



**Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea  
Facultad de Química/Kimika Fakultatea**

***Grado en Química***

TRABAJO FIN DE GRADO

**Síntesis de partículas poliméricas para su uso como  
dispersantes de TiO<sub>2</sub> en recubrimientos**

**Autor:** Richard Aceituno Azpeitia

**Dirigido por:** Dra. Edurne González

San Sebastián, 22 de junio de 2023

## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría agradecer a Sara Pavo y a la Dra. Edurne González por haberme guiado y ayudado en este proyecto, y sobre todo por haberme enseñado tan bien a como trabajar de manera independiente en un laboratorio de investigación como es el POLYMAT. También quiero dar las gracias a Aitor, Álvaro, Mario y a todos los investigadores y estudiantes con los que he compartido tanto tiempo en el laboratorio. Pero, sobre todo, quiero acordarme de mis compañeros de clase, aquellos con los que he compartido cuatro años de mi vida, y con los que espero continuar teniendo una relación tan bonita durante aún más tiempo.

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. LA PINTURA.....	1
1.2. SÍNTESIS DE LÁTEX MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN .....	3
1.3. LOS PIGMENTOS .....	5
1.3.1. TiO <sub>2</sub> .....	6
2. OBJETIVO .....	9
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	10
3.1. MATERIAL.....	10
3.2. SÍNTESIS DE LOS LÁTEX .....	11
3.2.1. Síntesis del látex con un $cs_p$ del 20 %, $dp$ de 200 – 220 nm y $\zeta$ entre 0 - (-10) mV.....	12
3.2.1.1. Síntesis utilizando EMULAN® OG como surfactante .....	13
3.2.1.2. Síntesis utilizando Mowiol 4-88 como surfactante .....	14
3.2.2. Síntesis del látex con un $cs_p$ del 20 %, $dp$ de 200 – 220 nm y $\zeta$ positivo .....	17
3.2.1.1. Síntesis utilizando DMAEMA como monómero catiónico (DMAEMA-EMULAN) .....	17
3.2.1.2. Síntesis utilizando DMAB como surfactante catiónico (DMAB-AIBA) ...	17
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS LÁTEX.....	18
3.3.1. Determinación del contenido sólido de polímero y la conversión por gravimetría.....	19
3.3.2. Determinación del tamaño de partícula por DLS .....	19
3.3.3. Determinación del Potencial Zeta .....	20
3.4. ANÁLISIS DE LA INTERACCIÓN ENTRE EL TIO <sub>2</sub> Y LAS PARTÍCULAS POLIMÉRICAS	21
4. RESULTADOS .....	23
4.1. LÁTEX FUNCIONALES.....	23
4.1.1 Caracterización .....	23

4.1.2 Interacción entre el TiO <sub>2</sub> y las partículas poliméricas .....	24
4.2. SÍNTESIS DE LOS LÁTEX .....	28
4.2.1. Síntesis del látex con un $c_{sp}$ del 20 %, dp de 200 – 220 nm y $\zeta$ entre 0 - (-10) mV.....	28
4.2.1.1. Síntesis utilizando EMULAN® OG como surfactante .....	29
4.2.1.1. Síntesis utilizando Mowiol 4-88 como surfactante .....	32
4.2.2. Síntesis del látex con un $c_{sp}$ del 20 %, dp de 200 – 220 nm y $\zeta$ positivo .....	40
4.2.1.1. Síntesis utilizando DMAEMA como monómero catiónico (DMAEMA-EMULAN) .....	40
4.2.1.2. Síntesis utilizando DMAB como surfactante catiónico (DMAB-AIBA) ...	42
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	44
6. REFERENCIAS .....	46

## ACRÓNIMOS

%P/P	Porcentaje peso a peso
%pbm	Porcentaje peso en base a monómero
Ac. As.	Ácido ascórbico
AIBA	Azobis (2-amidinopropano) diclorhidrato
BA	Acrilato de butilo
$c_{sp}$	Contenido sólido de polímero
DLS	Dispersión de luz dinámica / <i>Dynamic light scattering</i>
DMAB	n-Dodeciltrimetilamonio bromuro
DMAEMA	Acrilato de dimetilaminoetilo
dp	Diámetro de partícula
EDL	Doble capa eléctrica / <i>Electric double layer</i>
H <sub>2</sub> O d.	Agua destilada
HCl	Ácido clorhídrico
HQ	Hidroquinona
IOR	Índice de refracción / <i>Index of refraction</i>
MAA	Metacrilato de metilo
MFFT	Temperatura mínima de formación de película / <i>Minimum film formation temperature</i>
NaOH	Hidróxido de sodio
-OH	Grupo hidroxilo
PVA	Alcohol polivinílico
St	Estireno
TBHP	Hidroperóxido tertbutílico
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea / <i>Glass transition temperature</i>
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
VAc	Acetato de vinilo
Veova10	Neodecanoato de vinilo
X	Conversión
Z-Ave	Tamaño Zeta promedio / <i>Zeta Average size</i>
ζ	Potencial Zeta

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. LA PINTURA

Una pintura es un producto fluido que, aplicado sobre una superficie en capas relativamente delgadas, se transforma al cabo de un tiempo en una película que se adhiere a dicha superficie, de tal forma que recubre, protege y decora el elemento sobre el que se ha aplicado<sup>1</sup>.

En la década de 1970, más del 90 % del mercado de las pinturas y revestimientos consistía en pinturas base disolventes orgánicos con bajos contenidos sólidos (5-20 %)<sup>2</sup>. El desempeño de este tipo de pinturas fue aceptable hasta que los intereses de los consumidores cambiaron hacia productos de mayor calidad y menor precio. Además, las estrictas legislaciones medioambientales provocaron una transición de las pinturas base disolvente hacia otro tipo de revestimientos más respetuosos con el medio ambiente.

Las nuevas tecnologías de recubrimientos trabajaron en dos vías para solucionar el problema. La primera de ellas fue el uso de disolventes no peligrosos, mientras que la segunda fue la producción de pinturas base agua<sup>3</sup>.

EL principal beneficio de las pinturas base agua es la reducción de los contaminantes y del coste de producción, ya que carecen de disolventes orgánicos. Además, no son inflamables, tienen una gran resistencia a la abrasión, se limpian fácilmente con agua y durante su secado el olor es mínimo comparado con el que desprenden las pinturas base disolvente. No obstante, también tienen algunas desventajas, por ejemplo, mayor sensibilidad a la temperatura y la humedad, menor brillo y menor resistencia a la corrosión<sup>4</sup>.

Hoy en día, gracias a los avances en el desarrollo de pinturas base agua se ha logrado reducir el impacto medioambiental y mejorar la economía de la industria de los revestimientos. El consumo de recubrimientos base agua representa el 50 % del consumo global de recubrimientos y según *Grand View Research* esta cifra irá en aumento en los próximos años<sup>5</sup> (Figura 1).

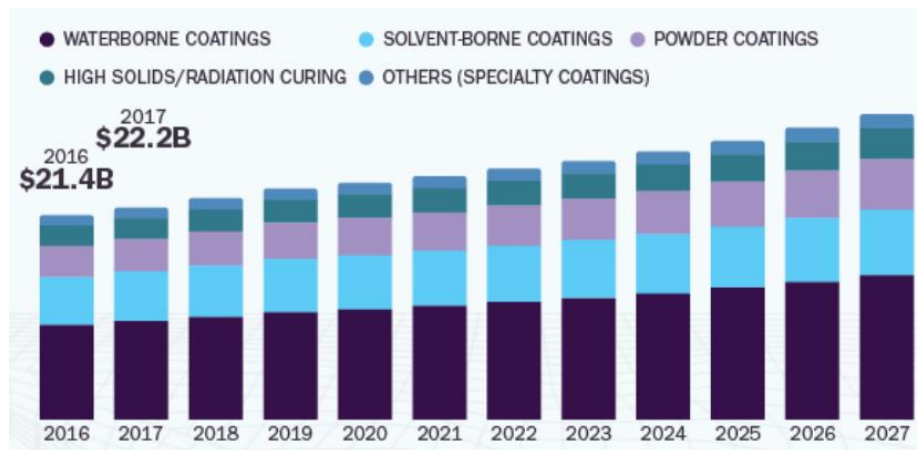


Figura 1. Estimación del mercado global de pinturas y revestimientos en los próximos años <sup>5</sup>.

Las pinturas base agua están compuestas por una gran variedad de componentes. Estos son los principales<sup>6</sup>:

- El aglutinante: es una dispersión de partículas de polímero en agua (también llamado látex). El aglutinante une y adhiere las partículas del pigmento y es el responsable de formar una película continua y coherente sobre la superficie donde se aplica la pintura. Los látex normalmente se sintetizan por polimerización por emulsión.
- El disolvente: en este caso es el agua, y su función es ser el medio en el que se dispersan el aglutinante, los pigmentos y los aditivos.
- El pigmento: sustancia sólida cuya función es otorgar color y opacidad al recubrimiento.
- Los aditivos: se añaden en cantidades pequeñas para modificar las propiedades de la pintura. Existe una gran variedad de ellos, por ejemplo, plastificantes, fungicidas, biocidas e insecticidas, antiespumantes y emulsionantes.

El mayor reto al que se enfrenta el desarrollo de recubrimientos base agua es la llamada *film formation paradox*. Consiste en la necesidad de una alta temperatura de transición vítrea (*Glass transition temperature, Tg*) para la formación de una película con buenas propiedades mecánicas, y una baja temperatura mínima de formación de película (*Minimum film formation temperature, MFFT*) para formar una película coherente a temperatura ambiente. El problema reside en que la *Tg* y la *MFFT* están directamente relacionadas (Figura 2).

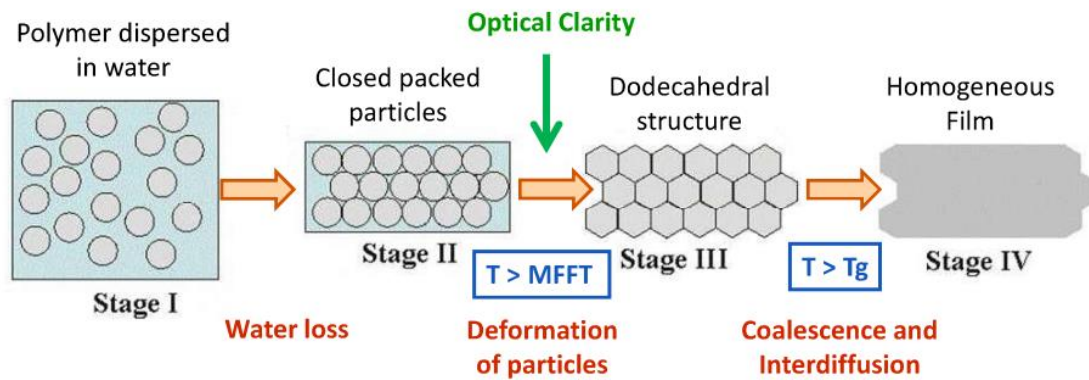


Figura 2. Proceso de formación de película<sup>7</sup>

## 1.2. SÍNTESIS DE LÁTEX MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

El método más utilizado para la síntesis de látex es la polimerización en emulsión. En esta técnica la fase dispersante es el agua, y en ella se encuentran los monómeros, el surfactante y el iniciador. Se divide en tres intervalos<sup>8</sup>:

- Estado inicial (Figura 3): una parte de los monómeros y el surfactante están disueltos en el agua. La parte de los monómeros que no está disuelta forma gotas de monómero las cuales son estabilizadas por el surfactante. El tamaño de las gotas varía dependiendo de la velocidad de agitación y la concentración de monómero y de surfactante. Si se han estabilizado las gotas de monómero y aún sobra surfactante, éste formará micelas que se llenarán de monómero.

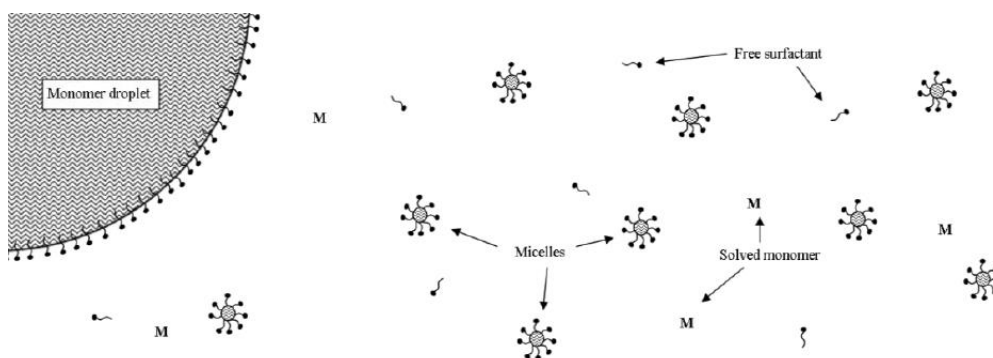


Figura 3. Estado inicial de la polimerización en emulsión<sup>8</sup>.

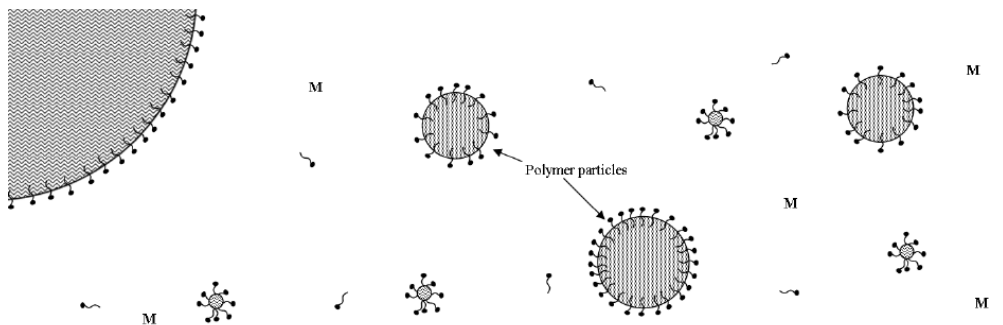
- Intervalo I (Figura 4): se añade el iniciador y esto provoca la formación de radicales. Estos radicales son demasiado hidrofílicos como para entrar dentro de las micelas, por lo que reaccionan con los monómeros disueltos formando oligoradicales, los cuales son más hidrofóbicos que los radicales. Los



oligoradicales pueden convertirse en partículas de polímero mediante dos procesos diferentes:

- Heteronucleación: los oligoradicales son suficientemente hidrofóbicos, por lo que entran en las micelas y comienzan a producir cadenas de polímero. Este proceso ocurre cuando el monómero tiene una baja solubilidad en agua.
- Homonucleación: los oligoradicales siguen creciendo y son rodeados por surfactante para estabilizarlos y evitar su precipitación. Este proceso ocurre cuando el monómero tiene una alta solubilidad en agua.

A medida que las partículas de polímero van creciendo, las gotas de monómero se van consumiendo, a causa de la difusión de monómeros desde las gotas a las partículas en crecimiento, manteniendo la concentración de monómero en agua constante. Las micelas también van desapareciendo, ya que por una parte se convierten en partículas de polímero y por otra parte son destruidas para transferir el surfactante a las partículas en crecimiento. El intervalo I finaliza cuando desaparecen todas las micelas.



**Figura 4. Intervalo I de la polimerización en emulsión<sup>8</sup>.**

- Intervalo II (Figura 5): las partículas de polímero siguen creciendo gracias a la difusión de monómero desde las gotas hasta las partículas, manteniendo la concentración de monómero en agua constante. El intervalo II finaliza cuando desaparecen todas las gotas de monómero.

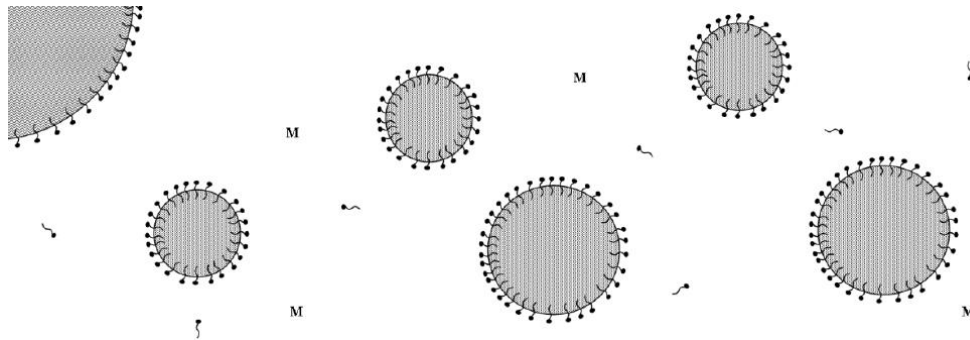


Figura 5. Intervalo II de la polimerización en emulsión<sup>8</sup>.

- Intervalo III (Figura 6): las partículas de polímero terminan de crecer cuando se polimerizaran los monómeros restantes.

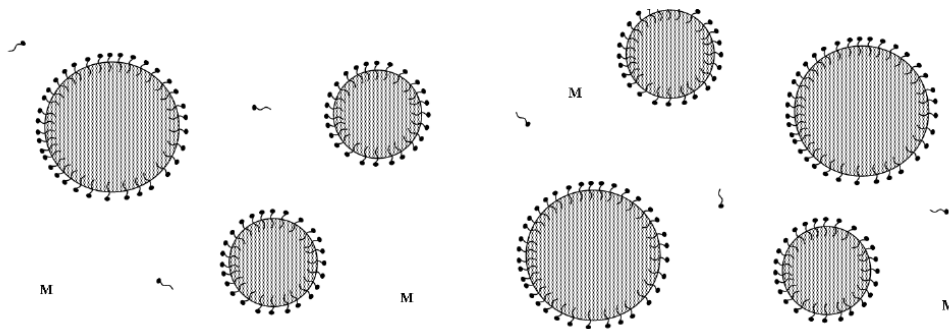


Figura 6. Intervalo III de la polimerización en emulsión<sup>8</sup>.

