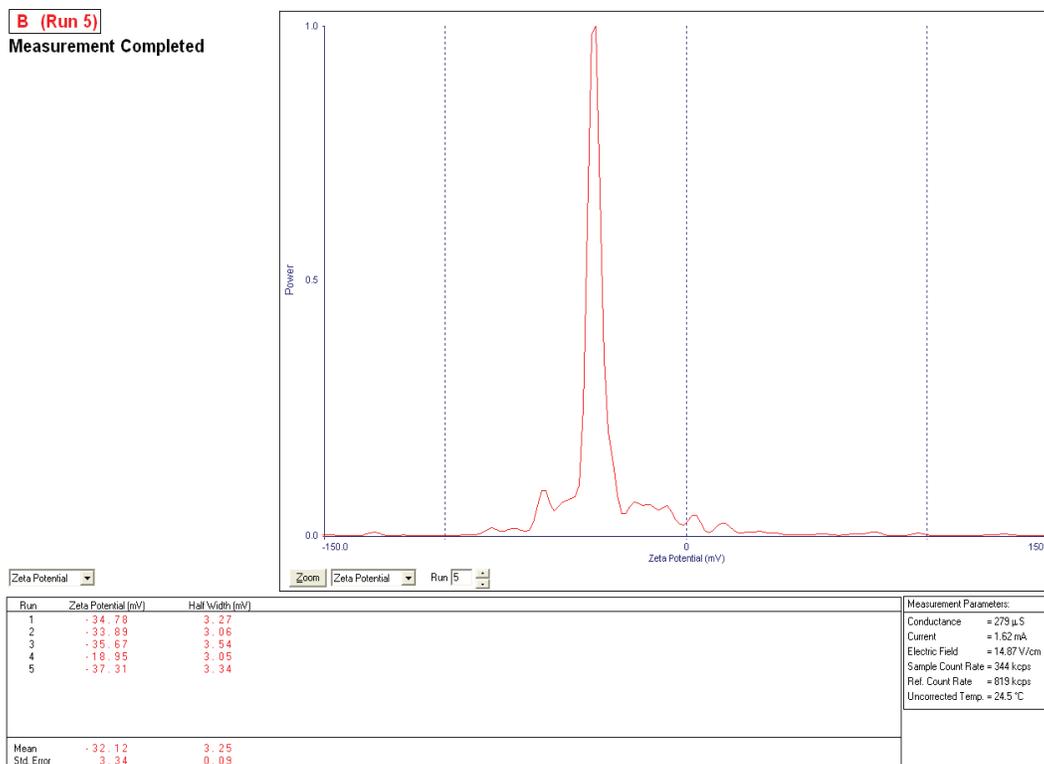


Figura AVII.9. Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-B; pH=3,55

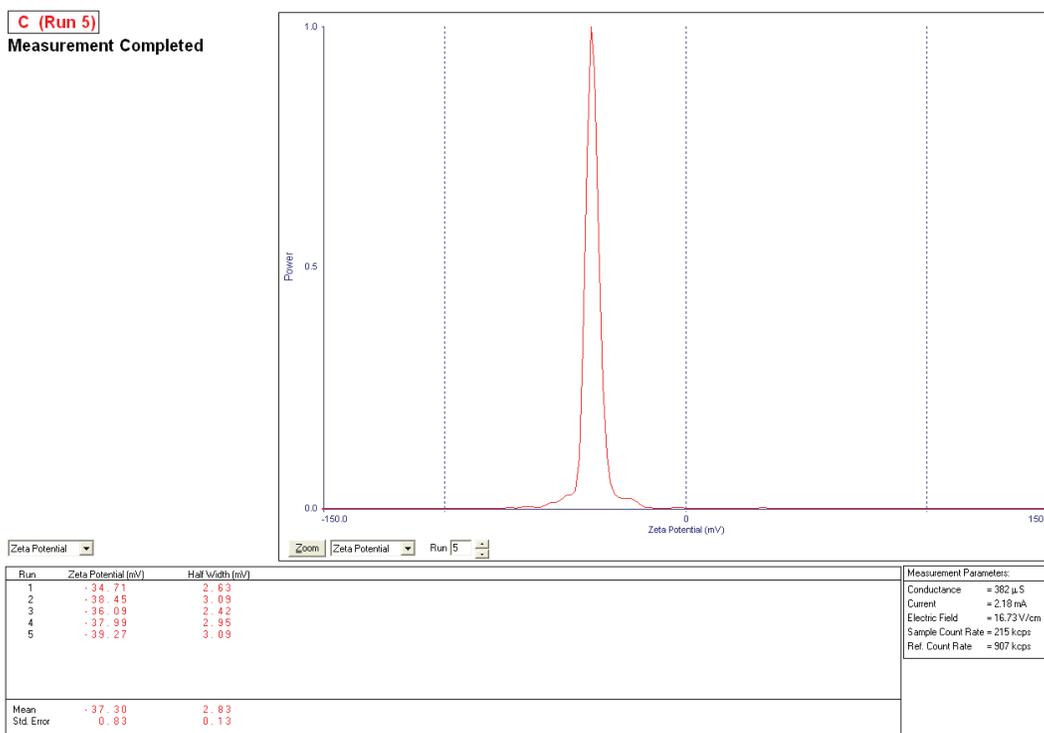


Figura AVII.10. Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-C; pH=3,11

