



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.  
Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS  
OBTENIDOS A PARTIR DE MONÓMEROS  
PROVENIENTES DE FUENTES RENOVABLES**

Tesis que presenta  
OSCAR ARCENIO MAY PAN

En opción al título de  
MAESTRO EN CIENCIAS  
EN MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, México  
Septiembre, 2016

Mérida, Yucatán, México, a 20 de septiembre del 2016

## DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados , dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la propiedad industrial , le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de los correspondiente a dicha información , le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos , en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Oscar Arcenio May Pan

---

EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO EN LA UNIDAD DE MATERIALES  
DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.C. BAJO LA  
DIRECCIÓN DEL DR. GONZALO CANCHÉ ESCAMILLA.

---

## **DEDICATORIA**

*A Dios por darme la oportunidad y la fortaleza para salir adelante.*

*A mis amados Padres, Arsenio y Carmen por ser mi guía, mi ejemplo e inspiración, por sus enseñanzas y amor, por su herencia: mi educación.*

*A mis hermanos, Karina y Jorge, por la confianza que depositan en mí como su hermano mayor, los quiero mucho.*

*A mi sobrina Carolina, bendición en mi vida.*

*A mi Tío Carlos por todo su apoyo incondicional.*

*A mi Verito, mi lovecito, mi regalito de Dios.*

*A mis amigos de la Maestría (Karen, Cristóbal y Markiyo) con los que compartí los momentos de presión y desvelos, pero también muchos momentos agradables de esparcimiento que me llevó en el corazón. Les deseo mucho éxito en todos sus proyectos de vida.*

## **AGRADECIMIENTOS**

*A la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. (CICY) por el uso de sus instalaciones para la realización de este trabajo de investigación.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado a través de la beca 297664 para mis estudios de maestría.*

*Al Dr. Gonzalo Canché Escamilla, por haber aceptado ser mi asesor de Tesis, por sus conocimientos invaluable que me brindo para llevar a cabo esta investigación, y sobretodo su gran paciencia para esperar a que este trabajo pudiera llegar a su fin.*

*Al Q.I Santiago Duarte Aranda por su ayuda durante las realización del desarrollo experimental de la presente tesis.*

*A la Dra. Rocío Borges Argáez y a la Q.B.B Mirbella Cáceres Farfán por su ayuda y asesoría en la parte de Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H}$ -RMN).*

*A la Q.I María Verónica Moreno Chulim por su ayuda y asesoría en las pruebas de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).*

*Al Dr. Hugo Joel Carillo Escalante por su ayuda y asesoría en la pruebas de Análisis Mecánico Dinámico (DMA).*

*A mi comité Tutorial conformado por: Dra. Rocío Borges Argáez, Dr. Alejandro Ávila Ortega, Dr. José Manuel Cervantes Uc y Dra. Mercedes Puca Pacheco, por los*

*valiosos aportes hechos a partir de la revisión y evaluación del documento de Tesis elaborado.*

*A la Dra. Zujey Berenice Cuevas Carballo por su ayuda en el trabajo experimental hecho. Pero sobre todo por tu amistad, muchas gracias Zu.*

*A los “membranosos”, en especial a Marcial y Gloria por su ayuda y asesoría en el trabajo experimental realizado*

## ÍNDICE

<b>LISTADO DE TABLAS</b>	IV
<b>LISTADO DE FIGURAS</b>	VI
<b>RESUMEN</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	2
<b>INTRODUCCIÓN</b>	3
<b>JUSTIFICACIÓN</b>	6
<b>OBJETIVOS</b>	7
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	7
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	7
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b>	8
1.1 Terpenos	8
1.1.1 Limoneno	9
1.1.2 Mirceno	11
1.2 Emulsiones	13
1.2.1 Definición y Características de las Emulsiones	13
1.2.2 Agentes de Tensión Superficial o surfactantes	14
1.3 Polimerización en Emulsión	18
1.3.1 Componentes de la polimerización en emulsión	18
1.3.2 Mecanismo de la polimerización en emulsión	21
1.4 Polimerización de terpenos	24
1.4.1 Polímeros derivados del limoneno	25
1.4.2 Polímeros derivados del mirceno	27

<b>CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>29</b>
2.1 Materiales y reactivos	29
2.2 Polimerización de mirceno y limoneno	29
2.3 Determinación de los Sólidos Totales y Conversión	32
2.4 Caracterización de los polímeros	32
2.4.1 Tamaño y distribución de partícula	33
2.4.2 Análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	33
2.4.3 Resonancia magnética nuclear de protón ( <sup>1</sup> H - RMN)	33
2.4.4 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	34
2.4.5 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	34
2.4.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)	34
<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>36</b>
3.1 Polimerización en emulsión de mirceno y limoneno	36
3.2 Tamaño y distribución del diámetro de partícula	42
3.3 Análisis de espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR)	43
3.3.1 Homopolímeros de mirceno	43
3.3.2 Homopolimerización del limoneno	45
3.3.3 Copolímeros de Mirceno-Limoneno	47
3.4 Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( <sup>1</sup> H-RMN)	48
3.4.1 Homopolimeros de mirceno	48
3.4.2 Copolímeros de Mirceno-Limoneno	51
3.5 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	52
3.6 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)	53

3.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)	56
<b>CONCLUSIONES</b>	60
<b>RECOMENDACIONES</b>	62
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	63

## LISTADO DE TABLAS

### CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

<b>Tabla 1.1</b>	Clasificación de los terpenos de acuerdo al número de unidades de isopreno.	8
<b>Tabla 1.2</b>	Fuentes naturales del R-(+)-limoneno.	10
<b>Tabla 1.3</b>	Algunas propiedades físicas del R-(+)-limoneno.	10
<b>Tabla 1.4</b>	Propiedades físicas del mirceno.	12
<b>Tabla 1.5</b>	Características de algunos surfactantes aniónicos.	17

### CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

<b>Tabla 2.1</b>	Formulaciones utilizadas en las reacciones de polimerización en emulsión del mirceno. Temperatura de reacción de 70°C y velocidad de agitación de 250 rpm.	30
<b>Tabla 2.2</b>	Formulaciones utilizadas en las reacciones del limoneno. Temperatura de reacción de 70°C y velocidad de agitación de 250 rpm.	31
<b>Tabla 2.3</b>	Formulaciones empleadas en las reacciones mirceno-limoneno. Temperatura de reacción de 70°C y velocidad de agitación de 250 rpm.	31

### **CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

<b>Tabla 3.1</b>	Diámetro promedio de las partículas del látex de los polimircenos.	43
<b>Tabla 3.2</b>	Pesos Moleculares, Índice de polidispersidad y porcentaje Gel de los polimircenos.	53
<b>Tabla 3.3</b>	Temperaturas de descomposición ( $DT_{m\acute{a}x}$ ) de los polimircenos y del copolímero MIR-LIM.	59

## LISTADO DE FIGURAS

### CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

<b>Figura 1.1</b>	Estructura química del isopreno.	8
<b>Figura 1.2</b>	Estructuras de los monoterpenos más comunes encontrados en la trementina.	9
<b>Figura 1.3</b>	(a) Limoneno y sus hidrógenos alílicos; (b) orbital $\pi$ del sistema alilo; (c) ejemplo del radical alílico limoneno.	11
<b>Figura 1.4</b>	Estructura química del Mirceno.	11
<b>Figura 1.5</b>	Reacción de oxígeno singulete a un doble enlace.	12
<b>Figura 1.6</b>	Emulsión (fase dispersa y fase continua).	13
<b>Figura 1.7</b>	Representación de la estructura de un compuesto anfífilo.	14
<b>Figura 1.8</b>	Proceso de formación de micelas.	16
<b>Figura 1.9</b>	Variación de la Tensión superficial con la Concentración de tensoactivo.	17
<b>Figura 1.10</b>	Descomposición térmica del persulfato de potasio.	18
<b>Figura 1.11</b>	Estructura química del dodecil sulfato de sodio (SDS).	19
<b>Figura 1.12</b>	Velocidad típica de polimerización como una función de la conversión de monómero. Los tres intervalos diferentes del proceso de polimerización se indican también en la gráfica.	21
<b>Figura 1.13</b>	Curva sistemática Conversión -Tiempo en la que se muestran las tres etapas de la polimerización en emulsión.	22