### 1.3. LOS PIGMENTOS

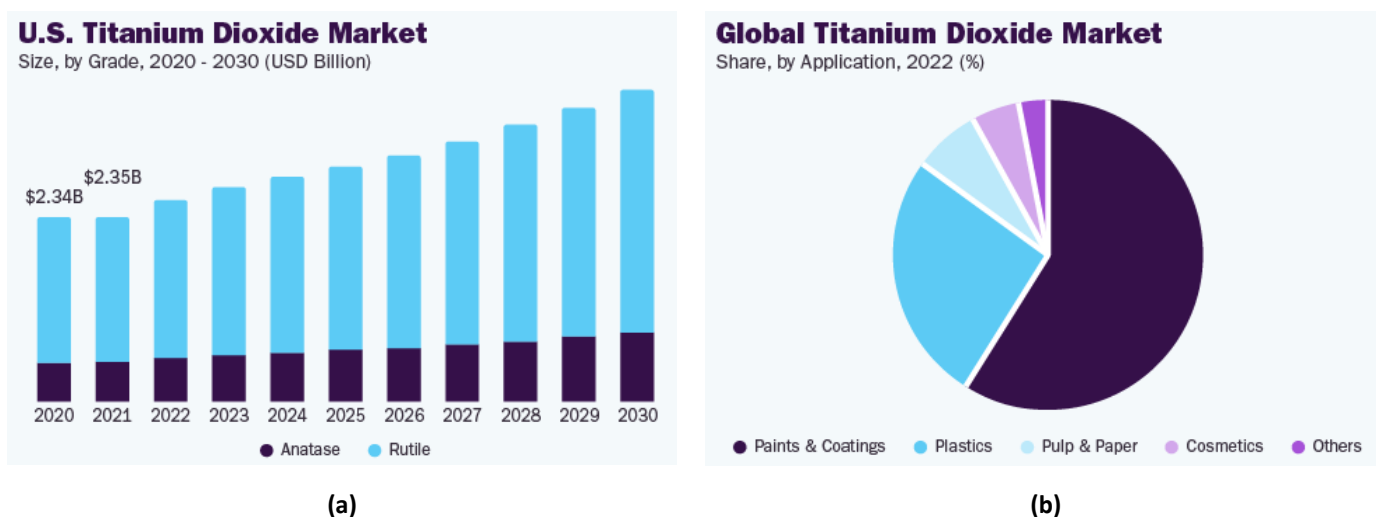
Entre los componentes que forman una pintura, el pigmento es el más caro. El pigmento otorga color y opacidad a la pintura gracias a la interacción que tiene con la luz. Dentro de esta interacción hay dos mecanismos que toman parte, la dispersión y la absorción de luz. Cuando un pigmento dispersa toda la luz, decimos que es de color blanco, en cambio, cuando absorbe toda la luz, decimos que es de color negro. Los pigmentos de otros colores absorben o dispersan luz de longitudes de onda específicas. La opacidad se logra mayoritariamente mediante la absorción de luz, por lo que para que una pintura blanca obtenga la misma opacidad que una pintura negra, se tendrán que aplicar más capas de la primera<sup>9</sup>.

Los pigmentos blancos, al no absorber luz, otorgan opacidad mediante la dispersión de luz. Para ello es indispensable que tengan un índice de refracción (*Index of Refraction*, IOR) muy alto. Además, tienen que ser estables, prácticamente incoloros, insolubles en

agua y seguros en su fabricación y uso<sup>9</sup>. El pigmento blanco que mejor cumple con estas características y que lidera el mercado de los pigmentos blancos es el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

### 1.3.1. TiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub> es el pigmento blanco más importante en la industria de los revestimientos. Es tan utilizado porque dispersa eficientemente la luz, ya que tiene un IOR alto (2,75), y gracias a ello imparte blancura, brillo y opacidad a una pintura. Comercialmente, está disponible en dos estructuras cristalinas: anatasa y rutilo. El TiO<sub>2</sub> rutilo es el más utilizado, ya que dispersa mejor la luz y es más estable que el TiO<sub>2</sub> anatasa<sup>10</sup>. En 2022 el mercado global del TiO<sub>2</sub> fue valorado en 18,82 billones de dólares y según *Grand View Research* esta cifra irá en aumento en los próximos años<sup>11</sup> (Figura 7).



**Figura 7. (a) Estimación del uso de TiO<sub>2</sub> anatasa y rutilo en EE.UU. en los próximos años y (b) representación del uso global del TiO<sub>2</sub> en diferentes sectores<sup>11</sup>.**

A pesar de sus buenas cualidades, el TiO<sub>2</sub> también tiene grandes desventajas, ya que su precio es alto y se necesita una gran cantidad de energía para su producción, dejando tras de sí una gran huella de carbono. Por ello, hay un gran interés en sustituirlo o reducir su uso. Todavía no se ha encontrado sustituto eficiente, por lo que, la industria se ha centrado en intentar reducir su cantidad al máximo manteniendo la opacidad deseada. Para lograr ese objetivo, se están investigando tres estrategias:

1. Incrementar la opacidad de las películas aumentando la diferencia entre el IOR del pigmento y de la matriz. Esto se puede lograr mediante la disminución del

IOR de la matriz. Para ello, se introducen huecos de aire en ella. Esta estrategia ha mostrado una reducción del 20 % en la cantidad de  $\text{TiO}_2$ <sup>12</sup>.

2. Optimizar el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{TiO}_2$  consigue su máxima eficiencia en la dispersión de la luz cuando su diámetro de partícula ( $d_p$ ) es la mitad de la longitud de onda de la luz y cuando la distancia entre las partículas es varias veces mayor que el  $d_p$ , evitando así las posibles interferencias<sup>13</sup>.
3. Evitar la agregación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  durante la formación de la película. Cuando las partículas de  $\text{TiO}_2$  se agregan, la eficiencia en la dispersión de luz de cada partícula disminuye, perjudicando la opacidad. Para evitar la agregación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  se pueden añadir dispersantes. Los dispersantes son aditivos poliméricos de bajo peso molecular que aseguran la estabilidad del pigmento durante su producción, almacenado y aplicación<sup>9</sup>. No obstante, tienen sus desventajas que provienen de su bajo peso molecular e hidrofilia. Esas dos características provocan la migración de los polímeros a la superficie del recubrimiento durante la formación de la película y la formación de dominios hidrófilos dentro de la matriz polimérica, aumentando la absorción de agua del revestimiento y deteriorando su función protectora. Para solucionar ese problema, durante los últimos años, se ha propuesto utilizar partículas de polímero como dispersantes. Se trata de partículas poliméricas capaces de adsorberse sobre la superficie de las partículas de  $\text{TiO}_2$  formando compuestos híbridos y evitando la agregación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  mediante impedimento estérico<sup>12,14</sup>. Para que ocurra la adsorción, las partículas de polímero han de tener grupos funcionales que interaccionen con los grupos hidroxilo (-OH) de la superficie del  $\text{TiO}_2$ . A pesar de todo, la unión entre las partículas de polímero y el  $\text{TiO}_2$  no es nada sencilla, ya que los dos materiales son sensibles al pH. En medio ácido los látex suelen tener un potencial Zeta ( $\zeta$ ) negativo, mientras que el  $\text{TiO}_2$  uno positivo. A causa de la diferencia de signo en la carga, puede existir una atracción electrostática entre ambos componentes. En cambio, en medio básico, tanto las partículas de polímero como las de  $\text{TiO}_2$  tienen un  $\zeta$  negativo, por lo que no puede existir ninguna atracción electrostática. El problema reside en que las pinturas se utilizan en un pH

ligeramente básico (pH = 8), en el cual no existe interacción entre las partículas poliméricas y el TiO<sub>2</sub>.

## 2. OBJETIVO

El objetivo de este proyecto consiste en investigar el posible uso de distintas partículas poliméricas funcionales como dispersantes de partículas del pigmento de  $\text{TiO}_2$ . Para ello, el trabajo ha tenido dos tareas principales:

1. Caracterizar distintos látex funcionales e investigar su interacción con el  $\text{TiO}_2$  a diferentes valores de pH.
2. Sintetizar y caracterizar dos látex con características específicas e investigar su interacción con el  $\text{TiO}_2$  a diferentes valores de pH. Los látex sintetizados han de tener las siguientes características:

	$c_{sp}$ (%)	dp (nm)	$\zeta$ (mV)
A	20	200 - 220	0 - (-10)
B	20	200 - 220	> 0

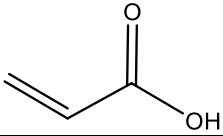
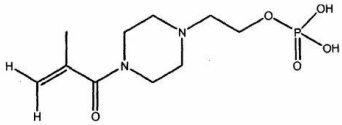
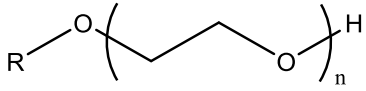
### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

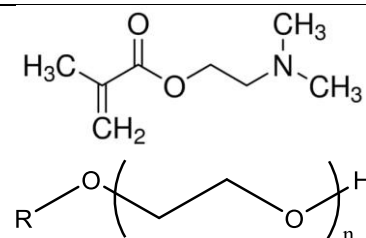
#### 3.1. MATERIAL

Los monómeros utilizados han sido: metacrilato de metilo (MMA, Quimidroga), acrilato de butilo (BA, Quimidroga), estireno (St, Quimidroga), acetato de vinilo (VAc, Quimidroga), neodecanoato de vinilo (VeoVa10, HEXION SPECIALITY CHEMICALS B.V.) y acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA, Sigma-Aldrich). Los surfactantes utilizados han sido: Mowiol 4-88 (Sigma-Aldrich), EMULAN® OG (BASF), Pluronic F-108 (Sigma-Aldrich) y n-dodeciltrimetilamonio bromuro (DMAB, TCI). Los iniciadores utilizados han sido: sistema iniciador redox formado por hidroperóxido tertbutílico (TBHP, Sigma-Aldrich) y ácido ascórbico (Ac. As., Sigma-Aldrich), e iniciador térmico azobis (2-amidinopropano) diclorhidrato (AIBA, Wako). Se ha utilizado hidroquinona (HQ, ACROS ORGANICS®) para eliminar los radicales iniciadores y así detener las reacciones. Se ha utilizado agua destilada (H<sub>2</sub>O d.) como fase continua en las reacciones. Se ha utilizado agua Mili-Q® (Millipore) para preparar muestras para dispersión de luz dinámica (*Dynamic light scattering*, DLS). Se han utilizado hidróxido de sodio (NaOH, Scharlab) y ácido clorhídrico (HCl, Fluka) para ajustar el pH. Dióxido de titanio (Ti-Pure™).

Los látex funcionales que se han caracterizado se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Látex funcionales caracterizados.

	Monómeros principales (50/50 %P/P)	Funcionalización	
		Monómero/surfactante funcional (%pbm)	Estructura
Látex_AA	MMA/BA	Ácido acrílico (1)	
Látex_SipomerPAM200	MMA/BA	Sipomer PAM 200 (2)	
Látex_DisponilAFX2075	MMA/BA	Disponil AFX 2075 (4)	



### 3.2. SÍNTESIS DE LOS LÁTEX

La síntesis de los látex se realizó mediante polimerización en emulsión. Las síntesis tuvieron lugar en un reactor de 0,5 L con chaqueta de refrigeración conectada a un baño de agua para controlar la temperatura (70°C) y con un agitador mecánico (200 rpm). También se conectaron al reactor un condensador, un termopar, un tubo para borbotear nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), otro tubo para extraer muestras y uno o varios tubos de alimentación dependiendo de las exigencias de la síntesis (Figura 8).

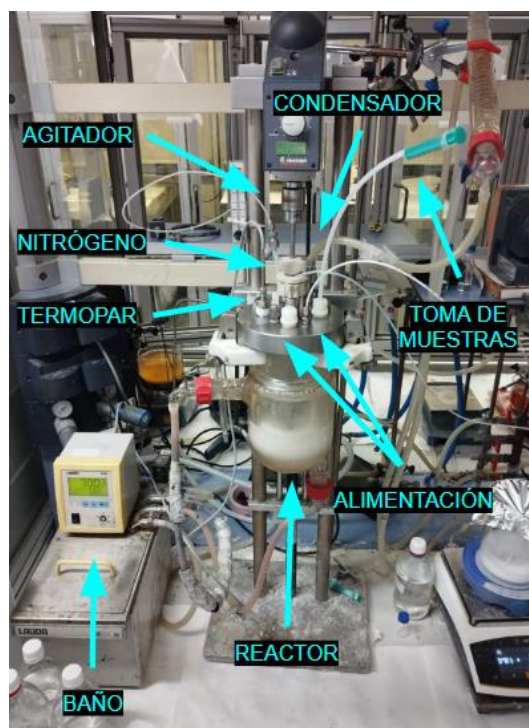


Figura 8. Montaje del reactor utilizado en las reacciones.

Se utilizó un sistema semicontinuo de manera que el reactor se cargó inicialmente de surfactante y agua y los monómeros se fueron alimentando individualmente o en forma de pre-emulsión (mezcla acuosa de monómeros y surfactante). Antes de comenzar con la reacción, el reactor se purgó con un flujo de  $\text{N}_2$  de 15 mL/min para eliminar todo el



oxígeno y así evitar la desactivación de los radicales iniciadores por el oxígeno. El flujo de N<sub>2</sub> no paró hasta terminar la reacción para prevenir cualquier entrada de oxígeno al reactor. Salvo se especifique lo contrario, todas las reacciones se iniciaron, mediante un sistema iniciador redox compuesto por Ác. As. (1 %pbm) (reductor) y TBHP (1 %pbm) (oxidante). Al alcanzar la temperatura de reacción, se añadió el iniciador reductor con una jeringuilla (shot) y se inició la alimentación de los monómeros y el iniciador oxidante durante tres horas. Transcurridas las tres horas, comenzó la etapa de postpolimerización, durante la cual se mantuvo la agitación, la temperatura y el flujo de N<sub>2</sub> durante una hora como máximo. No obstante, en algunos casos (indicados específicamente posteriormente) añadió más iniciador para aumentar la conversión (X). Durante la reacción se tomaron muestras de unos 3 mL con una jeringuilla para poder seguir tanto la X como la evolución del tamaño de partícula. Al finalizar el tiempo de reacción, se redujo la temperatura a temperatura ambiente y se filtró el látex a una duquesa utilizando un filtro de nylon.

### 3.2.1. Síntesis del látex con un $c_{sp}$ del 20 %, dp de 200 – 220 nm y $\zeta$ entre 0 - (-10) mV

Antes de comenzar con la síntesis del látex, se analizó el  $\zeta$  de tres surfactantes no iónicos para elegir el más adecuado. Estos surfactantes fueron Mowiol 4-88, EMULAN® OG y Pluronic F-108 (Figura 9). El análisis consistió en medir el  $\zeta$  de disoluciones acuosas de los surfactantes (1 %P/P) a diferentes valores de pH.

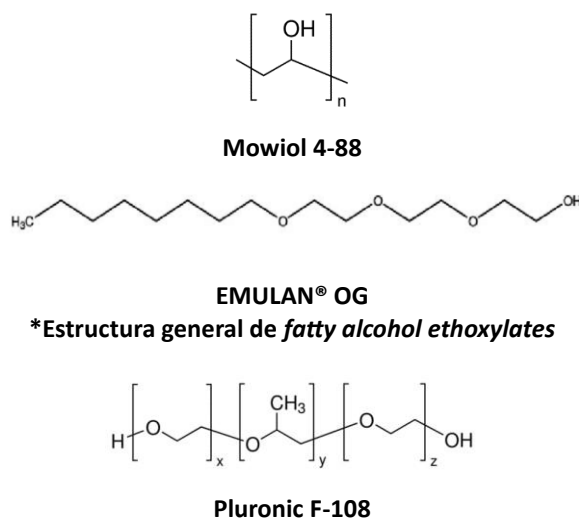


Figura 9. Estructuras de los surfactantes analizados.

### 3.2.1.1. Síntesis utilizando EMULAN® OG como surfactante

- **MMA/BA-EMULAN**

Se emplearon los monómeros MMA/BA (50/50 %P/P) y el surfactante EMULAN® OG (15 %pbm). La alimentación duró tres horas y la postpolimerización media hora. En la Tabla 2 se presenta la formulación utilizada en esta reacción.

**Tabla 2. Formulación utilizada para la síntesis de MMA/BA-EMULAN.**

	Reactivo	Concentración (%P/P)
Carga inicial	EMULAN OG®	15 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	43
Alimentación 1	MMA	12,5
	BA	12,5
	H <sub>2</sub> O d.	12,5
Alimentación 2	TBHP	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	35 <sup>b</sup>
Shot	Ac. As.	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	12,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (%pbm)

<sup>b</sup> multiplicar por la masa anterior

- **St/BA-EMULAN**

El primer paso en la síntesis de este látex fue la producción de una siembra con un  $cs_p$  del 20 %. Para ello, se emplearon los monómeros St/BA (50/50 %P/P) y el surfactante EMULAN® OG (15 %pbm). La alimentación duró tres horas y la postpolimerización una hora. En la Tabla 3 se presenta la formulación utilizada en esta reacción.

**Tabla 3. Formulación utilizada para la síntesis de la siembra de St/BA-EMULAN.**

	Reactivo	Concentración (%P/P)
Carga inicial	EMULAN OG®	15 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	34
Alimentación 1	St	10
	BA	10
	H <sub>2</sub> O d.	30
Alimentación 2	TBHP	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	35 <sup>b</sup>
Shot	Ac. As.	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	12,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (%pbm)

<sup>b</sup> multiplicar por la masa anterior

El segundo paso fue realizar el crecimiento de la siembra. Para ello, se emplearon los monómeros St/BA (50/50 %P/P) y el surfactante EMULAN® OG (5 %pbm). La alimentación duró tres horas y la postpolimerización una hora. En la Tabla 4 se presenta la formulación utilizada en esta reacción.