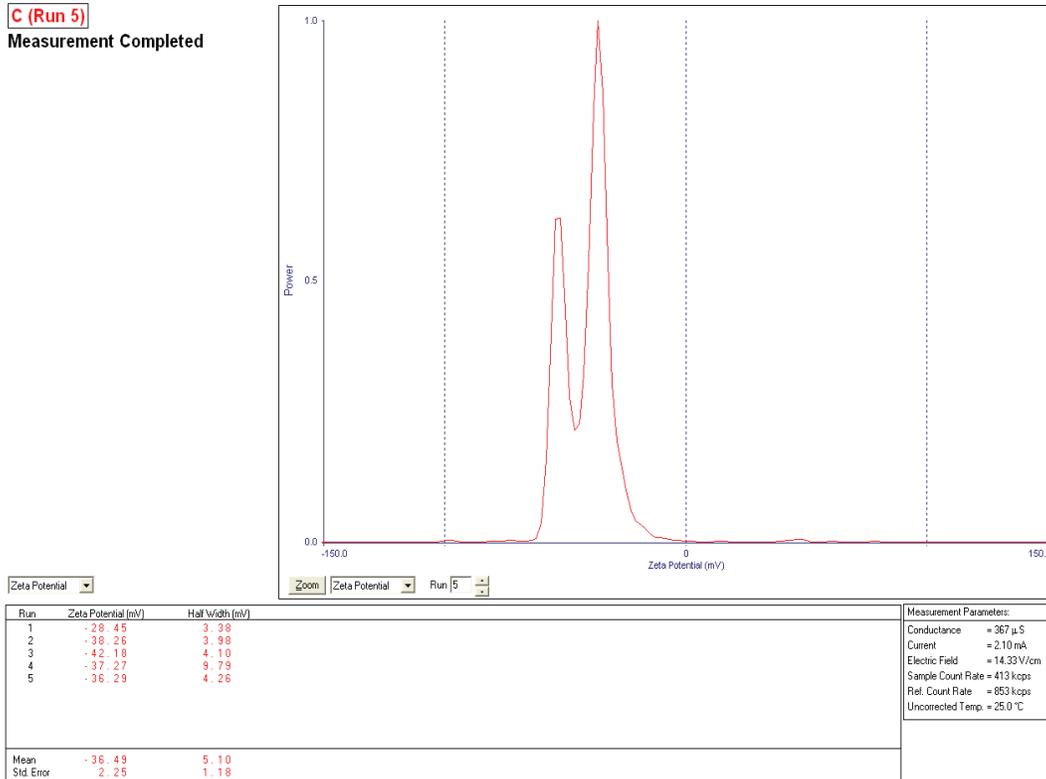


Figura AVII.11. Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-C; pH=3,11

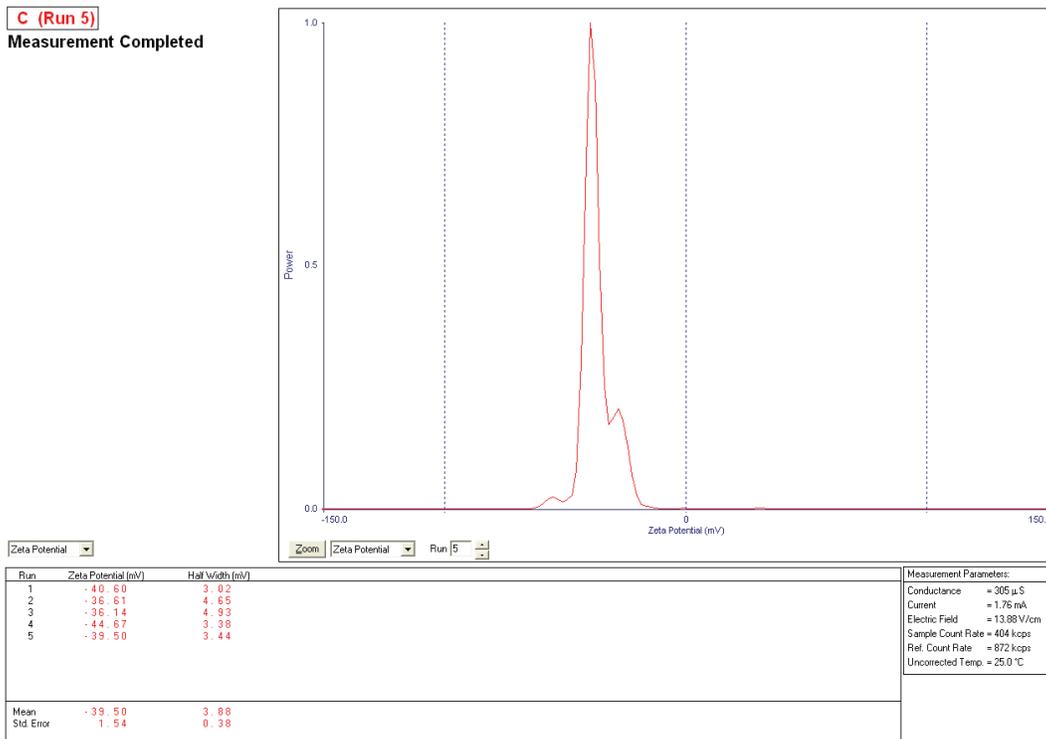
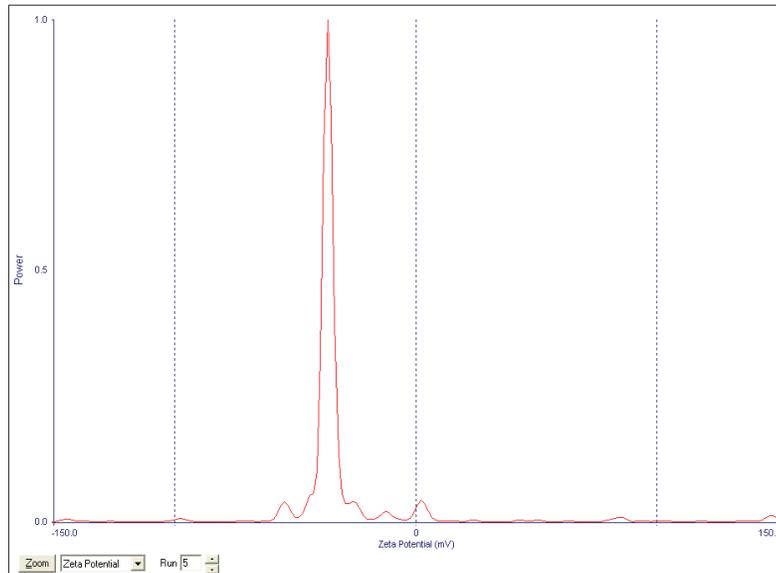