<b>Figura 1.14</b>	Polimerización en emulsión durante la etapa I.	22
<b>Figura 1.15</b>	Mecanismo propuesto de la polimerización radicalica del limoneno.	27
<b>Figura 1.16</b>	Unidades repetitivas en polimirceno.	28
<b>CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL</b>		
<b>Figura 2.1</b>	Sistema de polimerización empleado para las reacciones.	30
<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		
<b>Figura 3.1</b>	Efecto de la variación en la concentración de surfactante (arriba de CMC) sobre las curvas de conversión contra tiempo para las reacciones de Mirceno. [KPS]=1.91 g/l; t= 5 horas.	38
<b>Figura 3.2</b>	Efecto de la variación en la concentración de iniciador sobre las curvas de conversión contra tiempo para las reacciones de Mirceno a 2.5 veces la CMC y tiempo de reacción de 7 horas.	38
<b>Figura 3.3</b>	Efecto de la variación en la concentración de iniciador sobre las curvas de conversión contra tiempo para las reacciones de Mirceno a 3.0 veces la CMC y tiempo de reacción de 7 horas.	39
<b>Figura 3.4</b>	Efecto de la concentración de limoneno sobre las curvas de conversión contra tiempo para las reacciones de copolimerización de Mirceno y Limoneno. [KPS]= 3.82 g/l; 3.0 CMC; T= 70°C.	40
<b>Figura 3.5</b>	Mecanismo de transferencia degradativa de cadena en polimerización del limoneno	41
<b>Figura 3.6</b>	Proceso de obtención de muestra para la caracterización por FTIR para reacciones del limoneno	41

<b>Figura 3.7</b>	Distribución de tamaño de partícula en Intensidad para el látex del polimirceno a 3.0 CMC y [KPS] = 3.82 g/l.	43
<b>Figura 3.8</b>	Espectros FTIR del mirceno (MIR) y polimirceno (PMIR).	45
<b>Figura 3.9</b>	Espectros FTIR del limoneno y de los productos de las reacciones del limoneno con diferente tipo de iniciador; [Iniciador]=3.82 g/l; CMC=3.0 y t= 7 horas.	47
<b>Figura 3.10</b>	Espectros de FTIR del mirceno, limoneno y de los productos de las reacciones mirceno-limoneno	48
<b>Figura 3.11</b>	Espectro <sup>1</sup> H-RMN para el polimirceno	49
<b>Figura 3.12</b>	Entrecruzamiento oxidativo del polimirceno	50
<b>Figura 3.13</b>	Espectros de <sup>1</sup> H-RMN para el polimirceno y los productos obtenidos de las reacciones del mirceno-Limoneno.	51
<b>Figura 3.14</b>	Curvas del módulo de almacenamiento (a) y de la Tan Delta (b) contra temperatura, de los polimircenos y de los productos de las reacciones MIR/LIM.	55
<b>Figura 3.15</b>	Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) de los polimircenos y del copolímero MIR-LIM con relación 60:40	57

## RESUMEN

En el presente trabajo, se obtuvieron polímeros y copolímeros a partir de los monoterpenos de origen natural, mirceno (MIR) y limoneno (LIM), mediante polimerización en emulsión, usando persulfato de potasio (KPS) como iniciador y dodecil sulfato de sodio (SDS) como surfactante. Se estudió el efecto de la concentración de surfactante, iniciador y los tiempos de reacción sobre la conversión de mirceno a polimirceno, diámetro de partícula y peso molecular. La máxima conversión fue de 79.25 % a 7 horas de reacción. Se corroboró la formación de los polímeros mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), mientras que por resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H-RMN}$ ) se determinó la presencia de defectos 3,4 y 1,2 vinilo junto con las microestructuras 1,4 en las cadenas de polimirceno. Los polimircenos presentaron pesos moleculares bajos en el rango de 19,596 a 27,962 g/mol, temperaturas de transición vítrea de  $-45^\circ\text{C}$  y descomposición térmica alrededor de  $425^\circ\text{C}$ .

Aunque no se obtuvo la homopolimerización del Limoneno mediante el proceso de polimerización en emulsión, si se obtuvo el copolímero de mirceno-limoneno (PMIR-co-PLIM). La formación del copolímero se comprobó mediante FTIR,  $^1\text{H-RMN}$ , Análisis Mecánico Dinámico (DMA) y Análisis Termogravimétrico (TGA). Para el copolímero PMIR-co-PLIM se obtuvo una temperatura de transición vítrea, a partir de la curvas de  $\text{Tan } \delta$ , de  $-8^\circ\text{C}$ , que corresponde a una composición del copolímero de 67% de polimirceno y 33% de polilimoneno, indicando la mayor incorporación del mirceno en el copolímero en comparación con el limoneno.

## ABSTRACT

In this work, polymers and copolymers from natural monoterpenes, myrcene (MIR) and limonene (LIM), were obtained by emulsion polymerization using potassium persulfate (KPS) as initiator and sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactant. The effect of the surfactant concentration, initiator and reaction time on conversion to polymyrcene, particle diameter and molecular weight was studied. The maximum conversion was 79.25% at 7 hours of reaction. The formation of polymers was confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), whereas by proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ) the presence of defects at 3,4 and 1,2 vinyl were determined with the microstructures 1,4 polymyrcene chains. The polymyrcene had low molecular weights in the range of 19,596 to 27,962 g/mol, glass transition temperatures of  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  and thermal decomposition around  $425\text{ }^\circ\text{C}$ .

Although homopolymerization of Limonene was not obtained by the emulsion polymerization process, the copolymer myrcene-limonene (PMIR-co-PLIM) was obtained. The copolymer formation was confirmed by FTIR,  $^1\text{H-NMR}$ , Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and thermogravimetric analysis (TGA). For the copolymer PMIR-co-PLIM one glass transition temperature was obtained from the curves of  $\text{Tan } \delta$ , at  $-8\text{ }^\circ\text{C}$ , corresponding to a copolymer composition of 67% polymyrcene and 33% of polylimonene, indicating myrcene greater incorporation in the copolymer compared to limonene.

## INTRODUCCIÓN

Los recursos renovables, definidos como aquellos recursos naturales que pueden reponerse con el paso del tiempo, ya sea a través de la reproducción biológica o mediante otros procesos naturales recurrentes, constituyen una fuente muy rica y variada de moléculas y macromoléculas producidas sin cesar por los seres vivos a través de sus procesos biológicos tales como respiración, fotosíntesis, metabolismo, etc. Su aprovechamiento por parte de la humanidad, desde sus inicios, ha estado siempre relacionado a su supervivencia, ya sea como fuente de alimentos, remedios para enfermedades, ropa, vivienda, energía, etc. [1-4].

En el contexto específico de los materiales, el hombre a lo largo de la historia ha utilizado los recursos renovables para extraer materias primas, y mediante procesos de transformación, ha obtenido productos tecnológicos que le permiten vivir mejor y con mayor comodidad, mejorando así sus condiciones de vida. Por ejemplo, el algodón, compuesto de moléculas de celulosa que es un polisacárido de alto peso molecular, puede ser utilizado directamente en la producción de hilos y telas. La celulosa del algodón o de otras fuentes (como la madera, residuos agrícolas, etc.) a través de procesos de transformación química, puede dar lugar a productos tales como celofán, acetato de celulosa, éster de celulosa, nitrato de celulosa, etc., que tienen diferentes aplicaciones industriales [5-10].