**Tabla 4. Formulación utilizada para la síntesis de St/BA-EMULAN.**

	Reactivo	Concentración (%P/P)
Carga inicial	Siembra (Tabla 3)	10,7
	H <sub>2</sub> O d.	19,3
Alimentación 1	St	9,1
	BA	9,1
	EMULAN OG®	5 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	38,9
Alimentación 2	TBHP	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	35 <sup>b</sup>
Shot	Ac. As.	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	12,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (%pbm)

<sup>b</sup> multiplicar por la masa anterior

### 3.2.1.2. Síntesis utilizando Mowiol 4-88 como surfactante

- **MMA/BA-PVA**

Se emplearon los monómeros MMA/BA (50/50 %P/P) y el surfactante Mowiol 4-88 (15 %pbm). La alimentación duró tres horas y la postpolimerización una hora. En la Tabla 5 se presenta la formulación utilizada en esta reacción.

**Tabla 5. Formulación utilizada para la síntesis de MMA/BA-PVA.**

	Reactivo	Concentración (%P/P)
Carga inicial	Mowiol 4-88	15 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	64
Alimentación 1	MMA	10
	BA	10
Alimentación 2	TBHP	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	35 <sup>b</sup>
Shot	Ac. As.	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	12,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (%pbm)

<sup>b</sup> multiplicar por la masa anterior

- **MMA/BA-PVA-insitu**

Se emplearon los monómeros MMA/BA (50/50 %P/P) y el surfactante Mowiol 4-88 (10 %pbm). La alimentación duró tres horas y media y la postpolimerización una hora. En la Tabla 6 se presenta la formulación utilizada en esta reacción.

**Tabla 6. Formulación utilizada para la síntesis de MMA/BA-PVA-insitu.**

	Reactivo	Concentración (%P/P)
Carga inicial	Mowiol 4-88	10 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	61,1
Alimentación 1	MMA	11
	BA	11
Alimentación 2	TBHP	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	35 <sup>b</sup>
Shot	Ac. As.	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	12,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (%pbm)

<sup>b</sup> multiplicar por la masa anterior

- **VAc/VeoVa10-PVA**

El primer paso en la síntesis de este látex fue la producción de una siembra con un  $c_{sp}$  del 20%. Para ello, se emplearon los monómeros VAc/VeoVa10 (85/15 %P/P) y el surfactante Mowiol 4-88 (10 %pbm). La alimentación duró tres horas y la postpolimerización una hora. En la Tabla 7 se presenta la formulación utilizada en esta reacción.

**Tabla 7. Formulación utilizada para la síntesis de la siembra de VAc/VeoVa10-PVA.**

	Reactivo	Concentración (%P/P)
Carga inicial	Mowiol 4-88	10 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	65
Alimentación 1	VAc	17,1
	Veova10	2,9
Alimentación 2	TBHP	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	35 <sup>b</sup>
Shot	Ac. As.	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	12,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (%pbm)

<sup>b</sup> multiplicar por la masa anterior

El segundo paso fue realizar el crecimiento de la siembra. Para ello, se emplearon los monómeros VAc/VeoVa10 (85/15 %P/P) y el surfactante Mowiol 4-88 (5 %pbm). La alimentación duró tres horas y la postpolimerización una hora, durante la cual se añadió más iniciador. En la Tabla 8 se presenta la formulación utilizada en esta reacción.

**Tabla 8. Formulación utilizada para la síntesis de VAc/VeoVa10-PVA.**

Carga inicial	Reactivo Siembra (Tabla 8)	Concentración (%P/P)	
		42,6	
		Reacción	Postpolimerización
Alimentación 1	VAc	10,2	-
	Veova10	1,8	-
	Mowiol 4-88	5 <sup>a</sup>	-
	H <sub>2</sub> O d.	33,3	-
Alimentación 2	TBHP	1 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	35 <sup>b</sup>	35 <sup>b</sup>
Shot	Ac. As.	1 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	12,5 <sup>b</sup>	12,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (%pbm)

<sup>b</sup> multiplicar por la masa anterior

- **VAc/VeoVa10-PVA-insitu**

Se emplearon los monómeros VAc/VeoVa10 (85/15 %P/P) y el surfactante Mowiol 4-88 (8 %pbm). La alimentación duró cuatro horas y la postpolimerización una hora, durante la cual se añadió más iniciador. En la Tabla 9 se presenta la formulación utilizada en esta reacción.

**Tabla 9. Formulación utilizada para la síntesis de VAc/VeoVa10-PVA-insitu.**

Carga inicial	Reactivo Mowiol 4-88 H <sub>2</sub> O d.	Concentración (%P/P)	
		8 <sup>a</sup> 45,8	
		Reacción	Postpolimerización
Alimentación 1	VAc	24,3	-
	Veova10	4,3	-
Alimentación 2	TBHP	1 <sup>a</sup>	0,25 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	35 <sup>b</sup>	35 <sup>b</sup>
Shot	Ac. As.	1 <sup>a</sup>	0,25 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	12,5 <sup>b</sup>	12,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (%pbm)

<sup>b</sup> multiplicar por la masa anterior

### 3.2.2. Síntesis del látex con un $cs_p$ del 20 %, dp de 200 – 220 nm y $\zeta$ positivo

#### 3.2.1.1. Síntesis utilizando DMAEMA como monómero catiónico (DMAEMA-EMULAN)

Se emplearon los monómeros MMA/BA (50/50 %P/P), el monómero catiónico DMAEMA (3 %pbm) y el surfactante Mowiol 4-88 (8 %pbm). La alimentación duró tres horas y la postpolimerización una hora. En la Tabla 10 se presenta la formulación utilizada en esta reacción.

Tabla 10. Formulación utilizada para la síntesis de DMAEMA-EMULAN.

	Reactivo	Concentración (%P/P)
Carga inicial	EMULAN OG®	8 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	55,6
Alimentación 1	MMA	10
	BA	10
Alimentación 2	TBHP	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	35 <sup>b</sup>
Alimentación 3	DMAEMA	3 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	16,7 <sup>b</sup>
Shot	Ac. As.	1 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	12,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (%pbm)

<sup>b</sup> multiplicar por la masa anterior

#### 3.2.1.2. Síntesis utilizando DMAB como surfactante catiónico (DMAB-AIBA)

El primer paso en la síntesis de este látex fue la producción de una siembra con un  $cs_p$  del 20%. Para ello, se emplearon los monómeros MMA/BA (50/50 %P/P), el surfactante DMAB catiónico (1,5 %pbm) y el iniciador térmico AIBA (0,15 %pbm). La alimentación duró tres horas y la postpolimerización una hora. En la Tabla 11 se presenta la formulación utilizada en esta reacción.

**Tabla 11. Formulación utilizada para la síntesis de la siembra de DMAB-AIBA.**

	Reactivo	Concentración (%P/P)
Carga inicial	DMAB	1,5 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	78,2
Alimentación 1	MMA	10
	BA	10
Shot	AIBA	0,15 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	50 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (%pbm)<sup>b</sup> multiplicar por la masa anterior

El segundo paso fue realizar el crecimiento de la siembra. Para ello, se emplearon los monómeros MMA/BA (50/50 %P/P), el surfactante catiónico DMAB (1,5 %pbm) y el iniciador térmico AIBA (0,15 %pbm). La alimentación duró tres horas y la postpolimerización una hora, durante la cual se añadió más iniciador. En la Tabla 12 se presenta la formulación utilizada en esta reacción.

**Tabla 12. Formulación utilizada en la síntesis de DMAB-AIBA.**

	Reactivo	Concentración (%P/P)
Carga inicial	Siembra (Tabla 12)	34,5
Alimentación 1	MMA	6,4
	BA	6,4
	DMAB	1,5 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	51,5
Shot	AIBA	0,15 <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O d.	50 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (%pbm)<sup>b</sup> multiplicar por la masa anterior

### 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS LÁTEX

La caracterización de los látex se realizó mediante la determinación del  $c_{sp}$ , X, tamaño de partícula y  $\zeta$ . El tamaño de partícula y  $\zeta$  se midieron a diferentes valores de pH.

### 3.3.1. Determinación del contenido sólido de polímero y la conversión por gravimetría

El  $cs_p$  de los látex se determinó mediante gravimetría. Este análisis se realizó durante y una vez finalizada la reacción. De esta manera se pudo calcular el  $cs_p$  (Ecuación 1) y gracias a ello obtener las conversiones instantáneas y globales (Ecuación 2 y 3).

$$cs_p = \frac{(m_4 - m_1) - (m_2 - m_1) * 0,01}{m_3 - m_2} - cs_s - cs_i \quad (1)$$

$cs_p$  = contenido sólido del polímero

$cs_s$  = contenido sólido del surfactante

$cs_i$  = contenido sólido del iniciador

$m_1$  = capsula (g)

$m_2$  = capsula + hidroquinona (1 %P/P) (g)

$m_3$  = capsula + hidroquinona (1 %P/P) + muestra (g)

$m_4$  =  $m_3$  seco (g)

\*el secado se consiguió introduciendo la capsula en un horno a 65°C durante 24 horas

$$X^{inst} = \frac{sc * m_t}{m_m} \quad (2)$$

$$X^{glob} = \frac{sc * m_t}{m_{mt}} \quad (3)$$

$X^{inst}$  = conversión instantánea

$X^{glob}$  = conversión global

$cs_p$  = contenido sólido de polímero

$m_t$  = masa total en  $t_{final}$  (g) (se tomó como una constante, a pesar de que varió durante la reacción a causa de la toma de muestras)

$m_m$  = masa de monómero en  $t$  (g)

$m_{mt}$  = masa de monómero en  $t_{final}$  (g)

### 3.3.2. Determinación del tamaño de partícula por DLS

El tamaño de partícula de los látex se midió mediante DLS utilizando el Zetasizer (Malvern Instruments).

DLS es una técnica no invasiva y rápida que se utiliza para medir el tamaño de las partículas de una suspensión<sup>15</sup>. Su principio se basa en la irradiación de fotones sobre la muestra y la detección de dichos fotones dispersados por las partículas. Las partículas presentes en una suspensión no son estáticas, sino que presentan un movimiento



Browniano<sup>16</sup>. A causa de este movimiento, la dispersión de los fotones irradiados y en consecuencia la intensidad de la radiación detectada cambia con el transcurso del tiempo. Los fotones dispersados son detectados por un fotodetector y mediante la función de correlación, se relacionan la fluctuación de la intensidad de la radiación detectada respecto al tiempo y el dp. Esta relación se basa en que a mayor tamaño el movimiento de las partículas es más lento y por ello la fluctuación de la intensidad de la radiación detectada es menor.

### 3.3.3. Determinación del Potencial Zeta

El  $\zeta$  de los látex se determinó mediante electroforesis con el Zetasizer (Malvern Instruments), utilizando una cubeta específica.

El  $\zeta$  es un parámetro que mide el equilibrio electroquímico en la interfase partícula-fluido en un coloide (Figura10). Determina la magnitud de repulsión/atracción entre las partículas, por ello es uno de los parámetros fundamentales que afecta a la estabilidad de las dispersiones coloidales<sup>17</sup>. La estabilidad de los coloides se logra cuando el valor del  $\zeta$  es mayor que 30 mV o menor que -30 mV<sup>18</sup>.

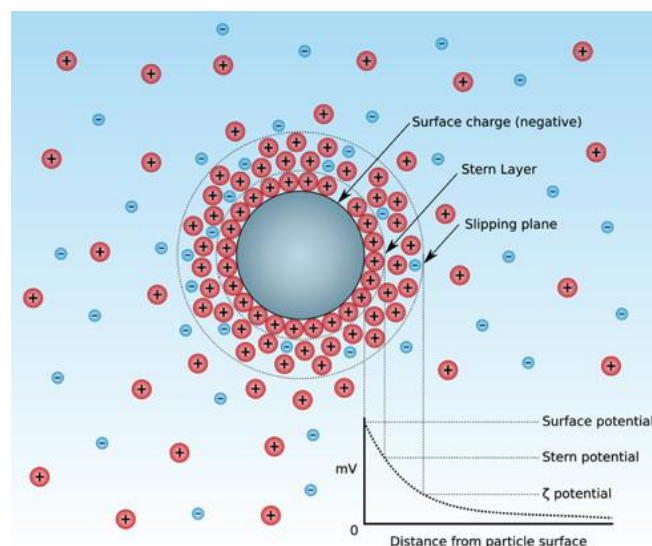


Figura 10. Representación esquemática de la concentración iónica y diferencia de potencial en función de la distancia a la superficie de la partícula dispersada en un coloide<sup>17</sup>.

El  $\zeta$  se puede definir como la diferencia de potencial entre el fluido del medio y la fase estacionaria del fluido pegado a la superficie de una partícula. A causa de ello, es un factor clave en la preparación de dispersiones coloidales<sup>17</sup>. El principio del análisis del  $\zeta$  se basa en el fenómeno electrocinético. El fenómeno electrocinético ocurre cuando hay

un movimiento relativo entre las partes rígida y móvil de la capa doble eléctrica (*Electric double layer*, EDL) entre una partícula y un fluido.

En el caso de la determinación del  $\zeta$  utilizando el Zetasizer, el fenómeno electrocinético utilizado para la medición es la electroforesis. La electroforesis es el movimiento de partículas cargadas a través de un fluido a causa de la influencia de un campo eléctrico externo<sup>17</sup>. Las cubetas que se utilizan para este análisis contienen dos electrodos, uno negativo y otro positivo. Cuando se aplica un voltaje, las partículas se ven atraídas hacia el electrodo de carga opuesta, acompañados por la EDL.

Existen dos variables que afectan al  $\zeta$  de una partícula, el pH y la concentración iónica de la dispersión<sup>18</sup>. A diferentes valores de pH los coloides pueden contener cargas de distinto signo en su superficie y por lo tanto  $\zeta$  distintos (Figura 11). La concentración iónica del medio afecta al grosor de la EDL. De manera que cuanto mayor es la concentración iónica, menor es el grosor de la EDL, y por ende menor es el valor absoluto del  $\zeta$ .

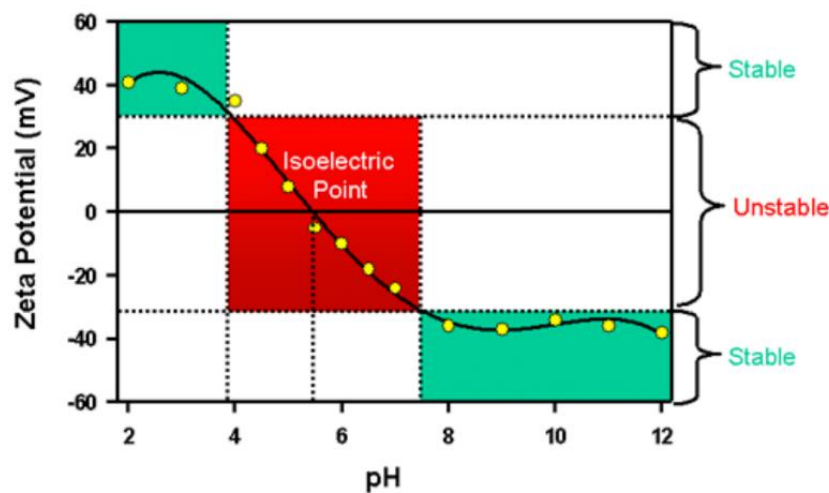
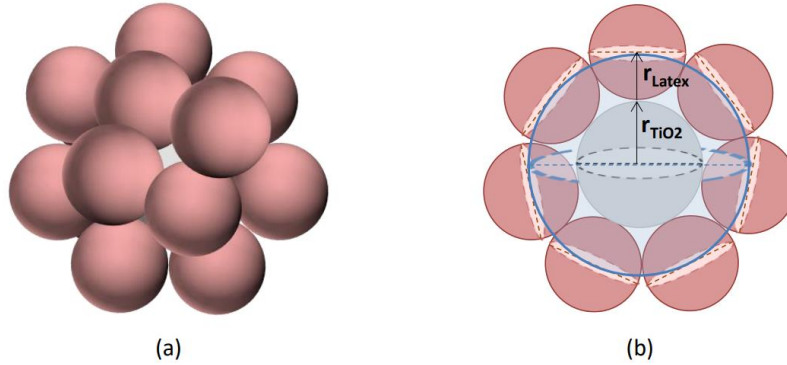


Figura 11. Representación gráfica de la variación del  $\zeta$  respecto al pH<sup>18</sup>.