Figura AVII.12. Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-C; pH=3,11

**AB (Run 5)**  
Measurement Completed



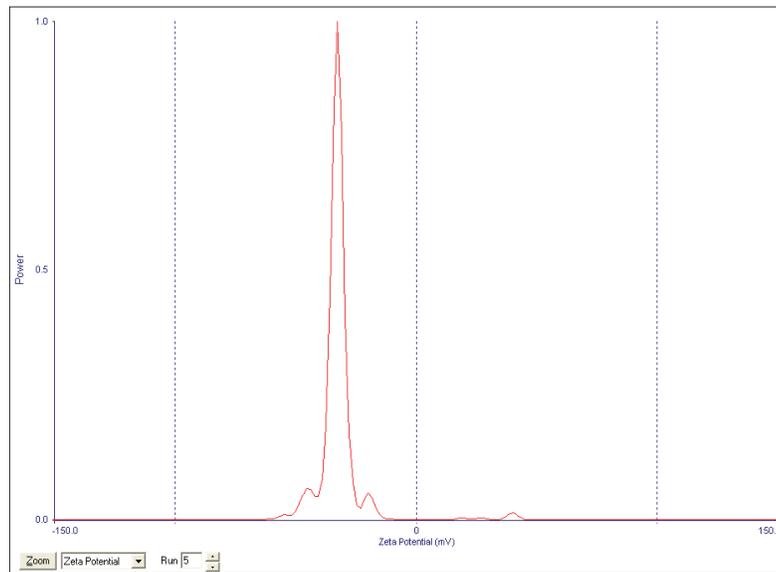
Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	-37.24	2.79
2	-36.50	2.58
3	-33.70	2.73
4	-37.24	2.62
5	-36.50	2.49
Mean	-36.24	2.64
Std. Error	0.66	0.05

Measurement Parameters:	
Conductance	= 193 $\mu$ S
Current	= 1.16 mA
Electric Field	= 15.99 V/cm
Sample Count Rate	= 464 kcps
Ref. Count Rate	= 933 kcps

**Figura AVII.13.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-AB; pH=3,66

**AB (Run 5)**  
Measurement Completed



Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	-37.33	2.82
2	-33.01	2.86
3	-33.36	2.83
4	-35.74	2.89
5	-32.56	2.88
Mean	-34.40	2.85
Std. Error	0.92	0.01

Measurement Parameters:	
Conductance	= 252 $\mu$ S
Current	= 1.47 mA
Electric Field	= 16.24 V/cm
Sample Count Rate	= 403 kcps
Ref. Count Rate	= 967 kcps

**Figura AVII.14.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-AB; pH=3,66

AB (Run 5)