A principios del siglo XX, el uso de los productos renovables, como fuentes de materiales, se vio reducida con la ascensión meteórica del carbón y la química del petróleo como fuente de materias primas, lo que dio origen a una variedad de macromoléculas (polímeros) derivados de monómeros disponibles a través de rutas sintéticas. Aunque el uso de los polímeros sintéticos hoy en día es extenso y en una gran diversidad de aplicaciones, la disminución de los recursos fósiles, el encarecimiento de sus precios y el aumento de las regulaciones medioambientales, está generando una creciente búsqueda de fuentes alternativas de productos químicos, con la urgente necesidad de aprovechamiento de fuentes más ecológicas y renovables [6,7]. Esto ha resultado en un aumento en los últimos años en el

estudio de los productos naturales, una de las principales fuentes de recursos renovables.

De entre las moléculas presentes en la naturaleza, los terpenos por su abundancia y deseables propiedades tales como biodegradabilidad, lipofilidad, bioactividad, formación de cristales líquidos, etc., han sido de gran interés en la producción de polímeros, ya sea como entidades funcionales o como el constituyente principal. La estructura química de los terpenos presenta dobles enlaces,  $-C=C-$ , lo cual los hace en teoría muy susceptibles a la polimerización en cadena debido a que el par electrónico que poseen puede ser fácilmente atacado por especies iónicas o por un radical libre [11]. Sin embargo, es muy difícil polimerizar terpenos mediante polimerización radicalica, debido al impedimento estérico y a la baja energía de estabilización entre el monómero y el radical en estado de transición [12]. Existen algunos reportes sobre la polimerización radicalica de terpenos. Cawse *et al* prepararon polímeros de Mirceno usando la polimerización iniciada por peróxido de hidrógeno en n-butanol a 100°C [13]. En otro estudio, Singh *et al* obtuvieron polímeros de Limoneno empleando peróxido de benzoilo como iniciador en xileno a 85 °C bajo una atmósfera inerte de nitrógeno [14]. La polimerización en emulsión es la técnica de polimerización por radicales libres que ofrece mayores ventajas, en comparación con los procesos de polimerización en masa, solución o suspensión tales como fácil dispersión de calor, baja viscosidad y el polímero obtenido puede ser directamente utilizado como látex. Además, el confinamiento del monómero en las micelas podría resultar en valores más altos de conversión y pesos moleculares [15,16]. Existen pocos trabajos sobre polimerización en emulsión de terpenos. Johanson *et al* [17] obtuvieron homopolímeros de mirceno con bajas propiedades mecánicas, pero los terpolímeros de mirceno, butadieno y estireno presentaron buenas propiedades a tensión. Marvel *et al* [18] obtuvieron polimirceno, con arreglo predominante 1,4 de la unidad dieno en la cadena polimérica y pesos moleculares relativamente bajos. En dichas investigaciones no se caracterizó el polímero obtenido así como tampoco se optimizaron las condiciones experimentales para lograr las mejores propiedades. Para el caso del limoneno, otro monómero objeto

de estudio, no existen trabajos sobre polimerización en emulsión reportados en la literatura. De igual manera ningún trabajo sobre la copolimerización en emulsión del mirceno y limoneno ha sido reportado. Debido a lo anterior, en este trabajo se estudió la polimerización de dichos terpenos evaluando el efecto de la concentración de surfactante, iniciador y tiempo de reacción sobre la conversión monómero a polímero. Los productos obtenidos se caracterizaron por Tamaño de partícula, FTIR, <sup>1</sup>H-RMN, GPC, DMA y TGA.

La organización de la tesis es la siguiente:

En el capítulo 1 se hace una descripción general de los terpenos, sus características, clasificación, fuentes de obtención y usos, así como de los monoterpenos utilizados en este trabajo, el limoneno y mirceno. Las descripciones generales de las emulsiones y el proceso de la polimerización en emulsión también son explicados en este apartado. Por último, se describen los trabajos realizados sobre las polimerizaciones del limoneno y mirceno. En el capítulo 2 se indica la metodología para la obtención de los polímeros de mirceno y los copolímeros de mirceno-limoneno, así como las técnicas de caracterización fisicoquímica y sus condiciones ensayadas para dichos materiales. En el capítulo 3 se explica y se discuten los resultados de la polimerización del mirceno, el efecto de las variables concentración de surfactante (por encima de la CMC), concentración de iniciador y tiempo sobre la conversión. Asimismo, se discuten los resultados de la caracterización para estos polímeros. También, se discuten los resultados para las reacciones del limoneno y de los copolímeros de mirceno-limoneno. Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones del trabajo de investigación.

## JUSTIFICACIÓN

La disminución del petróleo, sus oscilaciones impredecibles de precios y el aumento de las regulaciones medioambientales, actúan de forma sinérgica para promover el desarrollo de nuevos materiales y productos más compatibles con el medioambiente e independientes de los combustibles fósiles. Es por ello que la presente investigación se realiza con la finalidad de aportar polímeros y copolímeros provenientes de fuentes renovables, específicamente del tipo terpeno, sintetizados a partir de la técnica de polimerización en emulsión. Dicha técnica presenta grandes ventajas con respecto a otros procesos de polimerización tales como baja viscosidad de la dispersión, buena transferencia de calor, alta velocidad de polimerización, obtención de altos pesos moleculares y aplicación directa del látex. La selección de los monómeros renovables limoneno y mirceno para este trabajo se debe a su abundancia en la naturaleza ya que se encuentran en la mayoría de los aceites esenciales de las plantas (cascara de los cítricos, hojas de coníferas, murcia, laurel, mango, etc.) y a la estructura química que presentan las cuales contienen dobles enlaces lo que los hacen susceptibles en la preparación de polímeros y/o funcionalización mediante la polimerización radicalica.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Obtener polímeros y/o copolímeros del limoneno y mirceno, con altos rendimientos y pesos moleculares, mediante polimerización en emulsión.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Obtener polímeros y/o copolímeros a partir de los monómeros renovables limoneno y mirceno.
- Estudiar el efecto de la concentración de surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS), concentración de iniciador persulfato de potasio (KPS) y tiempos de reacción sobre la conversión de monómero a polímero utilizando análisis gravimétrico.
- Caracterizar los polímeros y/o copolímeros mediante Tamaño y distribución de Partícula, análisis infrarrojo (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H}$ -RMN), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Análisis Mecánico Dinámico (DMA) y Análisis termogravimétrico (TGA)

# CAPÍTULO I

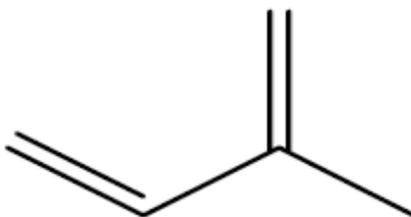
## ANTECEDENTES

### 1.1 Terpenos

Los terpenos son un grupo de compuestos principalmente cíclicos que sintetizan las plantas, en particular los árboles de coníferas como el pino. Sin embargo, también son sintetizados por insectos, microorganismos marinos y hongos. Son moléculas olorosas, por lo tanto, generalmente se encuentran en los aceites esenciales y oleorresinas de plantas. Se constituyen por unidades de isopreno (n) (2-metil-1,3 butadieno), ver figura 1.1, en una orientación cabeza-cola y pueden clasificarse de acuerdo al número de dichas unidades, ver tabla 1.1 [19].

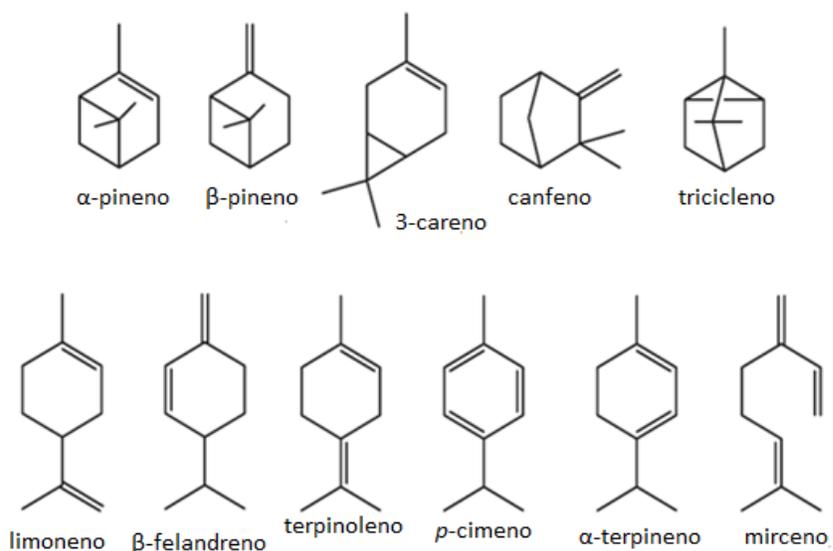
**Tabla 1.1** Clasificación de los terpenos de acuerdo al número de unidades de isopreno <sup>19</sup>.