### 3.4. ANÁLISIS DE LA INTERACCIÓN ENTRE EL TiO<sub>2</sub> Y LAS PARTÍCULAS POLIMÉRICAS

Para analizar la interacción entre el TiO<sub>2</sub> y las partículas poliméricas se mezclaron una dispersión acuosa y alcalina (pH = 10) de TiO<sub>2</sub> (0,05 %P/P) y un látex alcalino con un  $c_{sp}$  de 0,25 %P/P. La mezcla se preparó mediante la adición, gota a gota, de la dispersión acuosa de TiO<sub>2</sub> sobre el látex. Las cantidades de cada componente se calcularon en base

a la cantidad de partículas de polímero necesarias para cubrir una partícula de  $\text{TiO}_2$  ( $n_{\text{Polimero}}$ ) (Figura 12, Ecuación 4).  $n_{\text{Polimero}}$  se multiplicó por 1,5 para asegurar el recubrimiento total de las partículas de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 12. Representación esquemática de una agrupación de partículas de polímero sobre una partícula de  $\text{TiO}_2$  (a) y su sección transversal (b).**

$r_{\text{Latex}}$  = radio de una partícula de polímero;  $r_{\text{TiO}_2}$  = radio de una partícula de  $\text{TiO}_2$ .

$$n_{\text{Polimero}} = \frac{A'_{\text{TiO}_2}}{A_{\text{Latex}}} \quad (4)$$

$n_{\text{Polimero}}$  = cantidad de partículas de polímero necesarias para rodear una partícula de  $\text{TiO}_2$

$A'_{\text{TiO}_2} = 4 * \pi * (r_{\text{TiO}_2} + r_{\text{Latex}})^2$ , área cubierta por las partículas de polímero

$r_{\text{TiO}_2}$  = radio de una partícula de  $\text{TiO}_2$

$r_{\text{Latex}}$  = radio de una partícula de polímero

$A_{\text{Latex}} = \pi * r_{\text{Latex}}^2$ , área de la sección transversal de una partícula de polímero

La interacción se analizó mediante dos experimentos:

- De pH básico a pH ácido: medir el tamaño de partícula y  $\zeta$  del sistema formado entre el  $\text{TiO}_2$  y las partículas poliméricas a diferentes valores de pH, empezando desde pH = 10, hasta pH = 3. El cambio de pH se realizó lentamente.
- De pH básico a pH ácido y regreso a pH básico (1-2-3): medir el tamaño de partícula y  $\zeta$  del sistema formado entre el  $\text{TiO}_2$  y las partículas poliméricas en tres puntos de la escala de pH:

(1) pH = 10

(2) pH = 3

(3) pH = 10

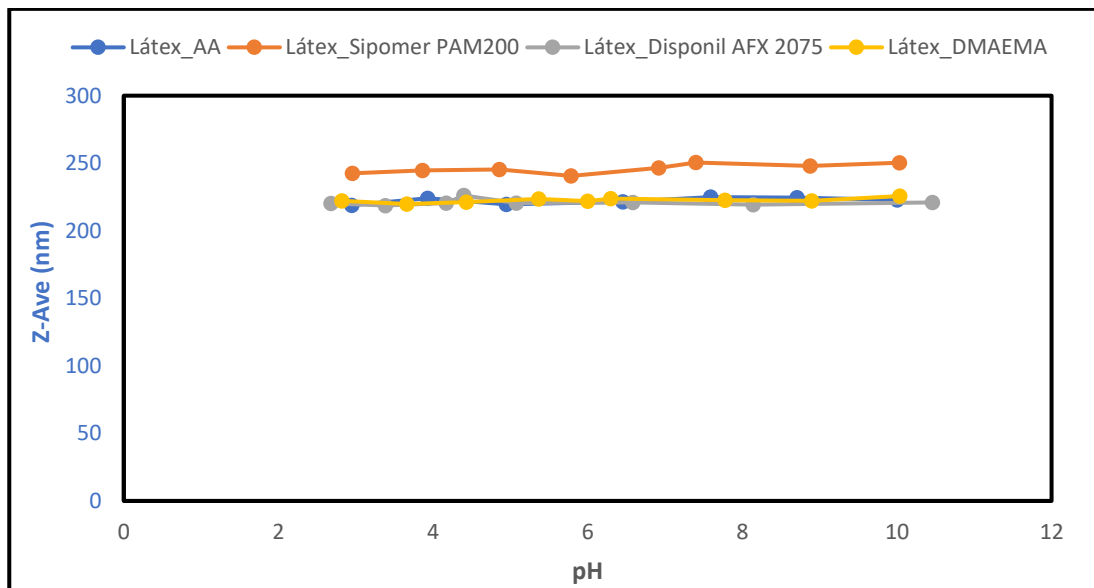
El cambio de pH se realizó rápidamente.

## 4. RESULTADOS

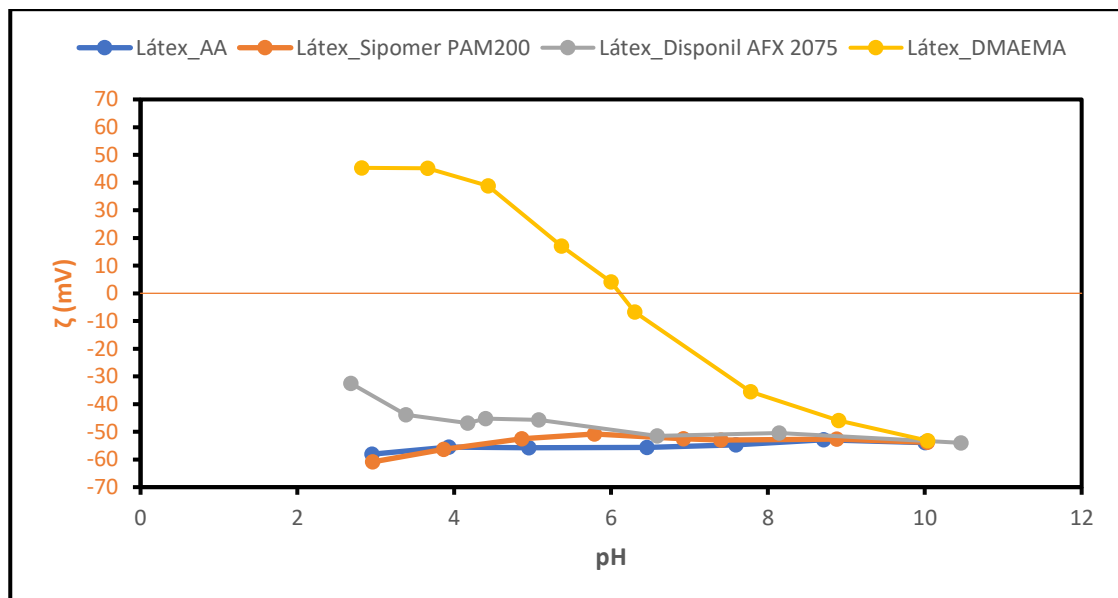
### 4.1. LÁTEX FUNCIONALES

#### 4.1.1 Caracterización

Los resultados obtenidos en la caracterización de los látex funcionales se muestran en la Figura 13.



(a)



(b)

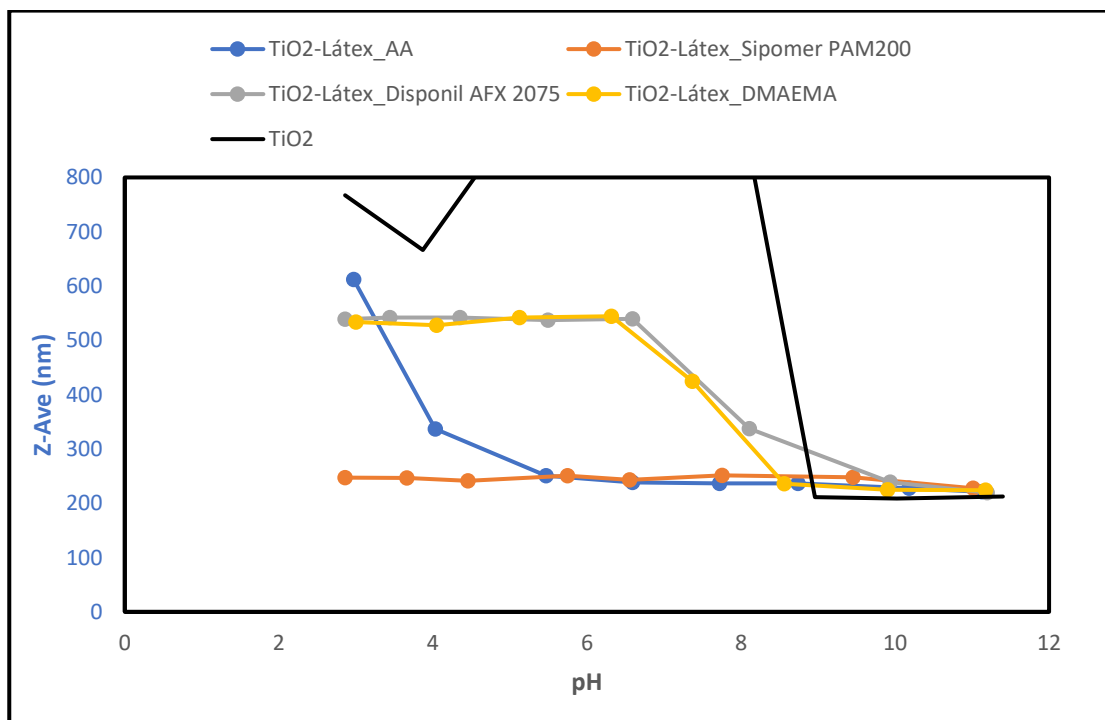
Figura 13. (a) Representación gráfica del  $\text{dp}$  y (b) representación gráfica del  $\zeta$  de los látex funcionales frente al pH.

En la Figura 13 (a) se puede observar que todos los látex analizados mantuvieron su tamaño de partícula a pesar de la variación del pH. Eso significa que las posibles protonaciones y deprotonaciones causadas por la variación del pH no cambio el tamaño de las partículas ni tampoco produjo agregados. En la Figura 13 (b) se puede ver que en la mayoría de los látex la variación del pH no afectó al  $\zeta$ , pero sí se observa un aumento del  $\zeta$  en valores de pH ácidos en “Látex\_DMAEMA”. Este incremento se debió a la protonación del grupo amino de DMAEMA.

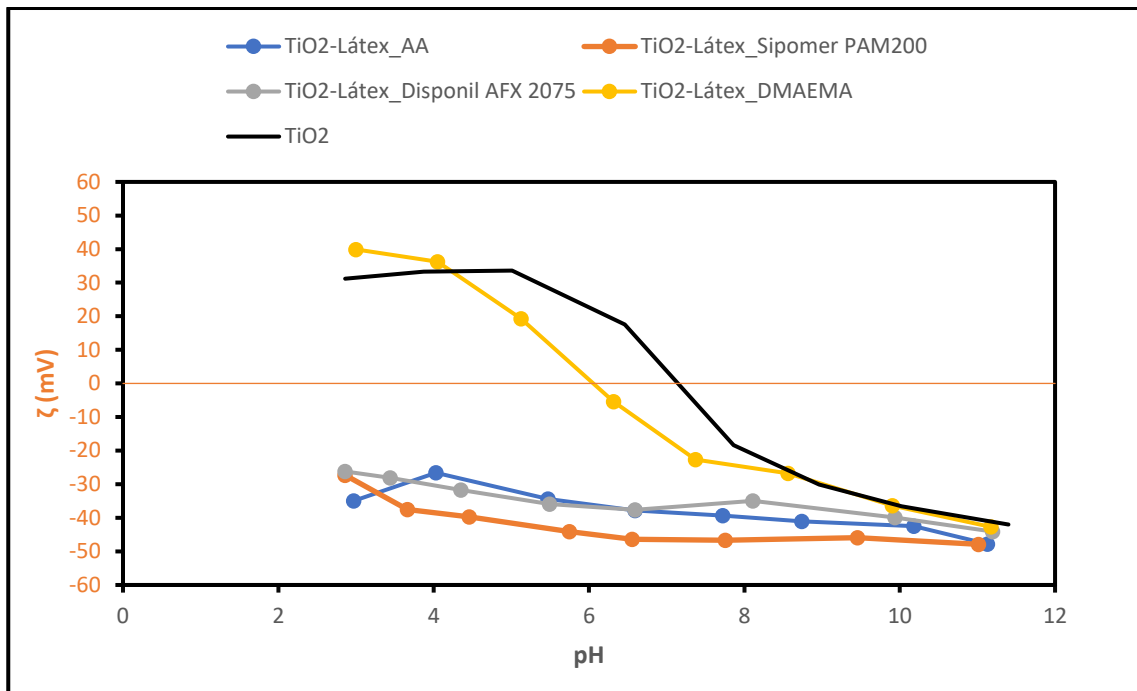
#### 4.1.2 Interacción entre el TiO<sub>2</sub> y las partículas poliméricas

- De pH básico a pH ácido:

Los resultados obtenidos en el primer experimento para el análisis de la interacción entre el TiO<sub>2</sub> y las partículas poliméricas de los látex funcionales se muestran en la Figura 14.



(a)



(b)

Figura 14. (a) Representación gráfica del  $dp$  y (b) representación gráfica del  $\zeta$  de los sistemas por el  $TiO_2$  y los látex funcionales frente al pH.

En la Figura 14 (a) se puede observar que Látex\_AA, Látex\_Disponil AFX 2075 y Látex\_DMAEMA interaccionaron con el  $TiO_2$ , ya que el  $dp$  de los agregados formados aumentó a medida que se acidificaba el medio. La interacción entre los dos primeros látex y el  $TiO_2$  era de esperar, ya que en medio ácido las partículas poliméricas tenían un  $\zeta$  negativo y el  $TiO_2$  uno positivo, por lo que ocurrió una atracción electrostática. La interacción entre Látex\_DMAEMA y el  $TiO_2$  no está tan clara, ya que los dos tienen un  $\zeta$  positivo en medio ácido. La interacción entre el  $TiO_2$  y Látex\_Sipomer PAM 200 tampoco está muy clara, ya que el tamaño del sistema no aumentó a medida que se acidificaba el medio. El  $dp$  de los sistemas se encuentra por debajo del  $dp$  del  $TiO_2$  por lo que se podría afirmar que los látex evitaron la agregación de las partículas de  $TiO_2$ . En la Figura 14 (b) se puede observar que los  $\zeta$  de los sistemas formados por el  $TiO_2$  y las partículas poliméricas tenían una tendencia similar a la de los  $\zeta$  de los látex en solitario. Eso dio a entender que las partículas poliméricas se encontraban en la superficie de los sistemas (Figura 12).

- De pH básico a pH ácido y regreso a pH básico (1-2-3):

**Látex\_AA:** cómo se puede observar en la Figura 15 (a), el dp del sistema  $\text{TiO}_2$ -Látex\_AA se mantuvo al volver de pH ácido a pH básico. No obstante, el  $\zeta$  volvió a su estado inicial. Observando estos datos se podría decir que en el paso del punto 2 al punto 3 ocurrió la desorción de las partículas poliméricas de la superficie de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , formando un sistema compuesto por partículas poliméricas dispersadas entre agregados de  $\text{TiO}_2$  (Figura 16, 3). En la Figura 15 (b) se puede observar que el dp y el  $\zeta$  perduraron sin alterarse a lo largo de una semana, por lo que se puede afirmar que el sistema formado era estable.

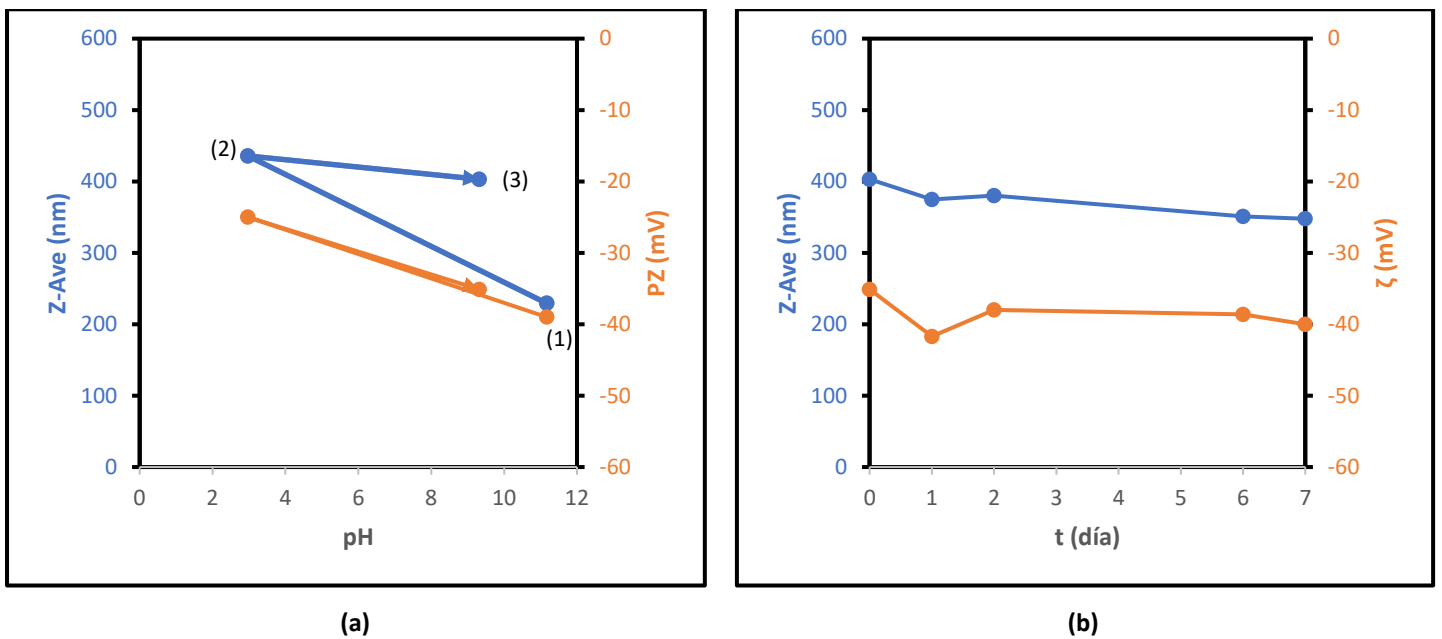


Figura 15. (a) Representación gráfica del dp y del  $\zeta$  del sistema formado por  $\text{TiO}_2$  y Látex\_AA frente al pH y (b) representación gráfica del dp y  $\zeta$  en el punto (3) frente al tiempo.

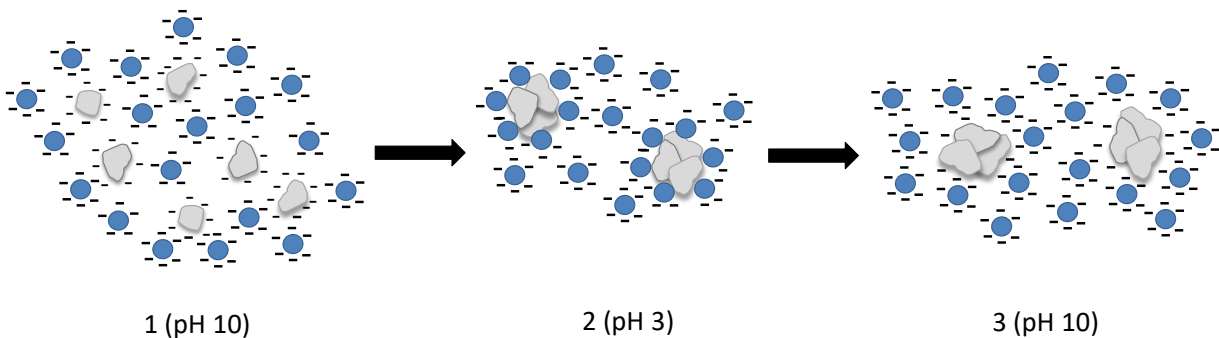


Figura 16. Representación esquemática de los posibles sistemas formados por el  $\text{TiO}_2$  y las partículas poliméricas a diferentes valores de pH.