Measurement Completed

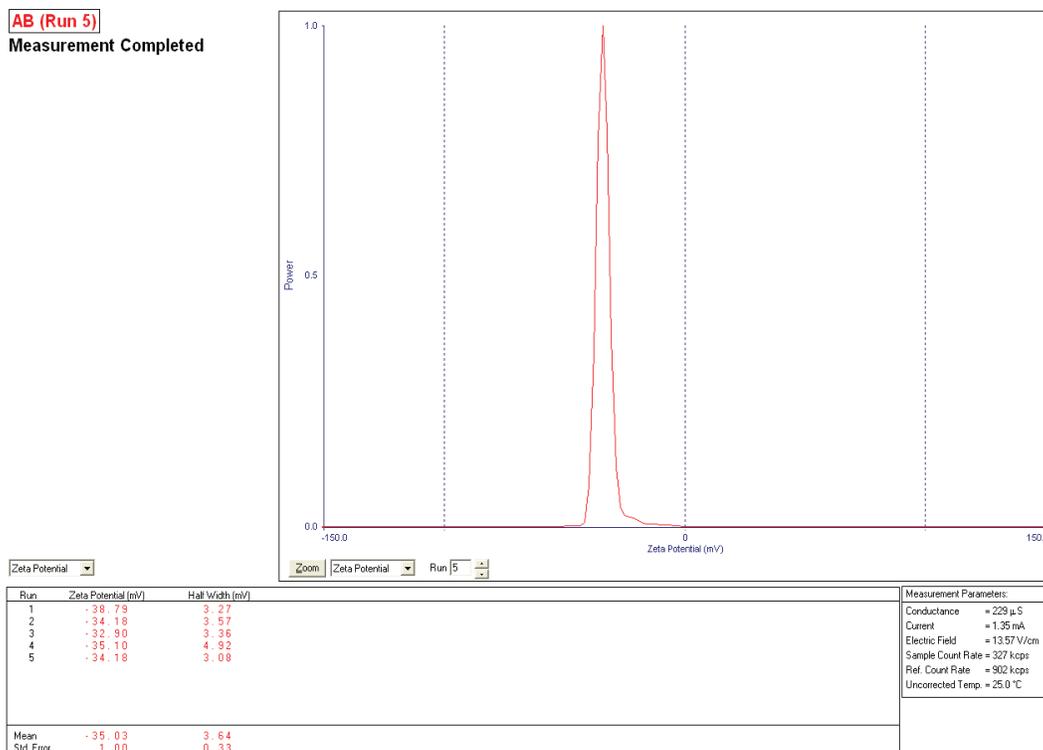


Figura AVII.15. Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-AB; pH=3,66

AC (Run 5)