Clasificación	Unidades de isopreno
Hemiterpenos	1
Monoterpenos	2
Sesquiterpenos	3
Diterpenos	4
Sesterpenos	5
Triterpenos	6
Tetraterpenos	7
Politerpenos	8



**Figura 1.1** Estructura química del isopreno <sup>19</sup>.

La figura 1.2 muestra las estructuras de los terpenos más comunes encontrados en la trementina, la fracción volátil de la resina del pino, la cual es la fuente más representativa y viable de dichos compuestos. Su cantidad de producción anual en el mundo es alrededor de 350,000 toneladas [20].



**Figura 1.2** Estructuras de los monoterpenos más comunes encontrados en la trementina <sup>21</sup>.

Muchos terpenos se han utilizado como componentes de plaguicidas agrícolas naturales, como disolvente verde [21], y en sabores y fragancias [22].

### 1.1.1 Limoneno

El limoneno ( $C_{10}H_{16}$ ), ver figura 1.3, es un monoterpeno cíclico quiral. El R-(+)-limoneno, el cual tiene un olor parecido a limón o naranja, se encuentra en abundancia en la mayoría de los aceites esenciales de las frutas cítricas, ver tabla 1.2. Por otro lado el S-(-)-limoneno es el componente principal del aceite del abeto blanco (*Abies alba*), cuyo olor recuerda a la trementina [23]. En la tabla 1.3 se presentan algunas propiedades físicas del R-(+) limoneno, el cual fue el empleado en el presente trabajo. En esta tesis el compuesto a R-(+)-limoneno se referirá como "limoneno".

**Tabla 1.2 Fuentes naturales del R-(+)-limoneno** <sup>23</sup>.

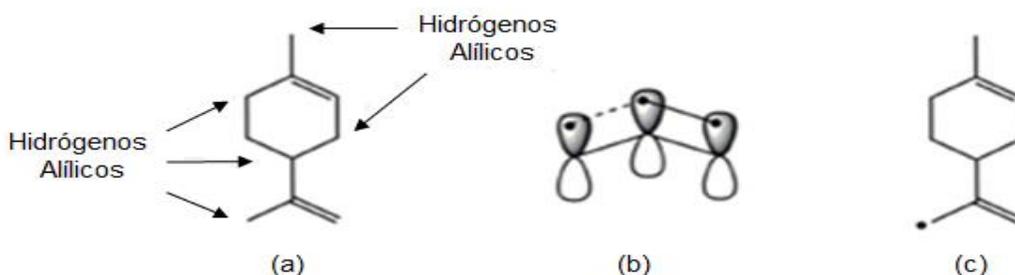
Aceite esencial	% de R-(+)-limoneno
Limón	60-80
Naranja dulce	88-97
Naranja agria	75-86
Mandarina	80-94
Toronja	86-95
Bergamota	26
Lima	50-64

**Tabla 1.3 Algunas propiedades físicas del R-(+)-limoneno** <sup>24</sup>.

Propiedad	Valores
Constante dieléctrica	2.37
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0.84
Punto de ebullición, °C	178
Viscosidad, cP	0.9
Presión de vapor , kPa a 20°C	0.19
Solubilidad en agua a 25°C , mg/L	13

Hasta ahora, el limoneno ha sido ampliamente utilizado en diferentes aplicaciones. Más comúnmente, se ha añadido a los cosméticos, medicinas y alimentos debido a su olor naranja [21]. También se ha utilizado como un disolvente verde para fines de limpieza [22].

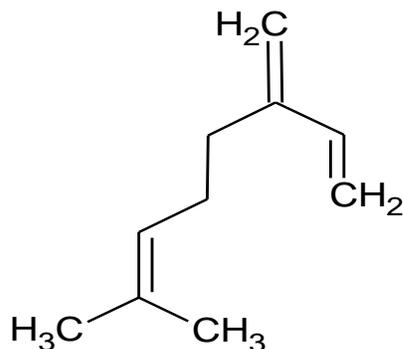
El limoneno posee dos dobles enlaces no conjugados: un doble enlace endocíclico y un doble enlace exocíclico, los cuales proporcionan el potencial para la polimerización (ver figura 1.3). Sin embargo, debido a la energía de deformación del anillo y los impedimentos estéricos, el doble enlace endocíclico del limoneno muestra una reactividad mucho más baja que el grupo vinilo exocíclico durante la polimerización [26-28].



**Figura 1.3** (a) Limoneno y sus hidrógenos alílicos; (b) orbital  $\pi$  del sistema alilo; (c) ejemplo del radical alílico limoneno <sup>25</sup>.

### 1.1.2 Mirceno

El mirceno ( $C_{10}H_{16}$ ), ver figura 1.4, es un monoterpreno, encontrado en el aceite esencial de varias plantas, como la murcia, el tomillo silvestre, el laurel, el mango y la *pistacia lentiscus*; y representa el 71% del aceite de estas plantas [29,30]. En la tabla 1.4 se muestran las propiedades físicas de este compuesto.



**Figura 1.4** Estructura química del Mirceno <sup>30</sup>.

El mirceno es sintetizado naturalmente por las plantas mediante la ruta del mevalonato [31], y de forma sintética, por el mecanismo de dimerización por coordinación del isopreno en la presencia de metales alcalinos y dialquilamina [32]. El método más importante de obtención industrial del mirceno es mediante la isomerización térmica en fase de vapor del  $\beta$ -pineno, método por el cual se obtiene un rendimiento de 70% [33]. Se produce para la industria de la perfumería y la alimentación en varios países, principalmente Estados Unidos; con una producción

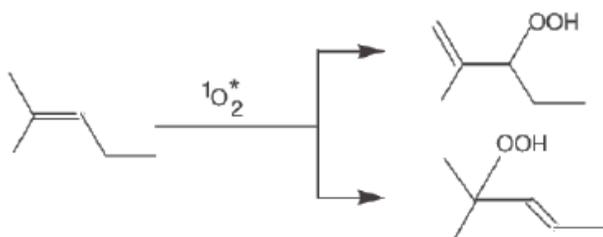
de 5 millones de Kg al año de acuerdo con la Environmental Protección Agency (EPA) [30].

**Tabla 1.4** Propiedades físicas del mirceno <sup>30</sup>.

Propiedades	Descripción <sup>[a]</sup>
Apariencia	Líquido transparente incoloro
Punto de ebullición a 1013 hPa [°C]	167
Índice Refractivo a 25°C	1.4660-1.4710
Gravedad específica a 25°C [gcm <sup>-3</sup> ]	0.7847
Olor	Anís , melocotón , uva , afrutado , herbáceo , dulce , césped ,vegetal , leñoso

[a] Ensayo de mirceno con 99,5 a 100% de pureza.

El mirceno se degrada por acción de la luz solar y el oxígeno presente en el ambiente, principalmente a través de la producción de un oxígeno singulete (ver figura 1.5) hacia el doble enlace aislado [34]. Por lo tanto, se debe conservar en lugares cerrados y en refrigeración.