**Látex\_Disponil AFX 2075:** en la Figura 17 (a) se puede ver que el dp del sistema  $\text{TiO}_2$ -Látex\_Disponil AFX 2075 se mantuvo al volver de pH ácido a pH básico. No obstante, el

$\zeta$  volvió a su estado inicial. Observando estos datos se podría decir que en el paso del punto 2 al punto 3 ocurrió la desorción de las partículas poliméricas de la superficie de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , formando un sistema compuesto por partículas poliméricas dispersadas entre agregados de  $\text{TiO}_2$  (Figura 16, 3). En la Figura 17 (b) se puede observar que el  $dp$  y el  $\zeta$  perduraron sin alterarse a lo largo de una semana, por lo que se puede afirmar que el sistema formado era estable.

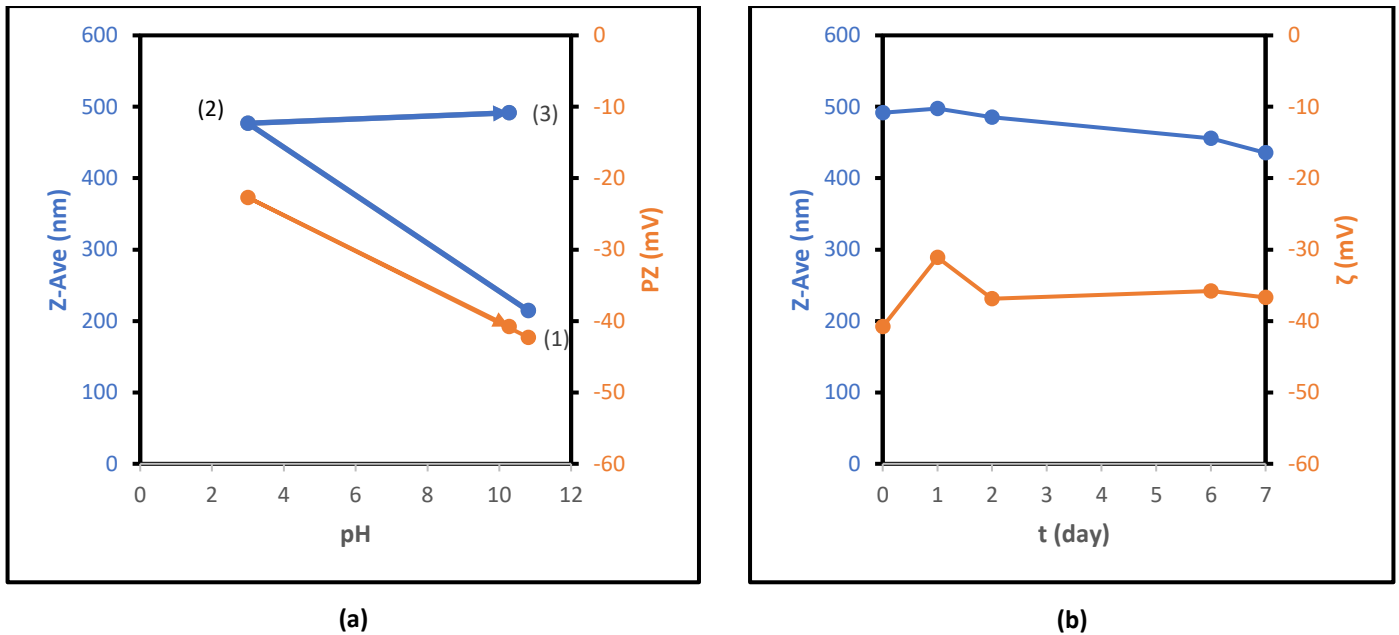


Figura 17. (a) Representación gráfica del  $dp$  y del  $\zeta$  del sistema formado por  $\text{TiO}_2$  y Látex\_Disponil AFX 2075 frente al pH y (b) representación gráfica del  $dp$  y  $\zeta$  en el punto (3) frente al tiempo.

**Látex\_DMAEMA:** La Figura 18, muestra que el  $dp$  del sistema  $\text{TiO}_2$ -“Látex\_DMAEMA” apenas cambió cuando se pasó de pH básico a pH ácido, por lo que se puede afirmar que no ocurrió ninguna interacción entre los dos componentes. En cambio, en el anterior experimento sí que se vio un aumento del  $dp$  del sistema. La única diferencia entre los dos experimentos fue la velocidad de reducción de pH, siendo más rápida en el segundo experimento, por lo que se podría decir que para que el  $\text{TiO}_2$  y Látex\_DMAEMA interactúen, se debe realizar el cambio de pH lentamente. La causa podría ser que al reducir demasiado rápido el pH no haya ningún momento en el que los  $\zeta$  de los dos componentes sean de signo contrario, de manera que no exista atracción electrostática. El  $\zeta$  sí que varió, pero varió de la misma manera en la que lo hace el látex en solitario, por lo que el sistema podría estar formado por partículas poliméricas dispersadas entre agregados de  $\text{TiO}_2$  (Figura 16, 3).



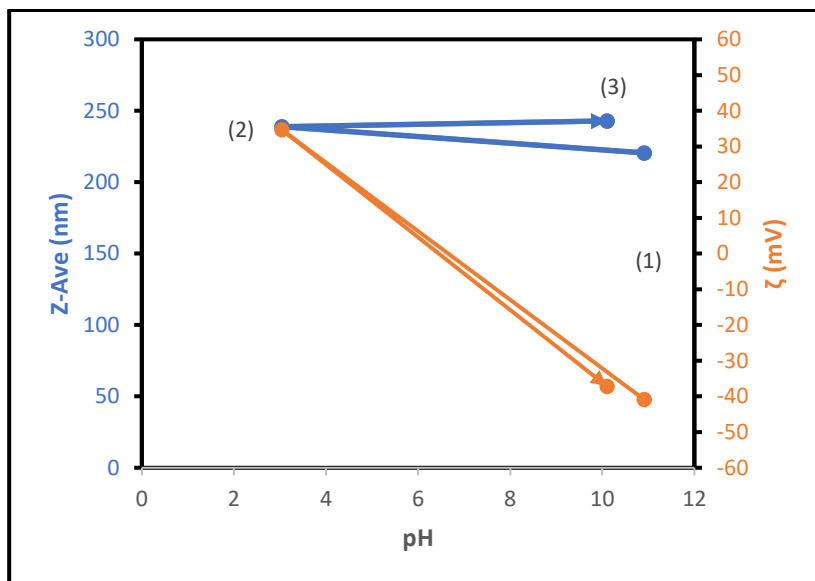


Figura 18. Representación gráfica del dp y del ζ del sistema formado por TiO<sub>2</sub> y Látex\_DMAEMA frente al pH.

## 4.2. SÍNTESIS DE LOS LÁTEX

### 4.2.1. Síntesis del látex con un $c_{sp}$ del 20 %, dp de 200 – 220 nm y ζ entre 0 - (-10) mV

En primer lugar, se analizó el ζ de tres surfactantes a diferentes valores de pH para elegir el surfactante con mayor ζ. Los surfactantes analizados fueron Mowiol 4-88, EMULAN® OG y Pluronic F-108. Los resultados se muestran en la Figura 19.

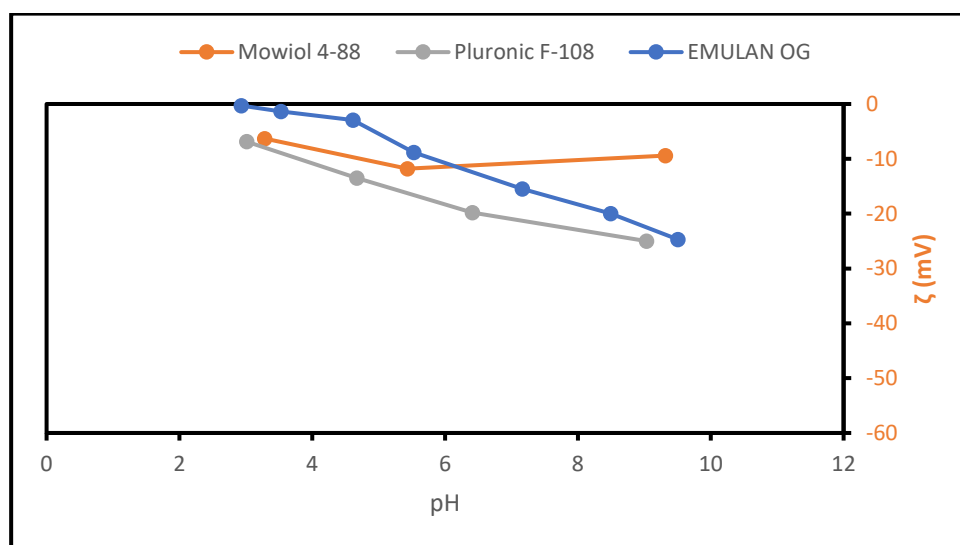


Figura 19. Representación gráfica del ζ de EMULAN® OG, Mowiol 4-88 y Pluronic F-108 frente al pH.

En la Figura 19 se puede observar que el ζ de los tres surfactantes aumenta ligeramente cuando se acidifica el medio. Se optó por utilizar Mowiol 4-88 y EMULAN® OG en la

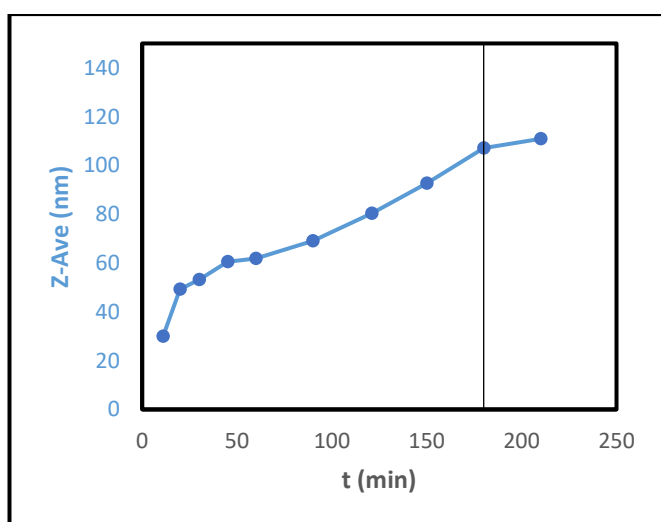
síntesis del látex, ya que fueron los que presentaron un  $\zeta$  más alto y además eran surfactantes conocidos en el grupo de Procesos de Polimerización de POLYMAT.

#### 4.2.1.1. Síntesis utilizando EMULAN® OG como surfactante

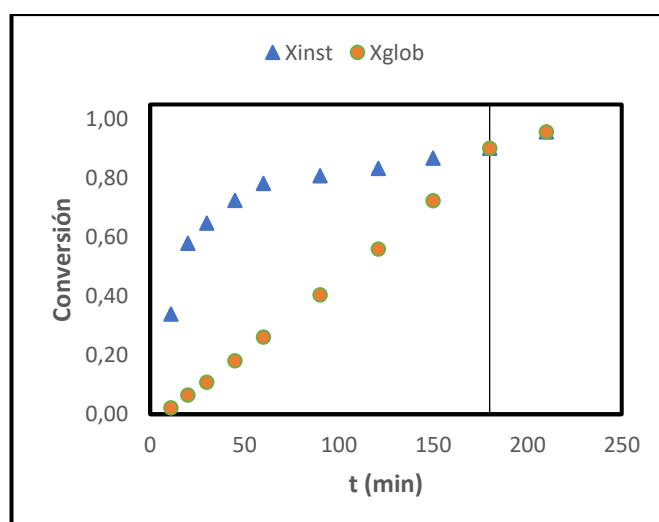
- MMA/BA-EMULAN

En la Figura 20 (a) se puede observar que el crecimiento de las partículas durante la reacción fue relativamente constante. En la Figura 20 (b) se puede observar que la conversión instantánea en los primeros minutos de la alimentación no fue muy alta, pero que fue aumentando a medida que avanzaba la reacción. La conversión global incrementó de manera relativamente constante, hasta llegar al 6 % cuando terminó la reacción. La Figura 20 (c) muestra que el  $\zeta$  del látex pasó de -44,6 mV en medio básico a -5,07 mV en medio ácido. Esta gran variación pudo haberse debido a dos procesos:

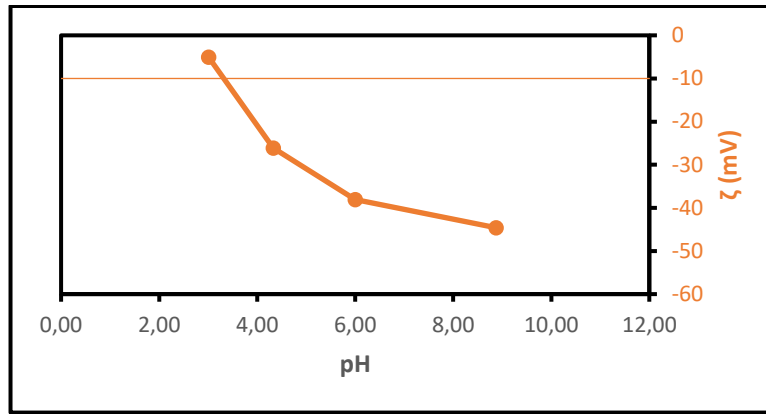
1. La protonación de los grupos -OH de EMULAN® OG provocó un aumento del  $\zeta$  cuando disminuyó el pH.
2. La hidrólisis básica de los monómeros acrílicos produjo una disminución repentina del  $\zeta$  cuando aumentó el pH.



(a)



(b)



(c)

Figura 20. Representaciones gráficas de (a) la cinética de la reacción, (b) la conversión de la reacción y (c) el  $\zeta$  de MMA/BA-EMULAN frente al pH.

\*Las líneas de las gráficas (a) y (b) indican el fin de la alimentación. La línea de la gráfica (c) indica el ZP deseado.

Las características del látex fueron las siguientes:

MMA/BA-EMULAN	$cs_p$ (%)	$dp$ (nm)	$\zeta$ (mV)	$X_{glob}$ (%)
	27	111	-44,6 - (-5,07)	96

Este látex no obtuvo las propiedades exigidas por el proyecto, por lo que no se analizó su interacción con el  $TiO_2$ .

En la siguiente síntesis se sustituyó MMA por St para evitar la repentina disminución provocada por la hidrólisis del monómero acrílico, ya que el St no es hidrolizable.

- **St/BA-EMULAN**

El primer pasó en la síntesis de este látex fue la producción de una siembra. Las características de la siembra fueron las siguientes:

Siembra de	$cs_p$ (%)	$dp$ (nm)	$\zeta$ (mV)	$X_{glob}$ (%)
St/BA-EMULAN	18	97	-19 - (-0,73)	90

El segundo pasó fue realizar el crecimiento de la siembra. En la Figura 21 (a) se puede ver que el crecimiento de las partículas durante la reacción fue relativamente constante hasta el minuto 122. Tras ese tiempo el  $dp$  varió aumentando y disminuyendo. Esa variación pudo haberse debido a la compresión y descompresión de las partículas a medida que se polimerizaba el monómero residual o a que se formaban gotas de monómero residual. En la Figura 21 (b) se puede observar que la conversión instantánea en los primeros minutos de la reacción no fue muy alta, pero que fue aumentando a

medida que avanzaba la reacción. La conversión global incrementó de manera relativamente constante, hasta llegar al 83 % cuando terminó la reacción. La Figura 21 (c) muestra que el  $\zeta$  del látex pasó de -21,8 mV en medio básico a -1,19 mV en medio ácido. El valor mínimo del  $\zeta$  de este látex fue de unos 20 mV mayor que el del anterior. La única diferencia entre los dos látex fueron los monómeros utilizados, MMA/BA en el anterior y St/BA en este, por lo que el incremento de  $\zeta$  se debió a que este látex experimentó una menor hidrólisis básica gracias a la sustitución de MMA por St.

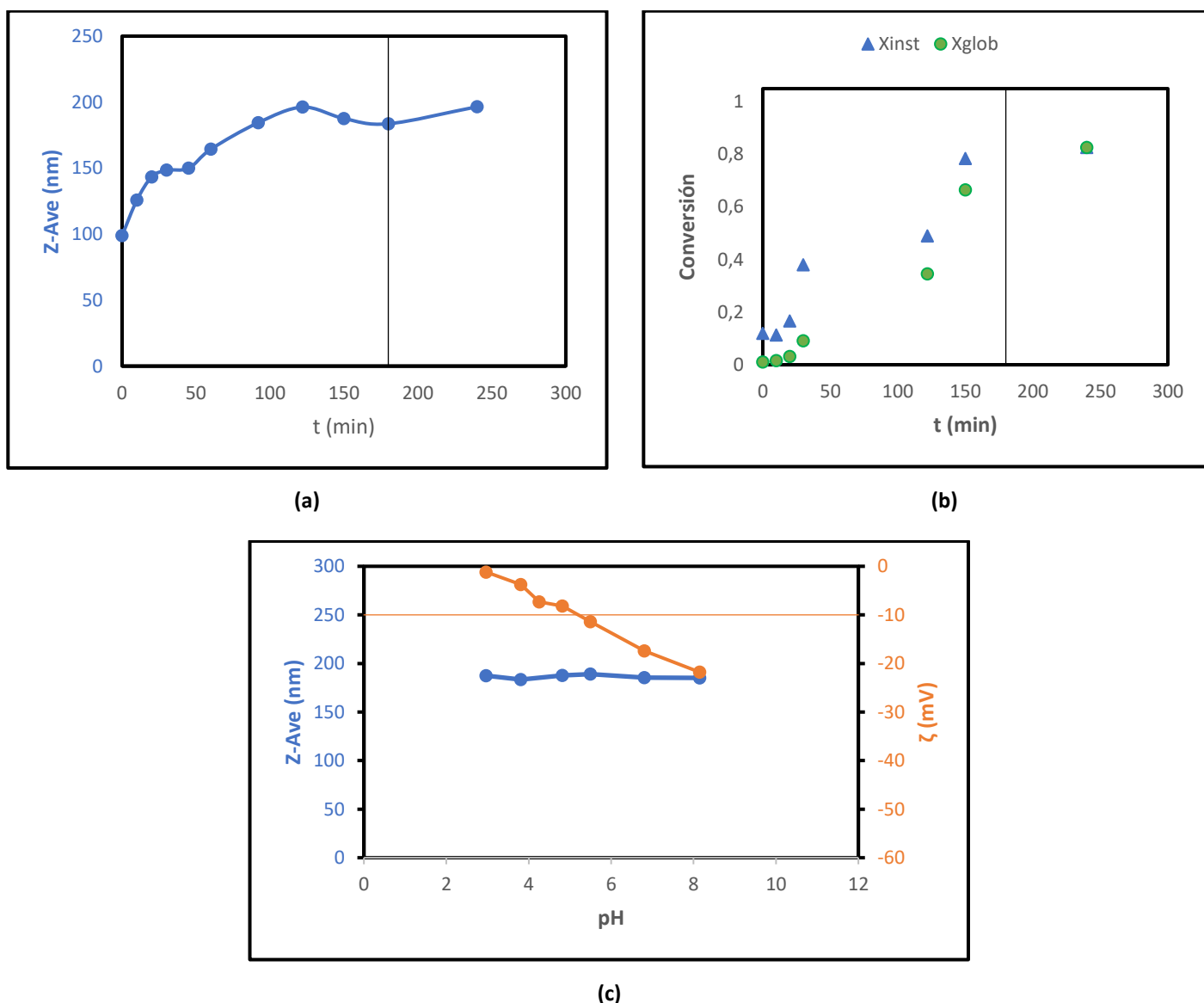


Figura 21. Representaciones gráficas de (a) la cinética de la reacción, (b) la conversión de la reacción y (c) el  $\zeta$  de St/BA-EMULAN frente al pH.