Measurement Completed

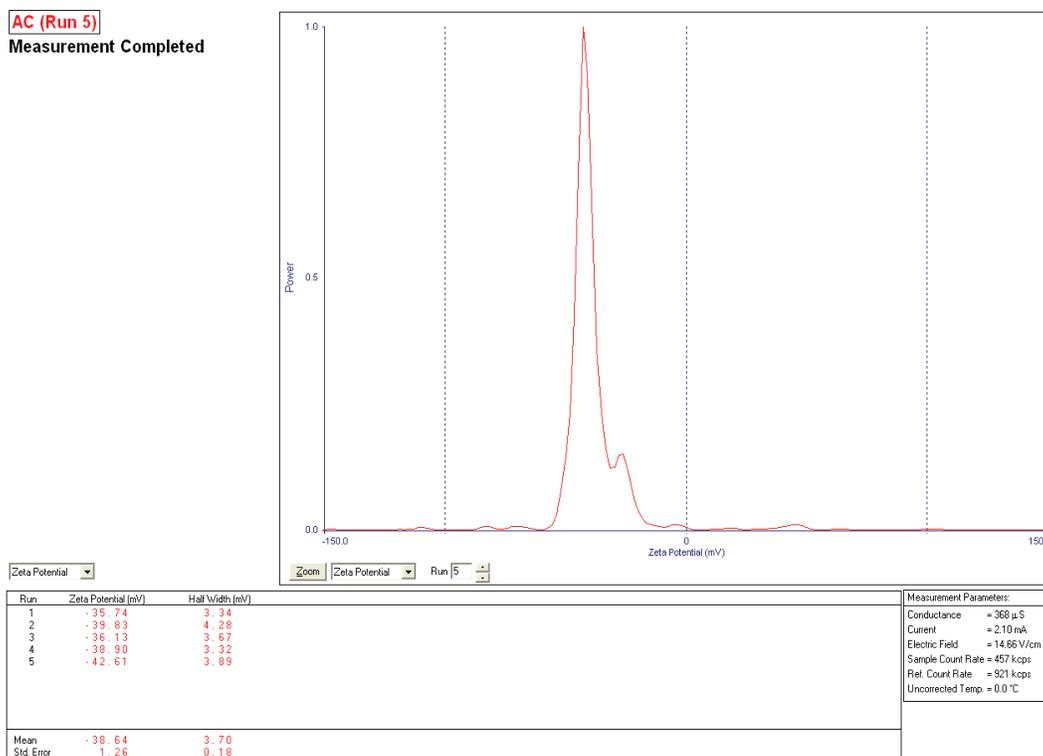
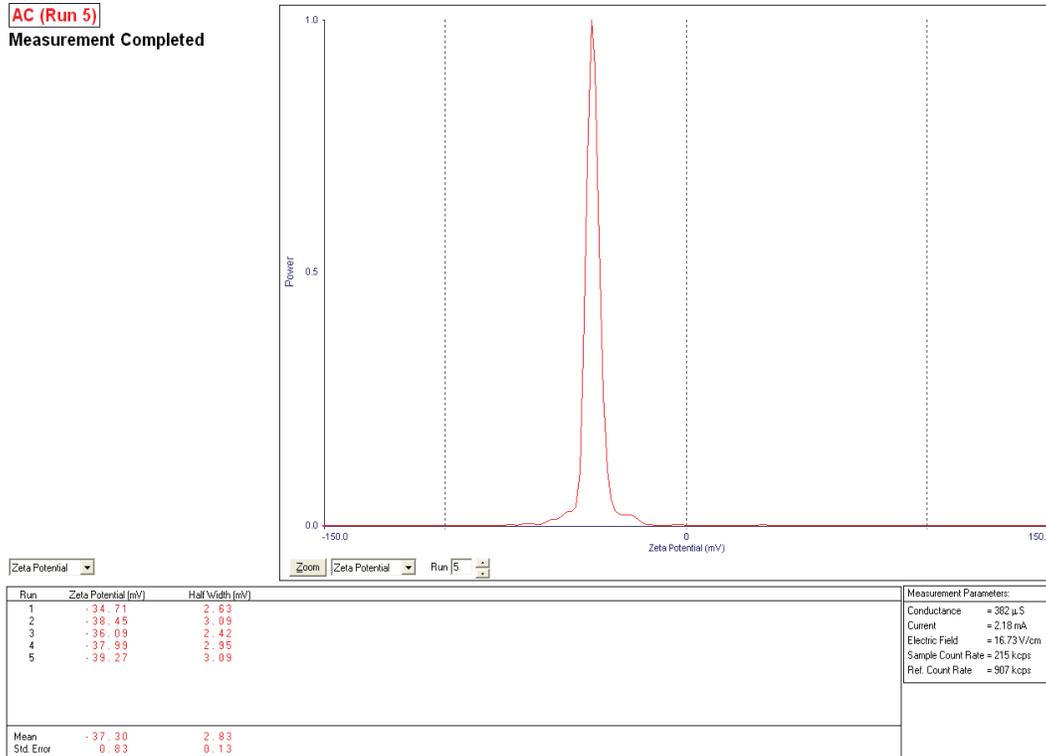
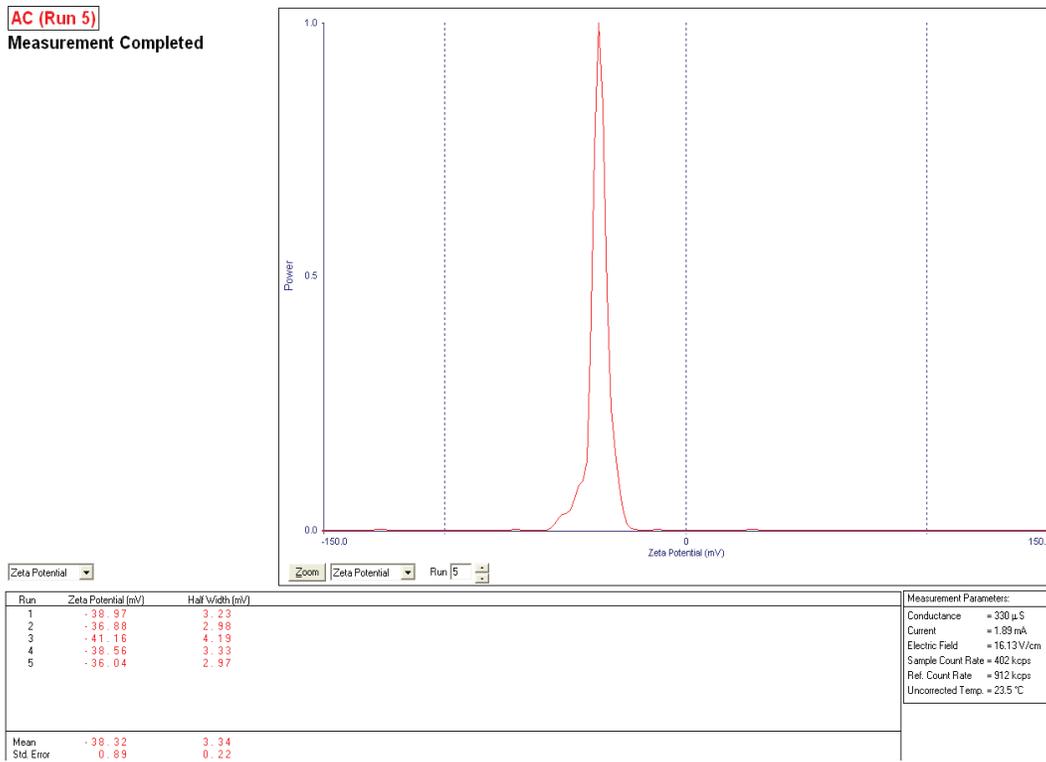