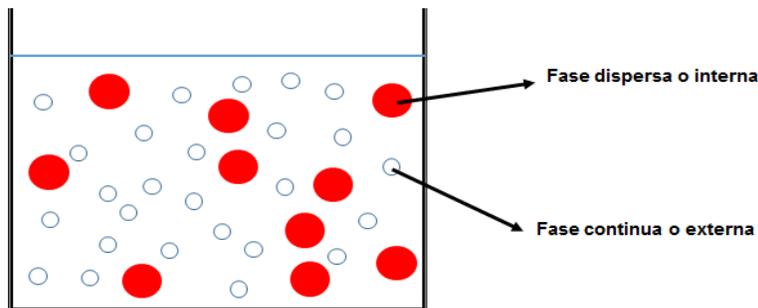
**Figura 1.5** Reacción de oxígeno singulete a un doble enlace <sup>34</sup>.

Debido al que mirceno es un dieno conjugado puede experimentar polimerizaciones por radicales libres, aniónicas, catiónicas y térmicamente iniciadas.

## 1.2 Emulsiones

### 1.2.1 Definición y Características de las Emulsiones

Una emulsión es un sistema, termodinámicamente inestable, de dos o más fases líquidas inmiscibles o parcialmente inmiscibles, dispersas una en otra, en forma de pequeñas gotas. La fase constituida por pequeñas gotitas se denomina fase “interna” o “dispersa”, y la matriz en la que están disueltas se denomina fase “externa” o “continua” [35-37], ver figura 1.6.



**Figura 1.6** Emulsión (fase dispersa y fase continua) <sup>36</sup>.

Los diámetros de las gotas líquidas que se encuentran dispersas están dentro del rango coloidal ( $1\text{nm}$  a  $1\mu\text{m}$ ), clasificando a aquellas emulsiones con gotas de tamaños menores a  $100\text{nm}$  como microemulsiones. La apariencia visual de las emulsiones refleja la influencia del tamaño de gota con la difracción de la luz. Las emulsiones suelen ser opacas, pero a medida que va disminuyendo el tamaño de la gota en la emulsión (por ejemplo en microemulsiones), estas se van volviendo transparentes [38].

En la mayoría de las emulsiones, una de las fases es acuosa y la otra es aceitosa u oleosa. Si la fase dispersa es la fase aceitosa, la emulsión se denomina emulsión de aceite en agua (oil in water, O/W). Si en cambio la fase acuosa es la fase dispersa, se denomina emulsión de agua en aceite (water in oil, W/O) [35].

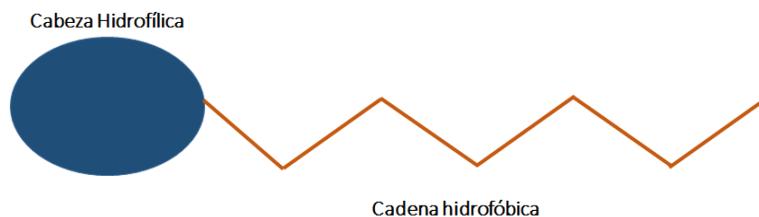
El tipo de emulsión formado cuando se homogenizan un par de líquidos inmiscibles no necesariamente depende del volumen de los dos líquidos. Es decir, el volumen de la fase dispersa puede ser mucho mayor que el volumen de la fase continua.

Se tiene que tener muy presente que la emulsión puede tener propiedades totalmente diferentes dependiendo de cuál sea su fase dispersa y cual sea su fase continua [38].

### 1.2.2. Agentes de Tensión Superficial o surfactantes

Como se indicó anteriormente, las emulsiones están compuestas por dos líquidos inmiscibles: un líquido acuoso y el otro aceitoso. Sin embargo, si una emulsión es preparada homogenizando dos líquidos puros, la separación de fases ocurrirá rápidamente, específicamente si la concentración de la fase dispersa es alta. Para que estos líquidos no se separen rápidamente, la emulsión debe presentar un tercer componente, un agente emulsificante conocido como Surfactante, Agente de Tensión Superficial o tensoactivo. El cual actúa en la interface agua/aceite disminuyendo la tensión interfacial formándose una capa de emulsificante alrededor de la fase dispersa previniendo el colapso o desestabilización del sistema [38,39]. La estabilidad de una emulsión puede variar desde unos días hasta años, según los requerimientos para su utilización.

Los surfactantes son compuestos anfífilos, es decir, sustancias que tienen una doble afinidad, que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar-apolar. Por tanto la molécula consta de un grupo polar como alcoholes, ácidos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, aminas, amidas, etcétera, y un grupo poco polar que generalmente es una cadena alquílica o bencilalquílica. La parte polar es afín con disolventes polares como el agua, por ello también es denominada parte hidrofílica. Por otro lado, la parte apolar se denomina también hidrofóbica o lipofílica. La estructura del tensoactivo se representa en la figura 1.7.



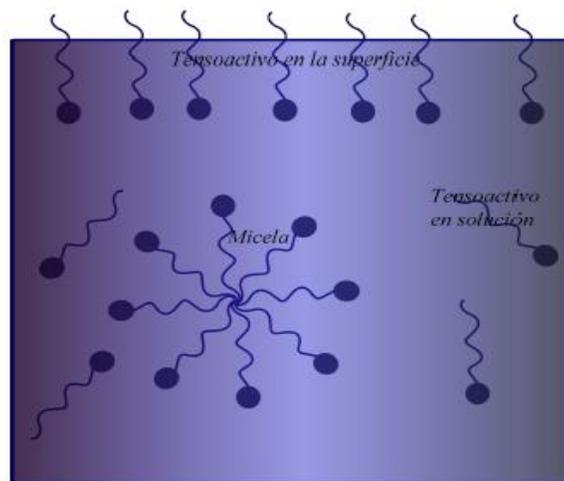
**Figura 1.7** Representación de la estructura de un compuesto anfífilo <sup>38</sup>.

La mayoría de los compuestos anfífilos tienden a formar aglomerados en el medio, o a concentrarse en las interfases, y cambian las propiedades de las interfases. Por esta razón se les conoce como agentes de actividad superficial o tensoactivos (se debe tener presente que no todos los compuestos anfífilos son tensoactivos). Para que una molécula anfífila se le considere un tensoactivo, no debe ser demasiado polar ni demasiado apolar. La cadena hidrófoba del tensoactivo debe tener mínimo 8 carbonos si el grupo polar es débil, aumentando el número de carbonos a medida que aumenta la polaridad del grupo hidrófilo [39].

Existen muchas moléculas que presentan estas propiedades tensoactivas, por tanto resulta natural querer clasificarlas. De entre las muchas formas de clasificar estas sustancias, la más usual es aquella que las divide de acuerdo a la naturaleza del grupo hidrofílico o más exactamente según la forma como se disocian en el agua:

- **Aniónicos.** Estos surfactantes son los mayormente utilizados a nivel industrial y los más producidos, ocupando un 55% del mercado mundial. Los más importantes son los carboxilatos (jabones), los sulfonatos o los sulfatos de metales alcalinos y otros cationes monovalentes.
- **No iónicos.** Con aproximadamente el 40% de la producción, ocupan el segundo lugar. Su grupo hidrofílico es del tipo alcohol, fenol, éter o amida y no se ionizan en el agua. Sin embargo, la presencia de una cadena poliéter de tipo poli óxido de etileno le confiere a la molécula cierta hidrofiliidad. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquil o alquilbenceno.
- **Catiónicos.** Son menos utilizados debido a su elevado costo. En general son compuestos de tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. Tienen propiedades bactericidas importantes y una facilidad de adsorción sobre los sustratos biológicos o inertes cargados negativamente.
- **Anfotéricos.** Poseen a la vez carga positiva y carga negativa, como los aminoácidos, betaínas o fosfolípidos. Debido a su alto costo, son utilizados en aplicaciones particulares.