\*Las líneas de las gráficas (a) y (b) indican el fin de la alimentación. La línea de la gráfica (c) indica el ZP deseado.

Las características del látex fueron las siguientes:

St/BA-EMULAN	$c_{sp}$ (%)	$dp$ (nm)	$\zeta$ (mV)	$X_{glob}$ (%)
	19	196	-21,8 - (-1,19)	83

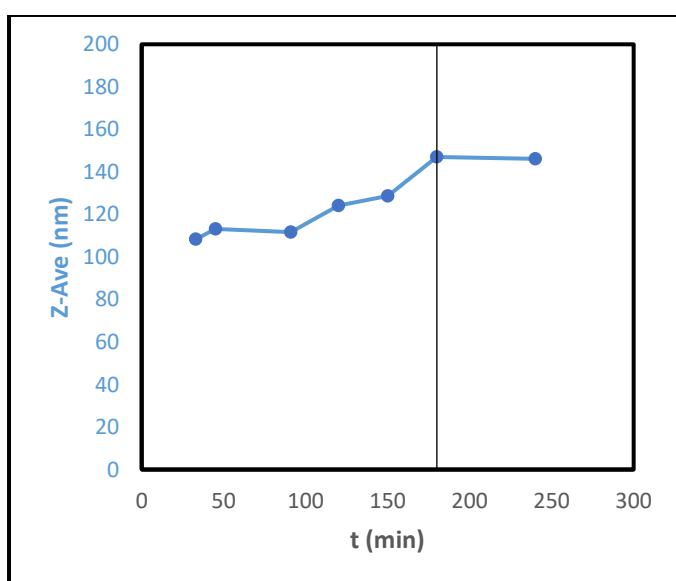
Este látex no obtuvo el  $\zeta$  exigido por el proyecto, por lo que no se analizó su interacción con el  $TiO_2$ .

En la siguiente síntesis se sustituyó EMULAN® OG por Mowiol 4-88 con el objetivo de aumentar el valor del  $\zeta$ .

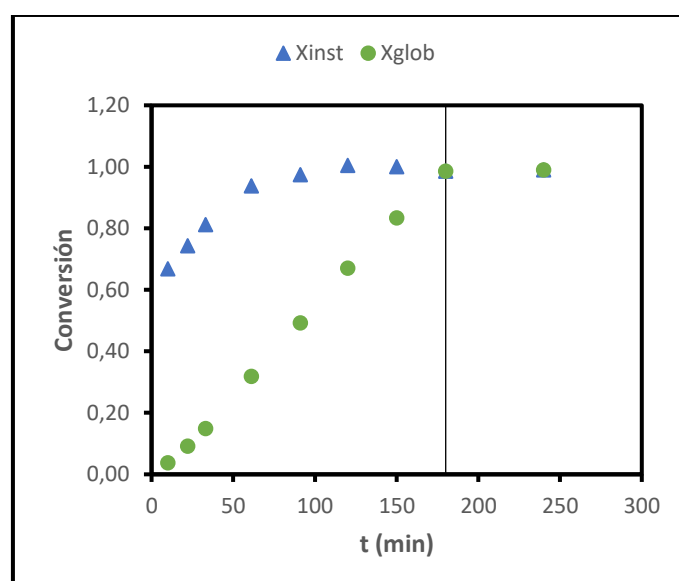
#### 4.2.1.1. Síntesis utilizando Mowiol 4-88 como surfactante

- MMA/BA-PVA

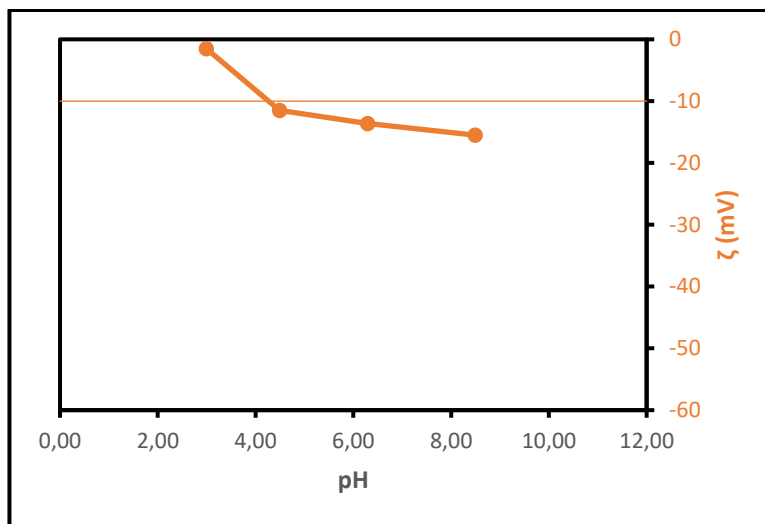
En la Figura 22 (a) se puede observar que el crecimiento de las partículas durante la reacción fue relativamente constante. En la Figura 22 (b) se puede observar que la conversión instantánea comenzó al 67 % y aumentó hasta llegar al 100 %. La conversión global incrementó de manera relativamente constante, hasta llegar al 99 % cuando terminó la reacción. La Figura 22 (c) muestra que el  $\zeta$  del látex pasó de -15,5 mV en medio básico a -1,51 mV en medio ácido. Este látex tenía un  $\zeta$  mayor que MMA/BA-EMULAN. Como la principal diferencia entre los dos látex fue el surfactante, EMULAN® OG en MMA/BA-EMULAN y Mowiol 4-88 en MMA/BA-PVA, se puede decir que EMULAN® OG aportó un  $\zeta$  menor al látex.



(a)



(b)



(c)

Figura 22. Representaciones gráficas de (a) la cinética de la reacción, (b) la conversión de la reacción y (c) el  $\zeta$  de MMA/BA-PVA frente al pH.

\*Las líneas de las gráficas (a) y (b) indican el fin de la alimentación. La línea de la gráfica (c) indica el ZP deseado.

Las características del látex fueron las siguientes:

Siembra de MMA/BA-PVA	$c_{sp}$ (%)	dp (nm)	$\zeta$ (mV)	$X_{glob}$ (%)
	20	146	-15,5 - (-1,51)	99

Este látex no obtuvo las propiedades exigidas por el proyecto, por lo que no se analizó su interacción con el  $TiO_2$ .

En la siguiente síntesis se optó por reducir la concentración de surfactante con el objetivo de producir un látex con el tamaño de partícula deseado.

- **MMA/BA-PVA-insitu**

En la Figura 23 (a) se puede observar que el crecimiento de las partículas fue relativamente constante. En el minuto 180 el dp era de 195 nm. Entonces se decidió seguir alimentado los monómeros e iniciador para así aumentar el dp hasta 200-220 nm. El tamaño final fue de 246 nm. Este tamaño no fue representativo únicamente de las partículas de polímero sintetizadas, sino que también representó los agregados producidos, ya que el Zetasizer detectó una segunda población con dp de miles de nm. En la Figura 23 (b) se puede observar que la conversión instantánea en los primeros minutos de la reacción no fue muy alta, pero que fue aumentando a medida que avanzaba la reacción. La conversión global incrementó de manera constante, hasta llegar al 96 % cuando terminó la reacción. La Figura 23 (c) muestra que el  $\zeta$  de este látex tiene

la misma tendencia que el  $\zeta$  de MMA/BA-PVA. La única diferencia entre los  $\zeta$  de los dos látex es que el  $\zeta$  mínimo de MMA/BA-PVA-insitu es menor. Ya que el principal cambio en la composición de los dos materiales es la concentración del surfactante, 15 %pbm en MMA/BA-PVA y 10 %pbm en MMA/BA-PVA-insitu, se puede afirmar que una menor concentración de Mowiol 4-88 supone una menor resistencia del látex a la hidrólisis básica.

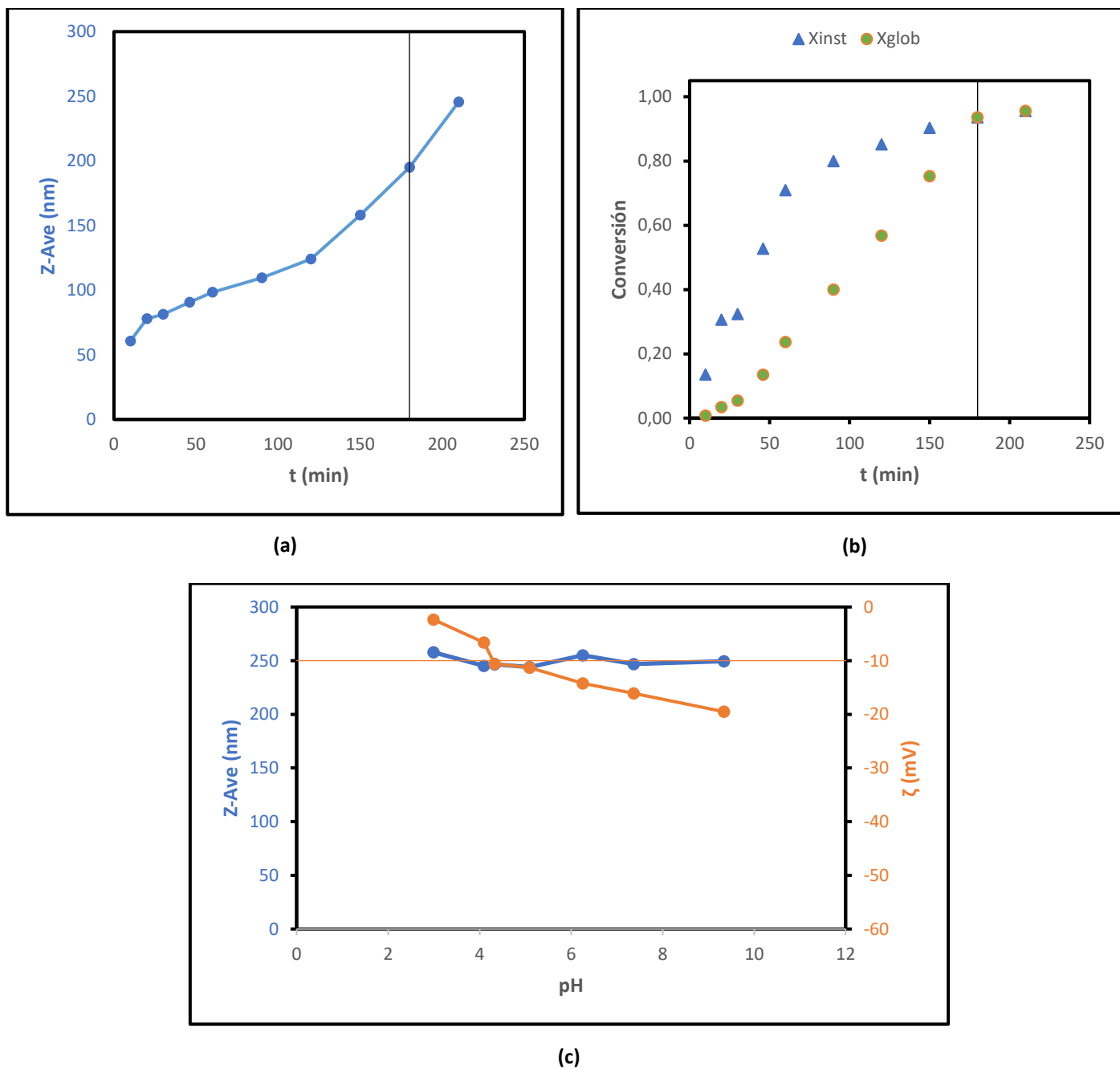


Figura 23. Representaciones gráficas de (a) la cinética de la reacción, (b) la conversión de la reacción y (c) el  $\zeta$  de MMA/BA-PVA-insitu frente al pH.

\*Las líneas de las gráficas (a) y (b) indican el fin de la alimentación. La línea de la gráfica (c) indica el ZP deseado

Las características del látex fueron las siguientes:

MMA/BA-PVA-insitu	$cs_p$ (%)	dp (nm)	$\zeta$ (mV)	$X_{glob}$ (%)
	22	246	-19,5 - (-2,34)	96

Este látex no obtuvo las propiedades exigidas por el proyecto, por ello no se analizó su interacción con el  $TiO_2$ .

En la siguiente síntesis se decidió utilizar la misma concentración de Mowiol 4-88, pero se sustituyeron los monómeros acrílicos por VAc y VeoVa10, para así evitar la hidrólisis básica, ya que VAc y VeoVa10 no tiene grupos fácilmente hidrolizables<sup>19</sup>.

- **VAc/VeoVa10-PVA**

El primer pasó en la síntesis de este látex fue la producción de una siembra. Las características de la siembra fueron las siguientes:

Siembra de	$cs_p$ (%)	dp (nm)	$\zeta$ (mV)	$X_{glob}$ (%)
VAc/VeoVa10-PVA	17	159	-7,76 - (-1,16)	82

El  $\zeta$  de la siembra fue mayor que el  $\zeta$  de los demás látex, ya que estaba compuesto por los monómeros VAc y VeoVa10, los cuales sufren una menor hidrólisis básica comparado con MMA y BA.

El segundo pasó fue realizar el crecimiento de la siembra. En la Figura 24 (a) se puede ver que a partir de la primera hora y media el dp aumentó mucho. Ese incremento se debió a la agregación de las partículas de polímero, ya que el Zetasizer detectó una segunda población con dp de miles de nm. En la Figura 24 (b) se puede observar que la conversión instantánea y la conversión global aumentaron de manera relativamente constante, hasta el minuto 120, cuando a causa de la formación de agregados, la conversión instantánea se redujo casi a la mitad, y la conversión global se estancó llegando al 54 %. No se midió su  $\zeta$ , ya que la conversión fue demasiado baja.



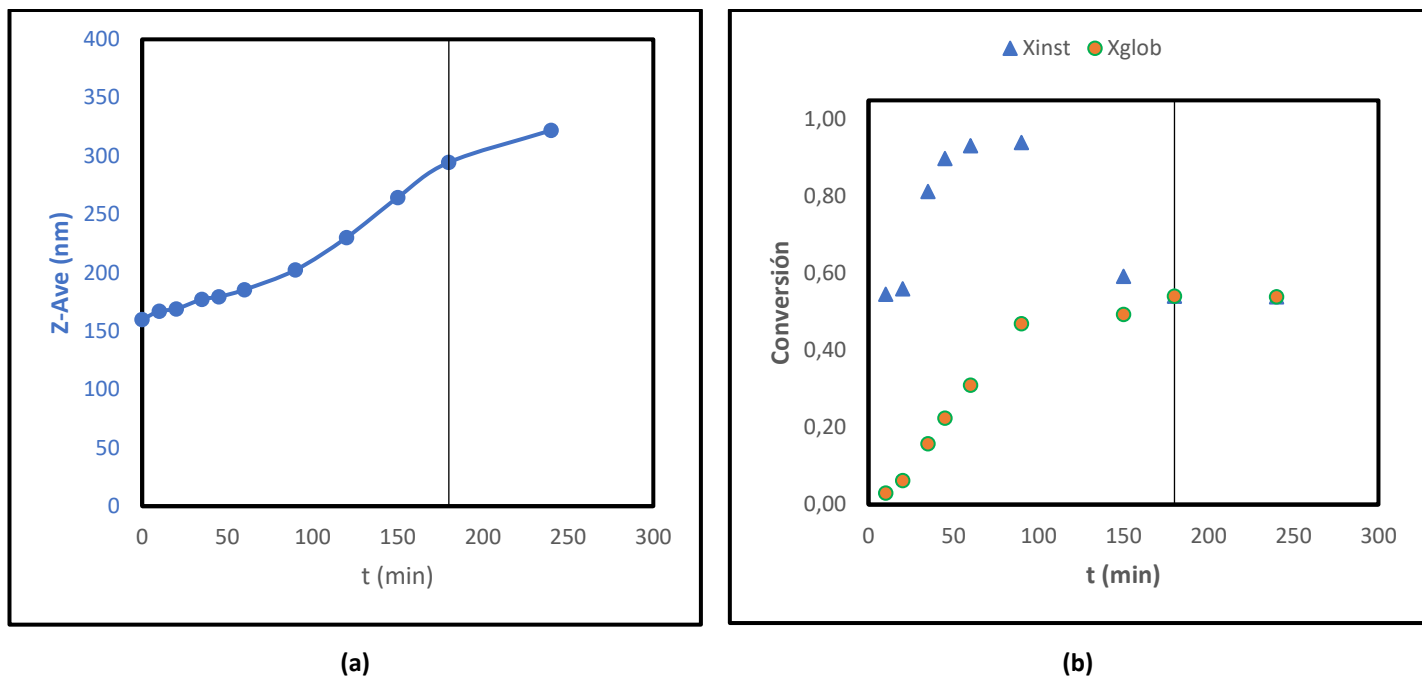


Figura 24. Representaciones gráficas de (a) la cinética de la reacción, (b) la conversión de la reacción de VAc/VeoVa10-PVA. \*Las líneas de las gráficas (a) y (b) indican el fin de la alimentación.