Figura AVII.16. Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-AC; pH=2,92



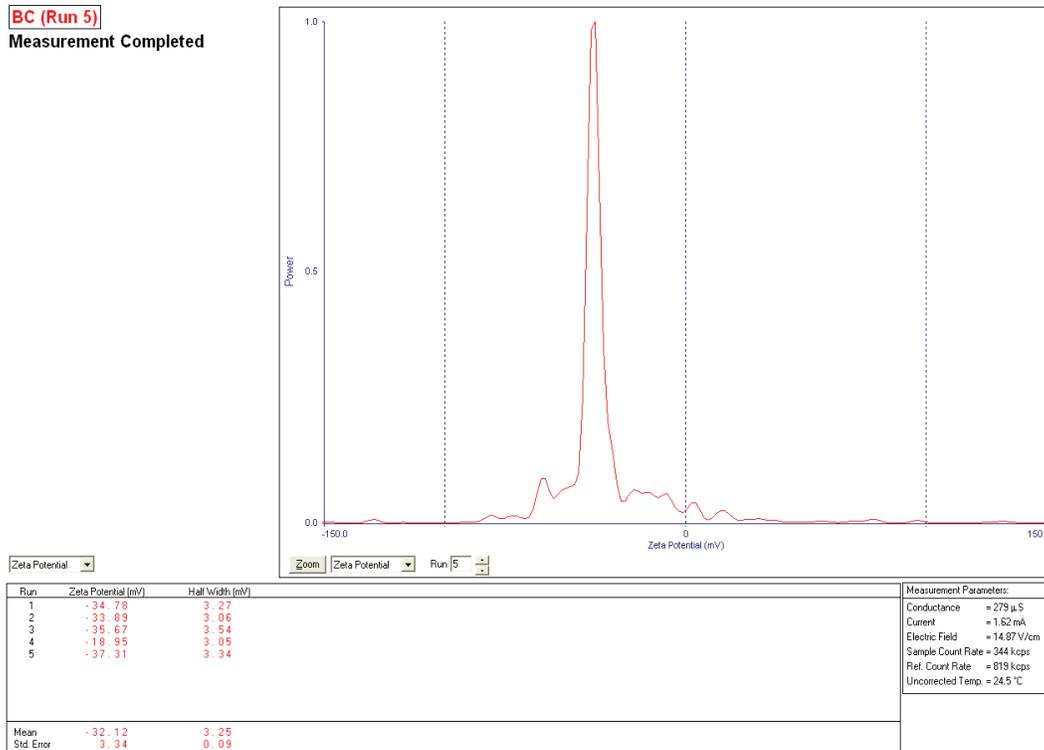
**Figura AVII.17.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-AC; pH=2,92