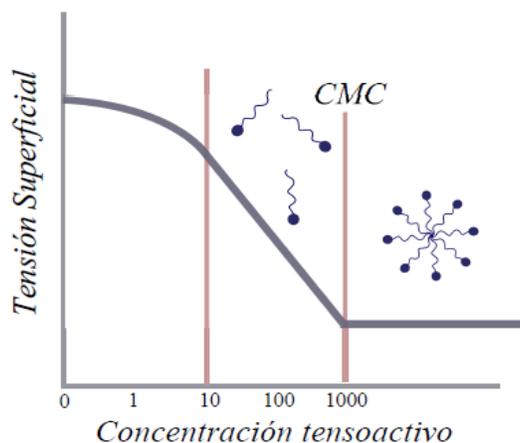
En solución, los tensoactivos tienden a ubicarse en las interfases del sistema, quedando muy pocos en solución, de tal modo que la concentración de saturación es baja. Si se sigue aumentando la concentración de tensoactivo, estos no precipitan, sino que se asocian entre ellos formando unas estructuras llamadas micelas (Figura 1.8). Estas estructuras se forman debido a que la parte hidrofóbica de la cadena prefiere asociarse con otras partes hidrofóbicas, que permanecer en solución. La concentración a la cual ocurre este fenómeno (inicio de formación de micelas) es conocida como Concentración Micelar Crítica (CMC).



**Figura 1.8** Proceso de formación de micelas <sup>38</sup>.

La CMC corresponde a una zona de transición y no posee un valor exacto, sino un cierto rango de concentración, que puede ser relativamente amplio si el tensoactivo es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí. No obstante, los valores de la CMC recogidos en la literatura se refieren a la zona de aparición de las primeras micelas. La forma de hallar experimentalmente la CMC se asocia al cambio de tensión superficial que sufre el líquido al ir aumentando la concentración de tensoactivo. A medida que se va concentrando la solución con el tensoactivo, éste se va a la superficie y disminuye la tensión superficial de la solución. Sin embargo, cuando el seno y la superficie de la solución se saturan de tensoactivo, éste comienza a formar micelas y por tanto la solución mantendrá constante su

tensión superficial sin importar el exceso de tensoactivo que se siga agregando (figura 1.9). En la tabla 1.5, se muestran los valores de concentración micelar crítica para algunos surfactantes aniónicos [40].



**Figura 1.9** Variación de la Tensión superficial con la Concentración de tensoactivo <sup>38</sup>.

**Tabla 1.5** Características de algunos surfactantes aniónicos <sup>40</sup>.

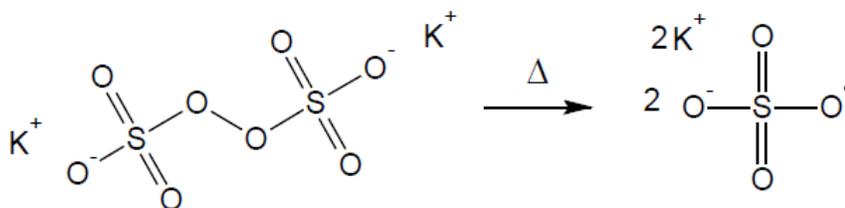
Surfactante	Fórmula	Masa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	CMC (mol/dm <sup>3</sup> )
Dodecanoato de sodio (laurato)	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> Na	222.3	20-70	2.5 x 10 <sup>-2</sup>
Hexadecanoato de sodio (palmitato)	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> Na	278.4	50-70	1.7 x 10 <sup>-3</sup>
Octadecanoato de sodio (estearato)	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> Na	306.4	50-60	4.4 x 10 <sup>-4</sup>
Dodecil sulfato de sodio	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	288.4	25-60	9.0 x 10 <sup>-3</sup>
Tetradecil sulfato de sodio	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> SO <sub>4</sub> Na	316.4	40-60	2.4 x 10 <sup>-3</sup>
Dodecil sulfonato de sodio	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>3</sub> Na	272.4	35-80	1.1 x 10 <sup>-2</sup>

### 1.3 Polimerización en Emulsión.

La polimerización en emulsión es, por lo general, una polimerización por radicales libres del monómero disperso en las micelas de una emulsión y requiere al menos la presencia de cuatro componentes principales para que ocurra: iniciador, monómero o mezcla de monómeros, surfactante y una fase continua, que es el agua. El producto de una polimerización en emulsión es conocido como látex y es una dispersión coloidal de pequeñas partículas (nanométricas) de polímero en agua. Los productos se utilizan, por ejemplo, como adhesivos, pinturas de látex, aglutinantes y recubrimientos [41,42].

#### 1.3.1 Componentes de la polimerización en emulsión

**Iniciadores.** Existen iniciadores térmicos, foto y redox en función del proceso por el que se descomponen. Los iniciadores térmicos e iniciadores redox son los iniciadores utilizados en la polimerización en emulsión. Los iniciadores térmicos se pueden dividir en subgrupos; soluble en agua y soluble en aceite. Un iniciador común usado en la polimerización en emulsión es persulfato de potasio, que es un iniciador térmico. El persulfato de potasio (KPS) es un iniciador soluble en agua y es una sal de ácido persulfúrico. Dos radicales aniónicos de sulfato se forman por descomposición térmica del iniciador, ver figura 1.10. En la fase acuosa, los iniciadores solubles en agua forman radicales oligoméricos por la reacción con monómero por el anión radical sulfato. El oligoradical puede entonces ser capturado o adsorbido por micelas o partículas. Otros persulfatos comunes son sales de sodio y de amonio. Los iniciadores de persulfato se utilizan generalmente a 50-90 °C [41-44].

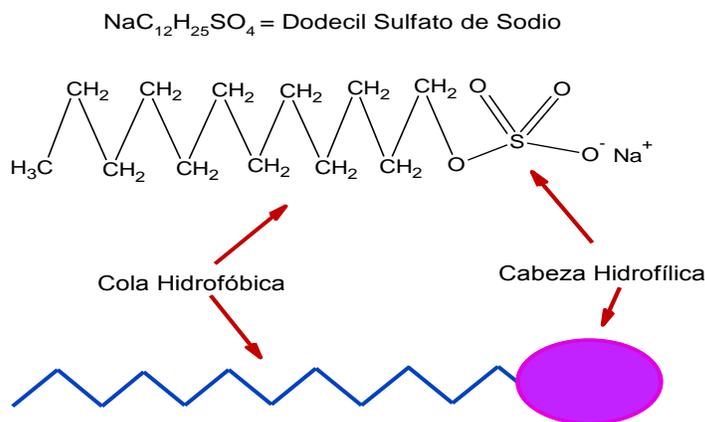


**Figura 1.10** Descomposición térmica del persulfato de potasio <sup>41, 43</sup>.

**Surfactantes.** Los surfactantes o tensioactivos estabilizan las partículas de látex formadas y las gotitas de monómero a través de la estabilización electrostática. También pueden estabilizar las partículas en crecimiento durante la polimerización y actuar como un agente de transferencia de cadena [43, 45 ,46].

Normalmente, 1-6% en peso de tensioactivos se usan en polimerizaciones en emulsión basados en la cantidad total de monómero. Sin embargo, tiene que haber suficiente cantidad de agente tensioactivo para que las micelas se formen y por lo tanto la concentración micelar crítica tiene que ser superada. Hay cuatro clases de tensioactivos: aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros (de ion híbrido). Los tensioactivos aniónicos son los más comúnmente usados en la polimerización en emulsión. Estos incluyen jabones de ácidos grasos (estearato de potasio o de sodio, laurato, palmitato), sulfatos y sulfonatos (lauril sulfato de sodio y dodecibenceno sulfonato de sodio) [42, 43,45].

En la figura 1.11 se muestra la estructura química del dodecil sulfato de sodio o lauril sulfato de sodio (SDS) surfactante empleado en las reacciones del presente trabajo.