Las características del látex fueron las siguientes:

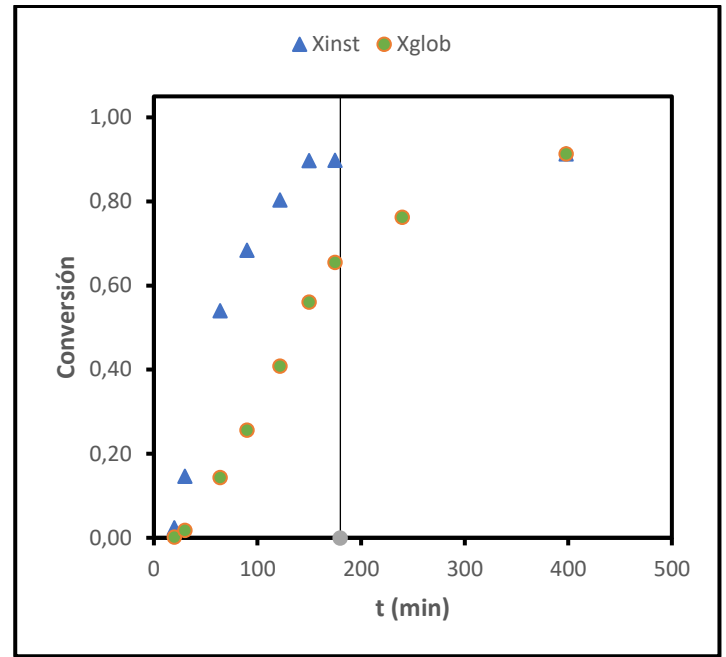
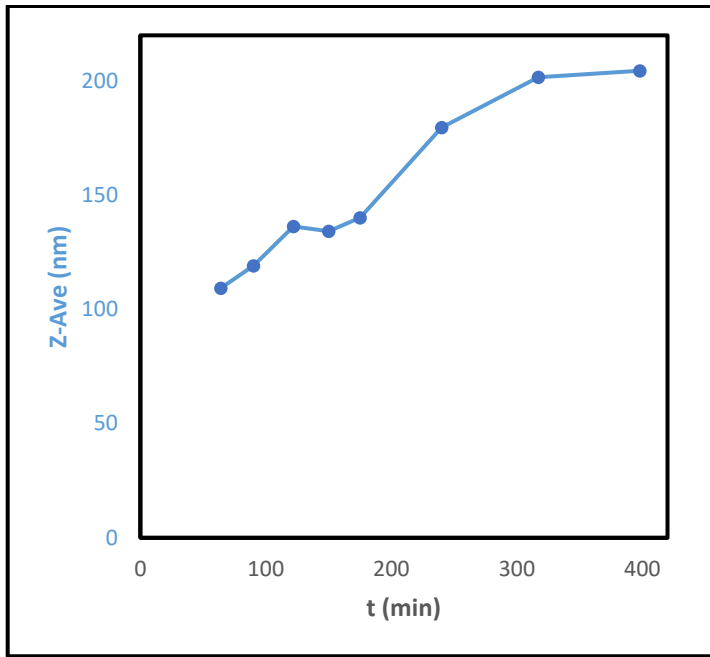
VAc/VeoVa10-PVA	$c_{sp}$ (%)	$d_p$ (nm)	$\zeta$ (mV)	$X_{glob}$ (%)
	13	322	-	54

Este látex no obtuvo las propiedades exigidas por el proyecto, por ello no se analizó su interacción con el  $TiO_2$ .

En la siguiente síntesis se optó por producir el látex con el tamaño deseado directamente, sin utilizar ninguna siembra.

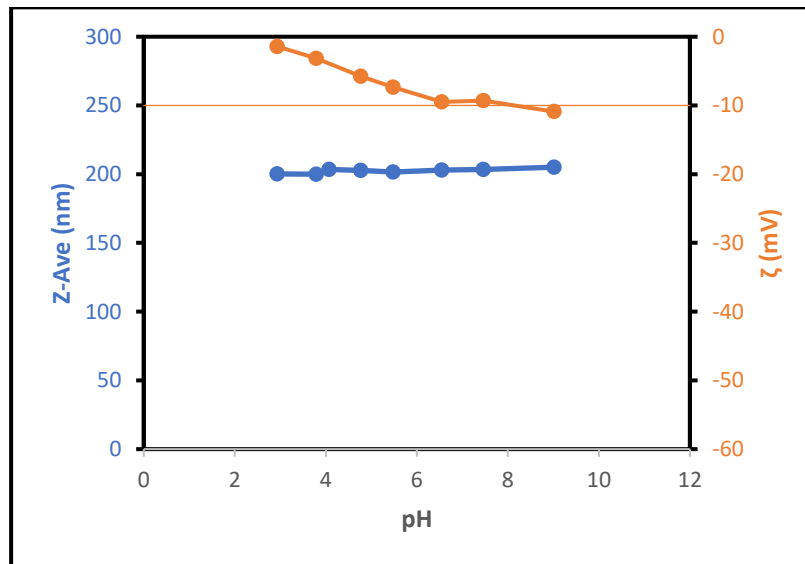
- **VAc/VeoVa10-PVA-insitu**

En la Figura 25 (a) se puede ver que el crecimiento de las partículas fue relativamente constante. En la Figura 25 (b) se puede observar que la conversión instantánea fue muy baja al principio, pero que fue aumentando a medida que avanzaba la reacción. La conversión global incrementó de manera constante, hasta llegar al 91 % cuando terminó la reacción. En la Figura 25 (c) se puede observar que la tendencia del  $\zeta$  de este látex fue similar a la de los demás látex. No obstante, este látex obtuvo un PZ mayor, por el mismo motivo que la siembra del látex anterior.



(a)

(b)



(c)

Figura 25. Representaciones gráficas de (a) la cinética de la reacción, (b) la conversión de la reacción y (c) el  $\zeta$  de VAc/VeoVa10-PVA-insitu frente al pH.

\*Las líneas de las gráficas (a) y (b) indican el fin de la alimentación. La línea de la gráfica (c) indica el ZP deseado.

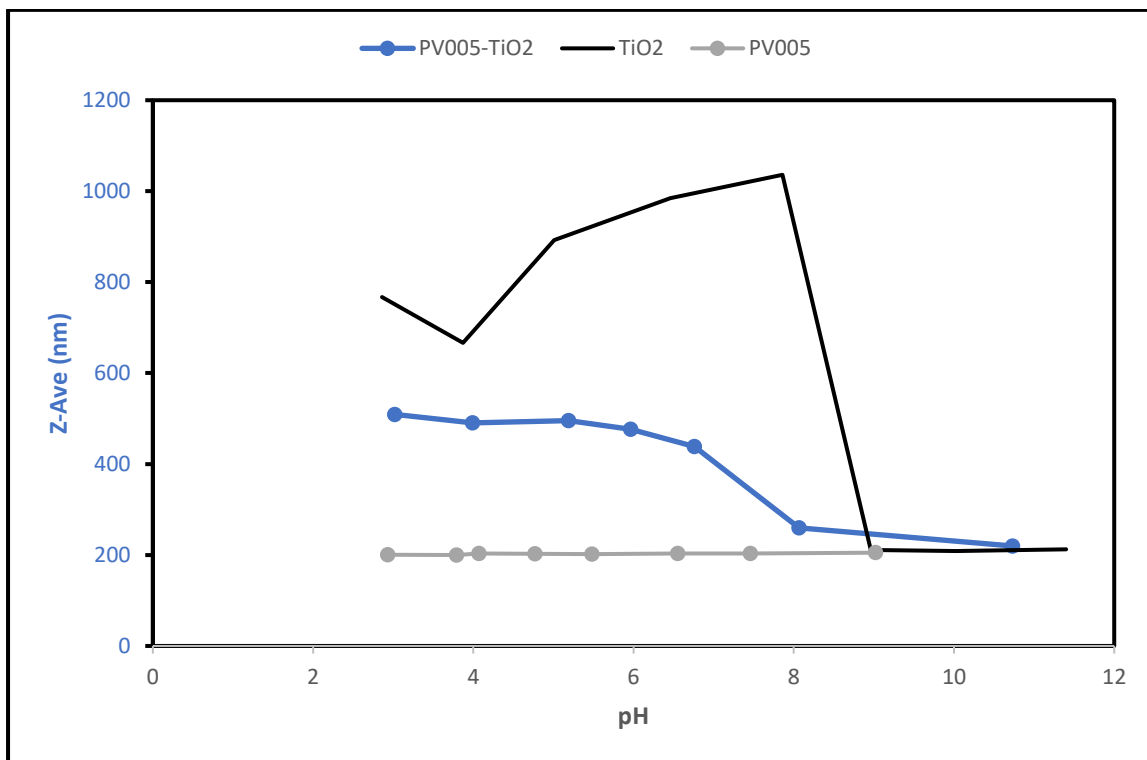
Las características del látex fueron las siguientes:

VAc/VeoVa10-PVA-insitu	$c_{sp}$ (%)	dp (nm)	$\zeta$ (mV)	$X_{glob}$ (%)
	27	204	-10,9 - (-1,41)	91

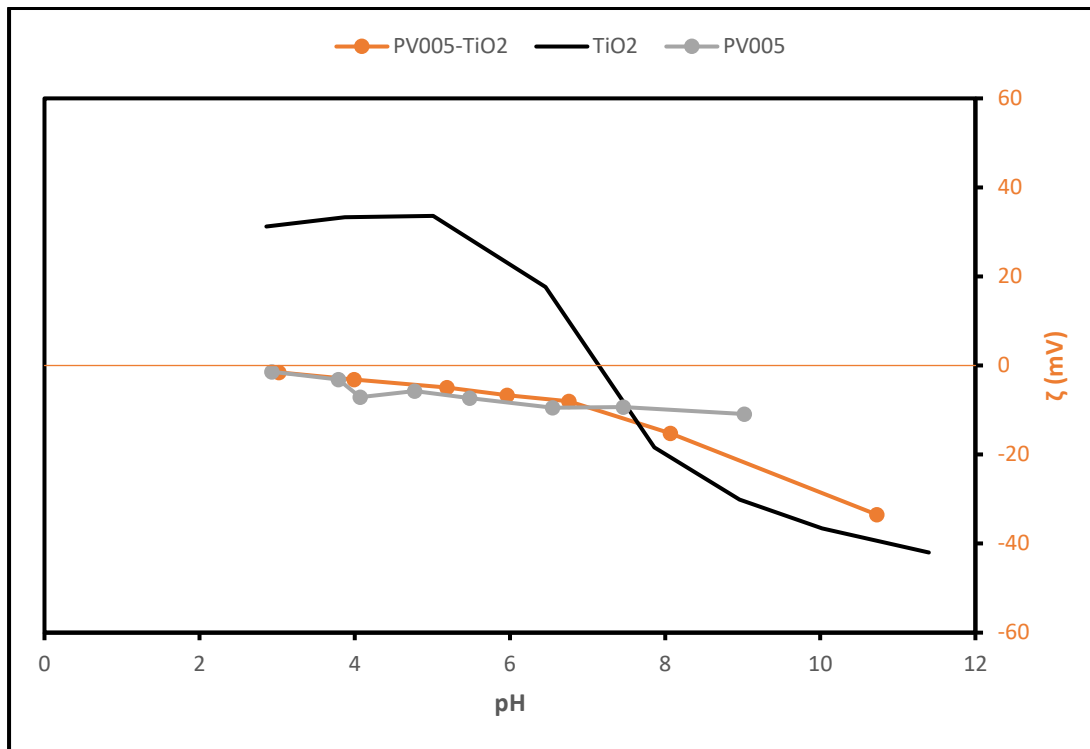
Este látex obtuvo las propiedades exigidas por el proyecto, por lo que se analizó su interacción con el  $TiO_2$ .

- De pH básico a pH ácido:

Como se puede observar en la Figura 26 (a) el dp del híbrido de  $\text{TiO}_2$  y VAc/VeoVa10-PVA-insitu fue mayor que el del látex en solitario a medida que se acidificaba el medio, lo que dio a entender que existió alguna interacción entre los dos componentes. El tamaño del híbrido fue aproximadamente la suma de los tamaños de la partícula de  $\text{TiO}_2$  y de la partícula polimérica, por lo que se podría decir que el sistema tenía la estructura que se representa en la Figura 12. En la Figura 26 (b) se puede apreciar que el  $\zeta$  del híbrido tuvo prácticamente la misma tendencia y valores que el del látex en solitario. Esto dio a entender que las partículas poliméricas se encontraban en la superficie del híbrido.



(a)



(b)

Figura 26. (a) Representación gráfica del dp y (b) representación gráfica del  $\zeta$  del sistema formado por  $\text{TiO}_2$  y VAc/VeoVa10-PVA-insitu frente al pH

- De pH básico a pH ácido y regreso a pH básico (1-2-3):

Como se puede observar en la Figura 27 (a) el dp del híbrido de  $\text{TiO}_2$  y VAc/VeoVa10-PVA-insitu se mantuvo al volver de pH ácido a pH básico. El valor de  $\zeta$  también se mantuvo al volver de pH ácido a pH básico. Esto dio a entender que el híbrido formado por el  $\text{TiO}_2$  y las partículas poliméricas se mantuvo al volver a pH básico. La Figura 27 (b) muestra que el sistema perduró sin alterarse a lo largo de los primeros tres días, pero en el último día los valores del dp y  $\zeta$  disminuyeron. Además, aparecieron precipitados blancos, por lo que se podría decir que el híbrido no fue estable.

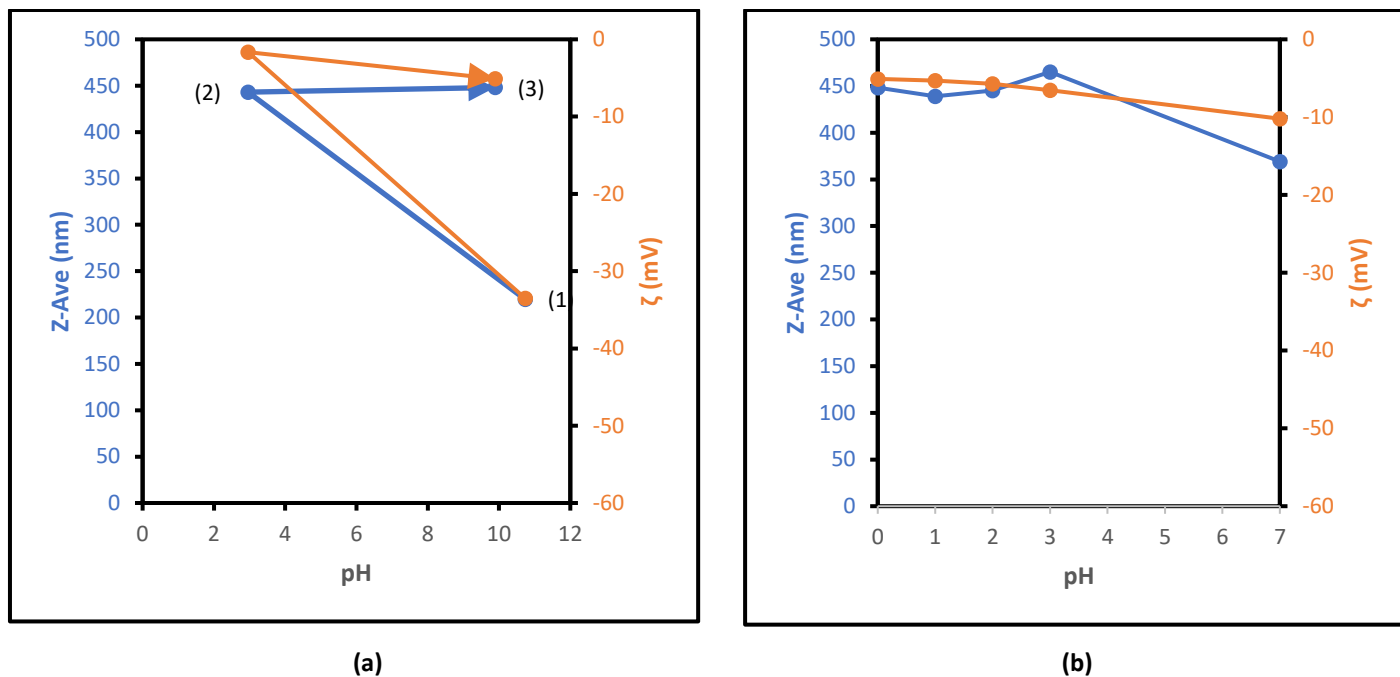
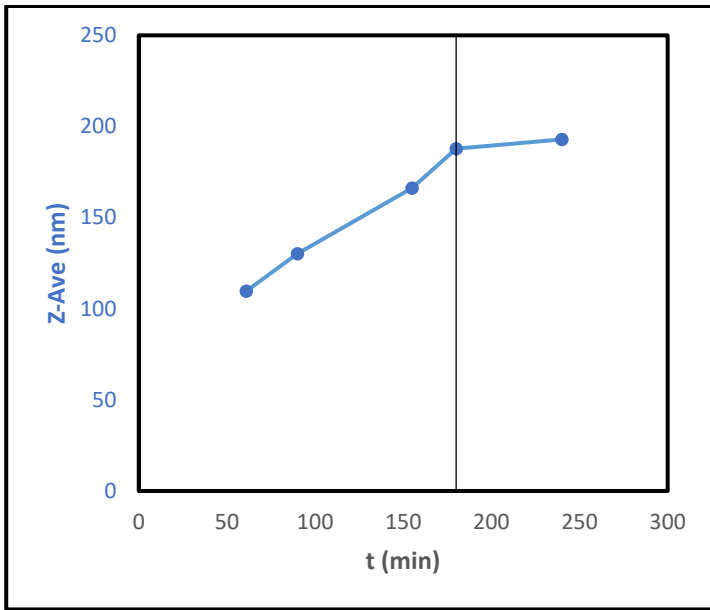


Figura 27. (a) Representación gráfica del dp y del  $\zeta$  del sistema formado por TiO<sub>2</sub> y VAc-VeoVa10-PVA-insitu frente al pH y (b) representación gráfica del dp y  $\zeta$  en el punto (3) frente al tiempo.