**Figura AVII.18.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-AC; pH=2,92

**BC (Run 5)**

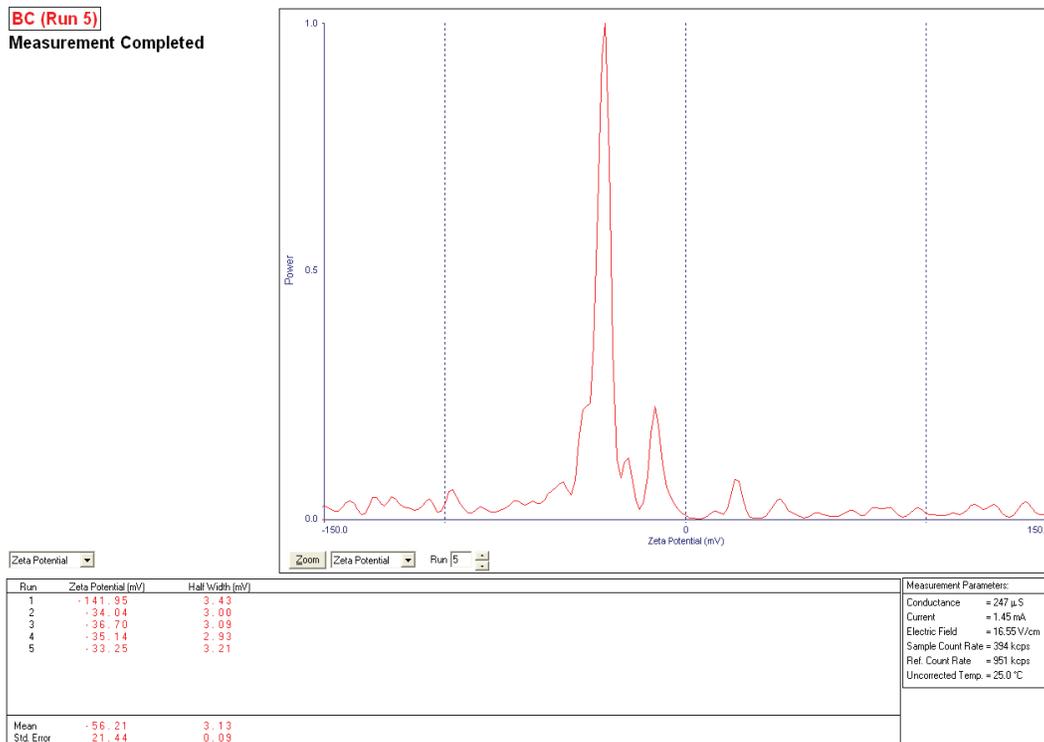
Measurement Completed



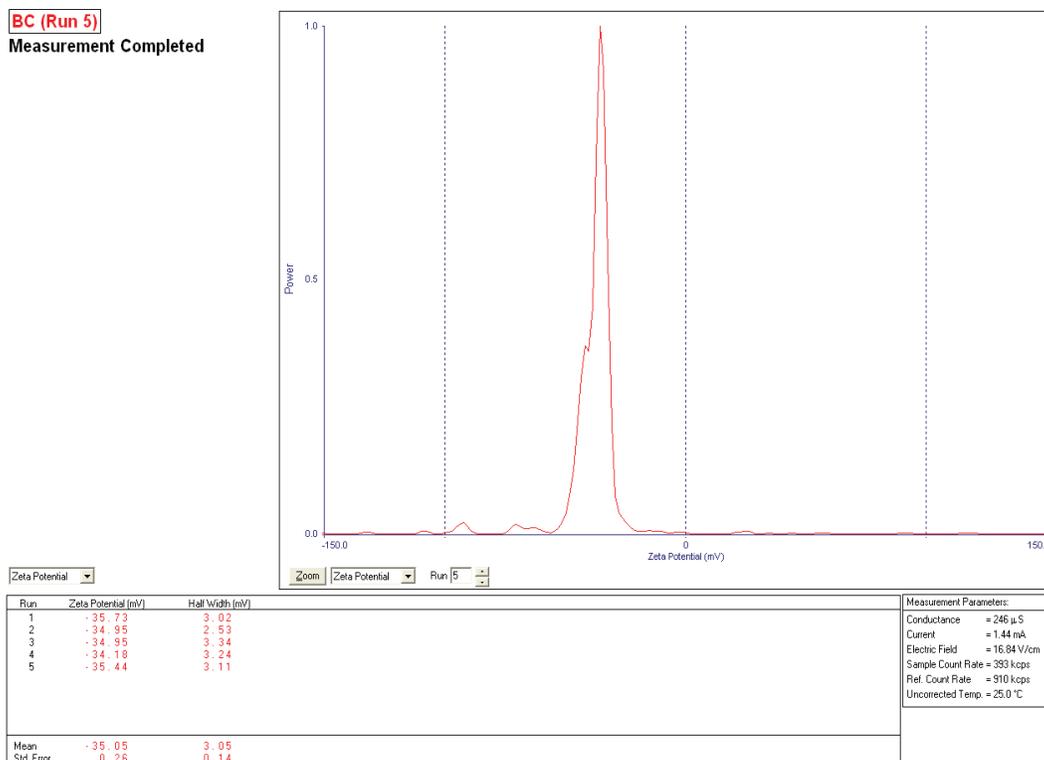
**Figura AVII.19.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-BC; pH=3,82