**Figura 1.11** Estructura química del dodecil sulfato de sodio (SDS)<sup>41</sup>.

**Monómeros.** La polimerización en emulsión requiere de monómeros polimerizables por radicales libres los cuales forman la estructura del polímero. Los principales monómeros utilizados en la polimerización en emulsión incluyen butadieno, estireno, acrilonitrilo, monómeros de ésteres de acrilato y metacrilato, acetato de

vinilo, ácido acrílico y ácido metacrílico, y cloruro de vinilo. Todos estos monómeros tienen una estructura diferente y, propiedades químicas y físicas que puede ser una influencia considerable sobre el curso de la polimerización en emulsión. La primera clasificación del proceso de polimerización en emulsión se realiza con respecto a la naturaleza de los monómeros estudiados hasta ese momento. Esta clasificación se basa en los datos para las diferentes solubilidades de los monómeros en agua y para las diferentes velocidades iniciales de polimerización causadas por dichas solubilidades. Según esta clasificación, los monómeros se dividen en tres grupos. El primer grupo incluye monómeros que tienen buena solubilidad en agua tales como acrilonitrilo (solubilidad en agua 8%). El segundo grupo incluye monómeros que tienen 1-3% de solubilidad en agua (metacrilato de metilo y otros acrilatos). El tercer grupo incluye monómeros prácticamente insolubles en agua (butadieno, isopreno, estireno, cloruro de vinilo, etc.) [47].

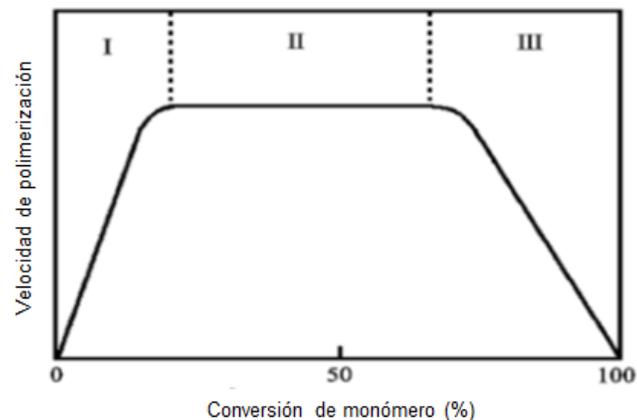
**Medio de dispersión.** En las polimerizaciones en emulsión, el medio de dispersión, para las gotitas de monómero y partículas de polímero, generalmente es agua, así como líquidos distintos del agua. El agua es barata, inerte y amigable con el medio ambiente. Proporciona una excelente transferencia de calor y baja viscosidad. También actúa como el medio de transferencia de monómero de las gotitas a las partículas, el locus de la descomposición del iniciador y la formación de oligómero, el medio de intercambio dinámico de emulsionante entre las fases, y el disolvente para el emulsionante, iniciador, y otros ingredientes.

**Otros ingredientes.** Las formulaciones de la polimerización en emulsión pueden incluir una amplia variedad de ingredientes: agentes de transferencia de cadena se añaden a una formulación de látex para ayudar a regular la masa molar del polímero del látex. Los mercaptanos son el tipo más común de agentes de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de superficie activa, "transurfs", también se utilizan en la polimerización en emulsión. *Buffers*: a menudo se añaden a una formulación de látex para regular el pH del sistema de polimerización. Generalmente, para este propósito, el bicarbonato de sodio es el elegido. Además, ayudas para coalescencia, plastificantes, agentes espesantes, agentes

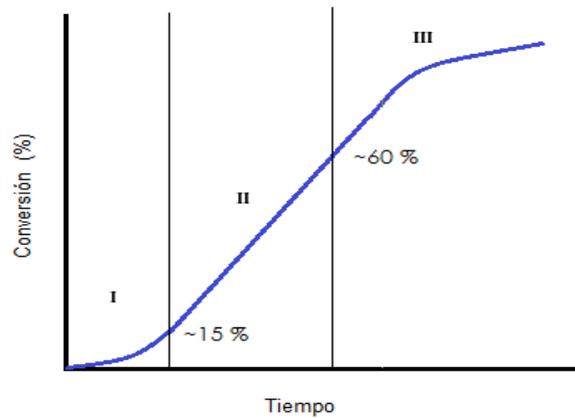
antimicrobianos, antioxidantes, absorbentes de UV, pigmentos, cargas, y otros aditivos puede tener lugar en una receta de polimerización en emulsión.

### 1.3.2 Mecanismo de la polimerización en emulsión

En el sistema reaccionante se encuentran los siguientes componentes: (a) la fase acuosa, que tiene disueltos: el iniciador, el surfactante, y una pequeña concentración de monómero que llega a disolverse en el agua; (b) las gotas de monómero, que están rodeadas por una capa de moléculas de surfactante que las estabiliza; (c) el surfactante, agrupado en micelas, en cuyo interior también se introduce algo de monómero. La concentración de surfactante ha de ser superior a la concentración micelar crítica, para que dichas micelas se formen. En un medio reaccionante así compuesto, la polimerización transcurre a través de una serie de tres etapas o estadios (I, II y III), como se observa en las figuras 1.12 y 1.13, cuya descripción es la siguiente.

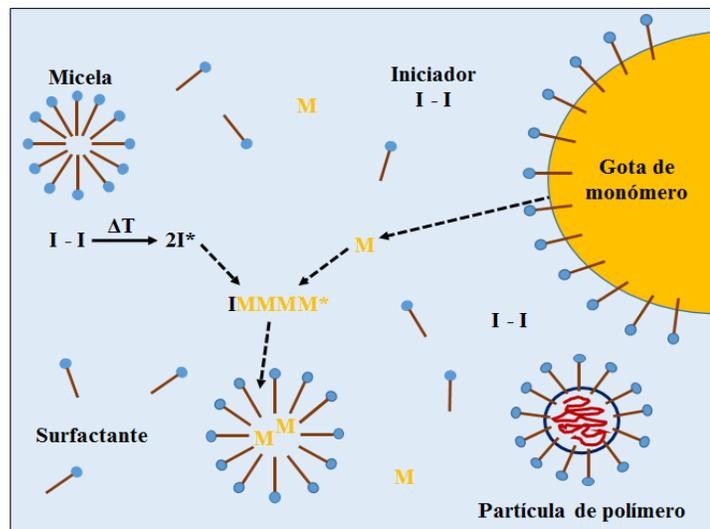


**Figura 1.12** Velocidad típica de polimerización como una función de la conversión de monómero. Los tres intervalos diferentes del proceso de polimerización se indican también en la gráfica <sup>48</sup>.



**Figura 1.13** Curva sistemática Conversión -Tiempo en la que se muestran las tres etapas de la polimerización en emulsión <sup>48</sup>.

En la fase acuosa se generan los radicales de iniciador ( $I^*$ ) y éstos inician la polimerización atacando a las moléculas de monómero ( $M$ ) dispersas en dicha fase. Antes de que los radicales de monómero así formados ( $IM^*$ ) puedan crecer (y hacerse insolubles en agua), son captados por las micelas y por las gotas de monómero. La velocidad de captación es proporcional a la superficie de cada una de ellas, por lo que prácticamente todos los radicales  $IM^*$  van a parar a las micelas, ya que el tamaño individual de éstas es muy inferior al de las gotas y su superficie específica mucho mayor (véase la figura 1.14). En el interior de las micelas es donde tiene lugar la propagación.



**Figura 1.14** Polimerización en emulsión durante la etapa I <sup>49</sup>.

A partir del momento en que una micela ha capturado un radical  $IM^*$  y se inicia la propagación, se tienen cadenas de polímero en la micela, por lo que se denominan partículas y debido a que estas partículas albergan monómero también se les denomina partículas hinchadas en monómero.

A medida que la polimerización progresa, el monómero contenido en las partículas se va agotando, por lo que nuevas cantidades de monómero procedentes de la capa acuosa se incorporan (por difusión) al interior de las partículas para suplir la carencia de éste. Debido a que ahora la concentración de monómero en el medio dispersante está por debajo de la concentración de saturación, ocurre un proceso difusivo donde el monómero localizado en las gotas viaja al seno del medio dispersante para intentar saturarlo de nuevo.