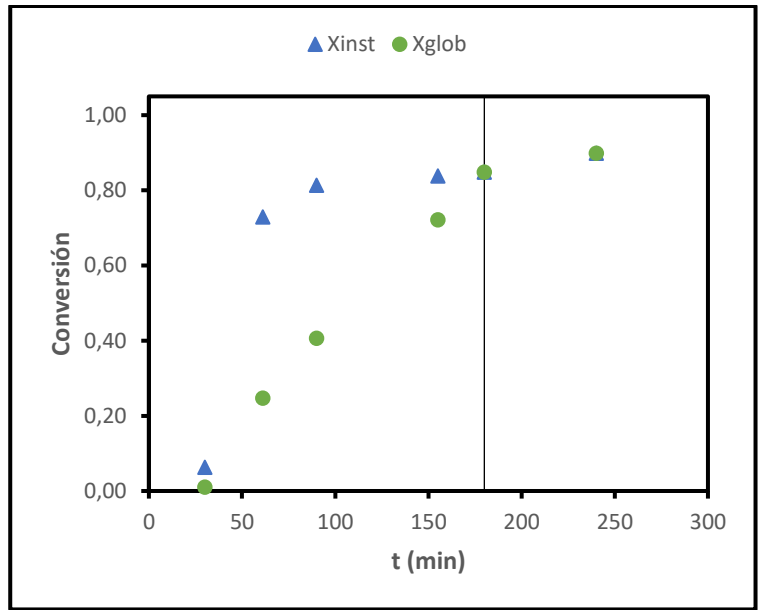
#### 4.2.2. Síntesis del látex con un $cs_p$ del 20 %, dp de 200 – 220 nm y $\zeta$ positivo

##### 4.2.1.1. Síntesis utilizando DMAEMA como monómero catiónico (DMAEMA-EMULAN)

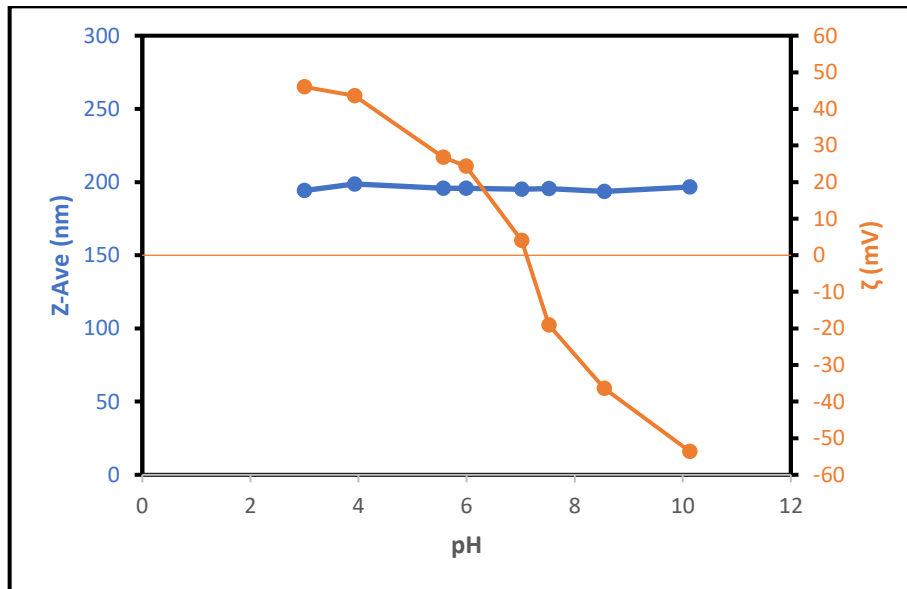
En la Figura 228 (a) se puede ver que el crecimiento de las partículas fue relativamente constante. En la Figura 28 (b) se puede observar que la conversión instantánea fue muy baja al principio, pero que fue aumentando a medida que avanzaba la reacción. La conversión global incrementó de manera constante, hasta llegar al 90 % cuando terminó la reacción. La Figura 28 (c) muestra que el  $\zeta$  del látex pasa de valores negativos en pH básico, a valores positivos en pH ácido. Esta tendencia se debió a la presencia del monómero catiónico DMAEMA, cuyo grupo amino se protona en medio ácido, dando como resultado un  $\zeta$  positivo.



(a)



(b)



(c)

Figura 28. Representaciones gráficas de (a) la cinética de la reacción, (b) la conversión de la reacción y (c) el  $\zeta$  de DMAEMA/EMULAN frente al pH.

\*Las líneas de las gráficas (a) y (b) indican el fin de la alimentación. La línea de la gráfica (c) indica el ZP deseado.

Las características del látex fueron las siguientes:

DMAEMA-EMULAN	$c_{sp}$ (%)	$dp$ (nm)	$\zeta$ (mV)	$X_{glob}$ (%)
	19	193	-53,5 - (+46)	90

Este látex no obtuvo las propiedades exigidas por el proyecto, por ello no se analizó su interacción con el  $TiO_2$ .

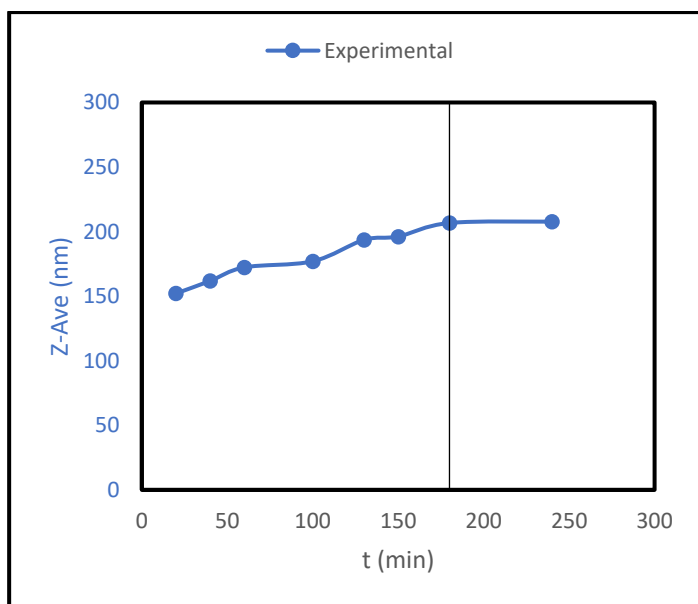
En la siguiente reacción se optó no utilizar el monómero catiónico DMAEMA y sustituir EMULAN® OG por el surfactante catiónico DMAB<sup>20,21</sup> y el sistema iniciador redox por el iniciador térmico y catiónico AIBA.

#### 4.2.1.2. Síntesis utilizando DMAB como surfactante catiónico (DMAB-AIBA)

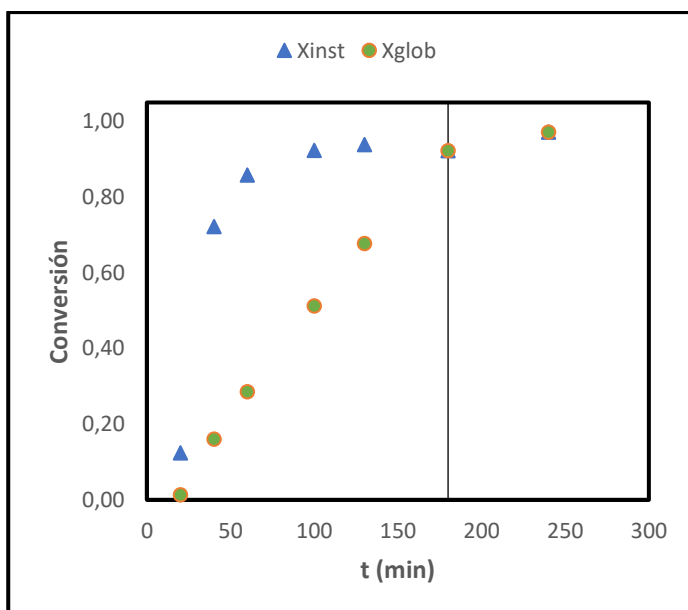
El primer pasó en la síntesis de este látex fue la producción de una siembra. Las características de la siembra fueron las siguientes:

Siembra de	$c_{sp}$ (%)	$d_p$ (nm)	$\zeta$ (mV)	$X_{glob}$ (%)
DMAB-AIBA	20	157	+30,3 - (+41,2)	100

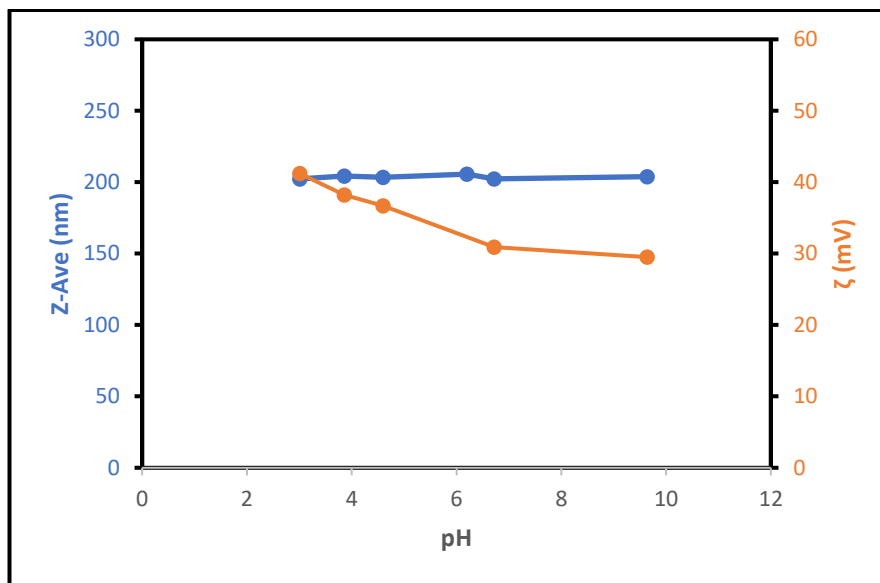
El segundo pasó fue realizar el crecimiento de la siembra. En la Figura 29 (a) se puede ver que el crecimiento de las partículas fue relativamente constante. En la Figura 29 (b) se puede observar que la conversión instantánea fue alta durante toda la reacción. La conversión global incrementó de manera constante, hasta llegar al 97 % cuando terminó la reacción. En la Figura 29 (c) se puede observar que el  $\zeta$  del látex es positivo tanto en medio ácido como en medio básico.



(a)



(b)



(c)

Figura 29. Representaciones gráficas de (a) la cinética de la reacción, (b) la conversión de la reacción y (c) el  $\zeta$  de DMAB-AIBA frente al pH.

\*Las líneas de las gráficas (a) y (b) indican el fin de la alimentación. La línea de la gráfica (c) indica el ZP deseado.

Las características del látex fueron las siguientes:

DMAB-AIBA	$c_{Sp}$ (%)	dp (nm)	$\zeta$ (mV)	$X_{glob}$ (%)
	20	208	+29,5 - (+41,2)	97

Este látex obtuvo las propiedades exigidas por el proyecto, por lo que se analizó su interacción con el  $TiO_2$ .

No se muestran los resultados obtenidos en el análisis de la interacción entre el  $TiO_2$  y DMAB-AIBA, ya que nada más realizar la mezcla apareció un precipitado. Este precipitado podría haberse formado por la gran atracción electrostática producida entre los dos componentes de la mezcla.



## 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En las últimas décadas, a causa de la búsqueda de pinturas y recubrimientos de mayor calidad, menor costo y menos contaminantes, ha habido un gran avance en el desarrollo de pinturas base agua con el objetivo de sustituir las de base disolvente.

El pigmento más utilizado en la formulación de pinturas blancas es el  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{TiO}_2$  tiene propiedades excelentes, pero es muy caro y su producción supone un gran gasto energético. Aún no se ha encontrado ningún sustituto eficiente, por lo que desde hace varios años se están desarrollando tres nuevas estrategias para reducir su uso. La primera, consiste en aumentar la diferencia del RI entre el  $\text{TiO}_2$  y la matriz. La segunda, se basa en optimizar y disminuir el tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$ . La tercera, y en la que se centra este proyecto, es evitar la agregación de las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Para ello se suelen utilizar dispersantes compuestos por poliméricos que se adsorben sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  evitando su agregación, pero a causa del bajo peso molecular e hidrofilia de estos polímeros, los recubrimientos ven reducida su capacidad protectora. Para solucionar ese problema, durante los últimos años, se ha optado por utilizar partículas poliméricas como dispersantes.

El objetivo de este proyecto consiste en investigar el posible uso de partículas poliméricas como dispersantes del pigmento  $\text{TiO}_2$ . Para ello se han caracterizado cuatro látex funcionales, sintetizado dos látex con propiedades específicas (neutro y positivo) y analizado la interacción entre el  $\text{TiO}_2$  y los látex. Las síntesis se realizaron mediante polimerización en emulsión.

La caracterización de látex funcionales mostró que los cuatro látex mantuvieron su tamaño de partícula a pesar de los cambios de pH y que solo Látex\_DMAEMA sufrió un aumento del  $\zeta$  cuando se acidificaba el medio. Esto se debió a la protonación del grupo amino del monómero DMAEMA.

El análisis de la interacción entre el  $\text{TiO}_2$  y los látex funcionales mostró que Látex\_AA, Látex\_Disponil AFX 2075 y Látex\_DMAEMA fueron los únicos que interaccionaron con el  $\text{TiO}_2$ . Esta interacción se dio a pH ácido. Al volver a pH básico esa interacción desapareció y probablemente se obtuvo un sistema formado por partículas poliméricas dispersadas entre agregados de  $\text{TiO}_2$ .

Antes de comenzar con la síntesis del látex neutro se analizaron diferentes surfactantes para así elegir el más adecuado para obtener un látex con las propiedades deseadas. Se eligieron los surfactantes EMULAN® OG y Mowiol 4-88 porque son los que presentaron un  $\zeta$  mayor. Se sintetizaron un total de seis látex hasta producir el látex con las propiedades deseadas. VAc/VeoVa10-PVA-insitu estaba compuesto por los monómeros VAc/VeoVa10 (85/15 %P/P) y el surfactante Mowiol 4-88 (8 %pbm). Su polimerización se inició mediante el sistema iniciador redox formado por Ac. As. y TBHP.

Este látex interactuó con el  $\text{TiO}_2$  de manera similar a los látex funcionales y además esa interacción se mantuvo al volver a pH básico. A pesar de todo, el híbrido formado por el  $\text{TiO}_2$  y las partículas de polímero no fue estable, ya que aparecieron precipitados en la dispersión al cabo de una semana.

Para la producción del látex positivo se realizaron dos síntesis. DMAB-AIBA estaba compuesto por los monómeros MMA/BA (50/50 %P/P) y el surfactante DMAB (1,5 %pbm). Su polimerización se inició mediante el iniciador térmico AIBA.

Cuando se analizó su interacción con el  $\text{TiO}_2$  aparecieron precipitados nada más preparar la mezcla. Estos precipitados probablemente estuvieran compuestos por agregados de  $\text{TiO}_2$  y partículas poliméricas a causa de la gran atracción electrostática que sufrieron.

En conclusión, este proyecto ha mostrado que látex producidos por polimerización en emulsión son capaces de interactuar con partículas de  $\text{TiO}_2$  evitando su agregación y precipitación.

## 6. REFERENCIAS

1. Turner, G. P. A. Introduction to paint chemistry and principles of paint technology. 281 (1998).
2. Weiss, K. D. Paint and coatings: A mature industry in transition. *Progress in Polymer Science* **22**, 203–245 (1997).
3. Tiwari, A., Soucek, M. D. & Zarras, P. *Handbook of waterborne coatings*. (Elsevier, 2020).
4. Marrion, A. *The Chemistry and Physics of Coatings*. (Royal Society of Chemistry, 2007).
5. *Global Paints & Coatings Market Size Report, 2020-2027*.
6. Kopeliovich, D. Composition of paints (SubsTech).
7. Keddie, J. L. & Routh, A. F. Fundamentals of Latex Film Formation. (Springer Netherlands, 2010).
8. De la Cal, J. C. *et al.* Emulsion Polymerization. (Macromolecular Materials and Engineering, 2005).
9. Koleske, J. V. Paint and coating testing manual: fifteenth edition of the Gardner-Sward handbook. (ASTM International, 2012).
10. *Titanium Dioxide for Coatings*. (Chemours, 2019).
11. *Titanium Dioxide Market Size, Share & Trends*. (2023).
12. Adamson, L. & Fasano, D. Polymeric hiding technologies that make TiO<sub>2</sub> work smarter. *Paint & Coatings Industry* (2011).
13. Beetsma, J. Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Pigment for Paint, Coatings & Inks. SpecialChem.
14. Jiang, S. *et al.* Design colloidal particle morphology and self-assembly for coating applications. *Chemical Society Reviews* **46**, 3792–3807 (2017).
15. Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes - Malvern.

16. Feynman, R. The Feynman Lectures on Physics. vol. 1 (Addison Wesley Longman, 1970).
17. Pavan M. V. Raja & Andrew R. Barron. Physical Methods in Chemistry and Nano Science. (LibreTexts, 2023).
18. Zeta potential: An Introduction in 30 minutes - Malvern.
19. Agirre, A. Continuous emulsion copolymerization of vac-veova10. From lab-scale to pilot plant. (University of the Basque Country, 2014).
20. Argaiza, M. Electrostatic Interaction for High Performance Waterborne Coatings. (University of the Basque Country, 2022).
21. Limousin, E., Rafaniello, I., Schäfer, T., Ballard, N. & Asua, J. M. Linking Film Structure and Mechanical Properties in Nanocomposite Films Formed from Dispersions of Cellulose Nanocrystals and Acrylic Latexes. *Langmuir* **36**, 2052–2062 (2020).