**BC (Run 5)**

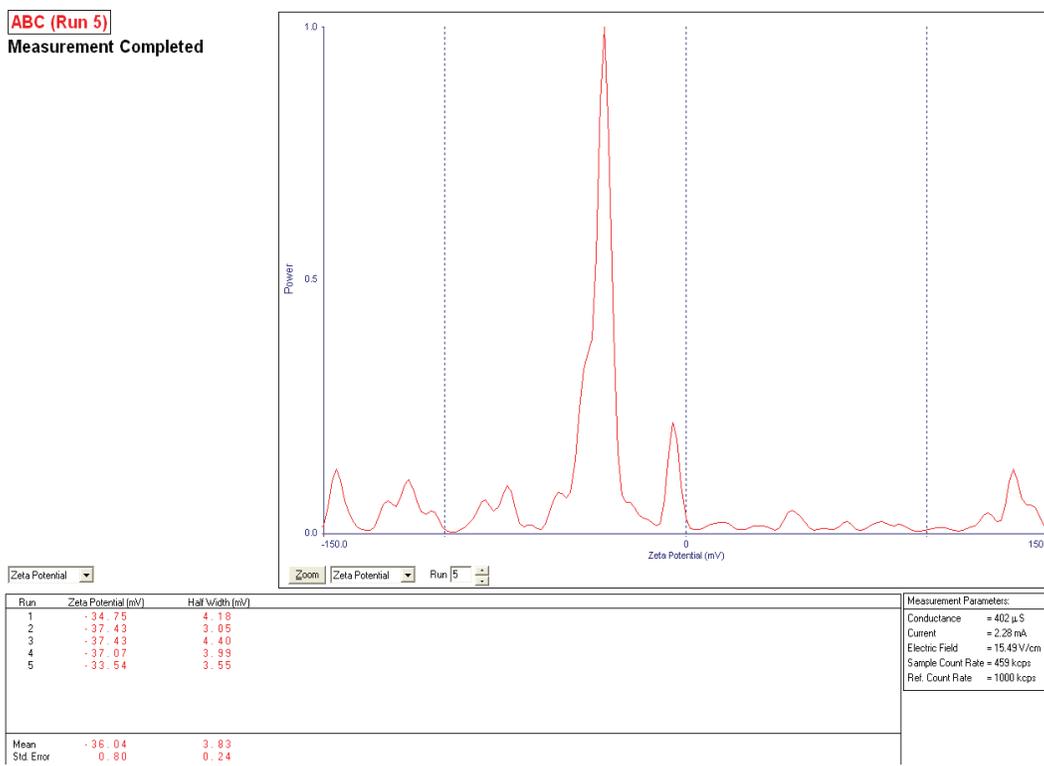
Measurement Completed



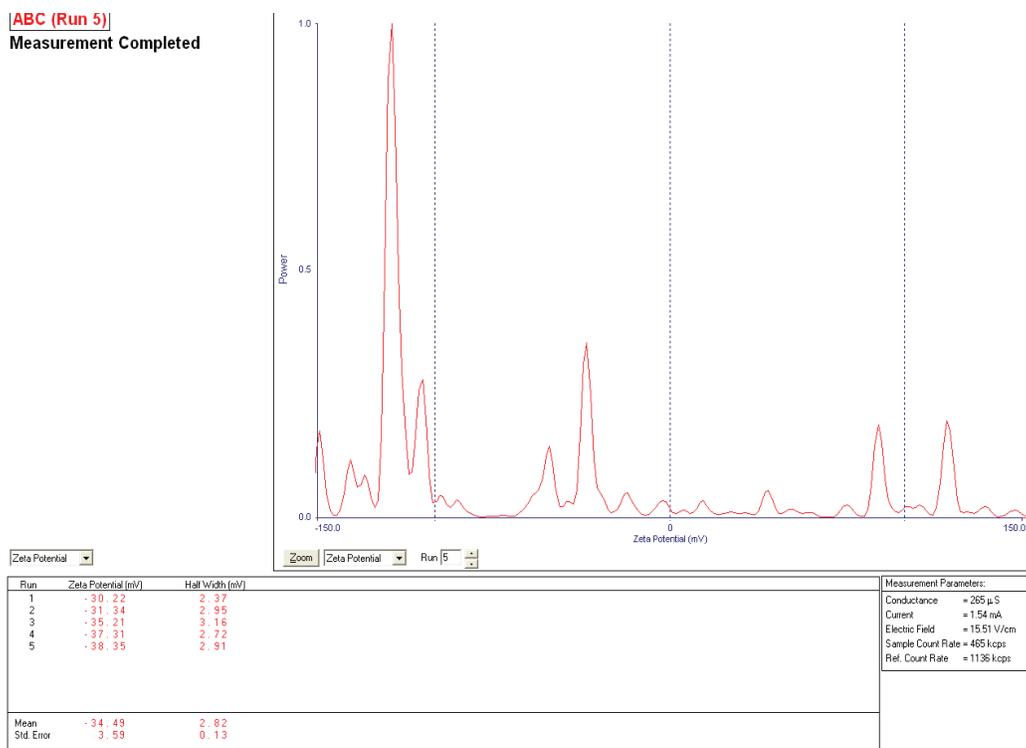
**Figura AVII.20.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-BC; pH=3,82



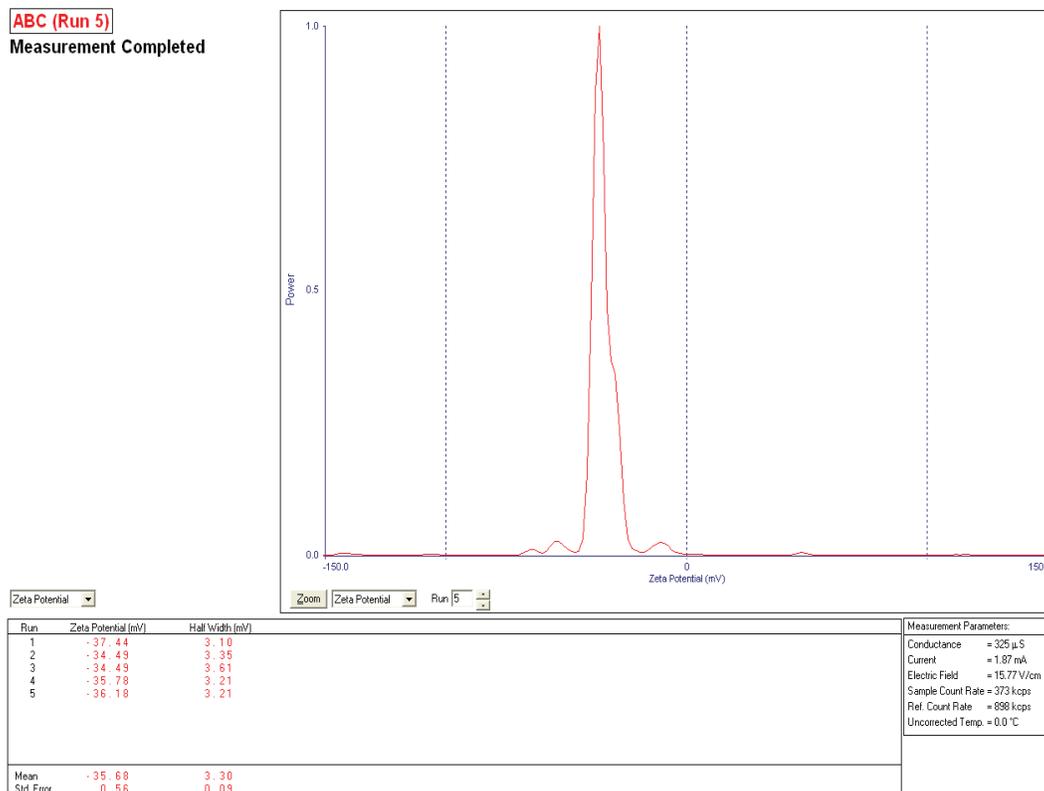
**Figura AVII.21.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-BC; pH=3,82



**Figura AVII.22.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 1-ABC; pH=2,86



**Figura AVII.23.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 2-ABC; pH=2,86



**Figura AVII.24.** Potencial Z de la emulsión vinil-VeoVa 3-ABC; pH=2,86