Las partículas de látex van creciendo de tamaño a medida que progresa la polimerización y absorben nuevo monómero. Para mantenerse estabilizadas, estas partículas necesitan cada vez un mayor número de moléculas de surfactante con las que recubrir su tamaño creciente. Estas moléculas de surfactante las obtienen a expensas de las micelas en las que aún no se ha iniciado la polimerización. Así, hasta que la concentración de surfactante libre cae por debajo de la concentración micelar crítica, momento en el que las micelas inactivas desaparecen. A partir de este momento ya no se forman más partículas de látex. Es el final de la denominada etapa I de la polimerización y el paso a la etapa II. Esto suele ocurrir cuando la conversión alcanza el 2-15%. La etapa I es la de nucleación de las partículas de látex y durante este intervalo la velocidad de polimerización se incrementa debido a la generación de partículas. Al final de ella desaparece el surfactante micelar del medio de reacción y, en consecuencia, la tensión superficial sufre un aumento.

En la etapa II las partículas de látex continúan creciendo de tamaño a expensas del monómero que reponen las gotas. Como el número de partículas ya no varía, y la concentración de monómero en el interior de dichas partículas es aproximadamente invariable (la de saturación), durante esta etapa la velocidad de polimerización permanece constante. Las gotas de monómero se consumen al llegar a

conversiones del 50-80%. Termina entonces la etapa II de la polimerización y comienza la etapa III.

En la etapa III la polimerización progresa haciendo uso del monómero que hincha las partículas de látex. Esta es ya la única reserva de monómero disponible. A medida que se va consumiendo, la velocidad de polimerización va gradualmente disminuyendo. En la polimerización en emulsión se alcanzan conversiones próximas al 100%. Al finalizar la polimerización se obtienen partículas comprendidas entre 50 y 200 nm, mayores que las micelas originales (8nm) y mucho menores que los de las gotas iniciales de monómero (5000 nm) [49].

#### **1.4 Polimerización de terpenos**

Desde mediados del siglo pasado, se han hecho intentos que involucran a los terpenos en la preparación de polímeros, ya sea como componente principal del polímero o como una entidad funcional. Esto se debe al hecho de que (1) la estructura química de muchos terpenos contienen fracciones como dobles enlaces (enlaces conjugados), grupos hidroxilo o carboxilo, que pueden ser utilizados en la preparación y/o funcionalización de polímero; (2) la abundancia de terpenos naturales y su origen de fuentes renovables para hacer polímeros (funcionales) que cumplan con la necesidad de un desarrollo sostenible y reduzcan la dependencia del petróleo; (3) las entidades de terpeno poseen ciertas propiedades deseables, tales como la biodegradabilidad, lipofilidad, bioactividad, etc, haciendo que los polímeros sean útiles para muchas aplicaciones, tales como para materiales biotecnológicos y ópticos [11].

Hoy en día el proceso más importante para la producción de polímeros, a partir de terpenos, es la polimerización catiónica, seguida de la polimerización por radicales libres [50]. Siendo esta última, difícil para polimerizar terpenos debido a la presencia de los enlaces alílicos C-H (Ver Figura 1.3) en sus estructuras químicas. Como resultado de ello, un mecanismo de transferencia degradativa de cadena compite con la propagación, ocasionando la terminación de las cadenas de polímero en crecimiento y la producción de polímeros de bajo peso molecular [51].

Por su bajo costo y facilidad de aislamiento solamente el  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, limoneno y mirceno se han estudiado ampliamente como materiales de partida para la síntesis de polímeros [52].

#### **1.4.1 Polímeros derivados del limoneno**

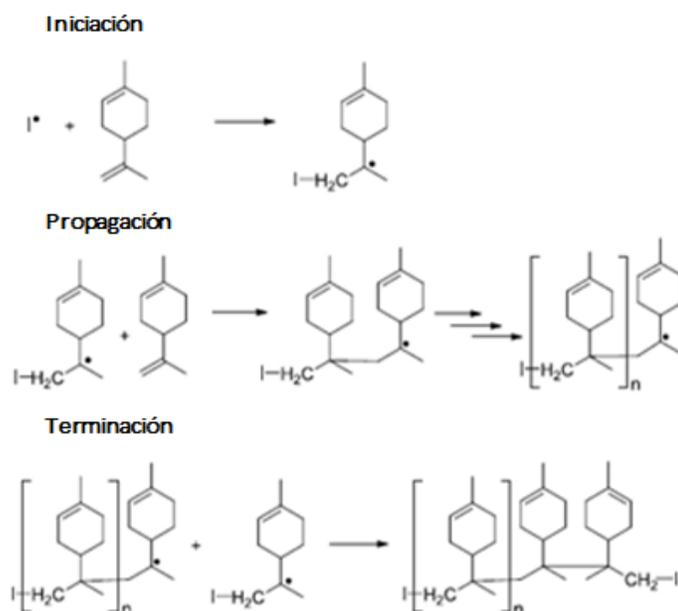
El primer informe sobre las polimerizaciones de limoneno data de 1950 [53]. En este reporte, Roberts y Day estudiaron la polimerización de (R) - (+) - limoneno empleando catalizador tipo Friedel-Crafts ( $\text{AlCl}_3$ ), resultando en polilimonenos de bajo peso molecular. Otra polimerización que involucro limoneno fue reportado por Modena y colaboradores en 1965 [54]. Las polimerizaciones se realizaron usando un catalizador de tipo Ziegler (haluro metálico de aluminio-alquilo en una relación molar 1:1) y produjo casi por completo polilimonenos racemizados con bajo peso molecular). La polimerización catiónica de limoneno también se ha reportado empleando ácidos de Lewis  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{AlCl}_3 / \text{SbCl}_3$  como catalizador [55]. El resultado mostró que utilizando el sistema binario  $\text{AlCl}_3 / \text{SbCl}_3$  fue favorable en términos de reactividad y peso molecular obtenido.

Como ya se mencionó anteriormente el limoneno contiene dobles enlaces exocíclico y endocíclico, que pueden ser polimerizados a través de un mecanismo de radicales. En este caso, la copolimerización radicalica ha sido la herramienta de reacción más adecuada para polimerizar este monoterpeno. La co-polimerización radicalica de (R) - (+) - limoneno con anhídrido maleico se reportó utilizando 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) como iniciador [56]. Los copolímeros obtenidos eran ópticamente activos con bajo peso molecular. El mecanismo propuesto describe la participación consistente de un complejo de transferencia de carga de los comonómeros en la etapa de propagación a través de ciclopimerización inter-intramolecular resultando un copolímero 1:2 alternado. Asimismo, el limoneno ha sido radicalmente co-polimerizado por Sharma y Srivastava con estireno [57]. La copolimerización se llevó a cabo en xileno empleando AIBN como iniciador bajo una atmósfera inerte de Nitrógeno por dos horas. Se propuso que el doble enlace exocíclico era susceptible de tomar parte en la polimerización. Bajo el mismo

enfoque, el mismo autor reportó co-polimerización radicalica con otros monómeros vinílicos, tales como, acrilonitrilo (en DMF, peróxido de benzoilo, 70°C) [58], metacrilato de metilo (en xileno, peróxido de benzoilo, 80°C) [59], N-vinilpirrolidona (en dioxano, AIBN, 80°C) [60], y acetato de N-vinilo (en dioxano, AIBN, 65°C) [61], los cuales dieron copolímeros alternados. Más recientemente el limoneno ha sido copolimerizado por un mecanismo de radicales libres, en polimerización en masa, con n-Butil metacrilato [62] y n-butil acrilato [25] empleando para ambos casos peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador a 80°C. Un efecto en la disminución de las conversiones finales y pesos moleculares se obtuvo al incrementar las fracciones de limoneno, como consecuencia de un mecanismo de transferencia degradativa de cadena atribuido al terpeno.

Sin co-monómero, el polilimoneno se preparó por polimerización radicalica empleando peróxido de benzoilo como iniciador en xileno a 85 °C bajo una atmósfera inerte de nitrógeno [14]. El mecanismo propuesto se representa en la figura 1.15. Uno de los dos dobles enlaces (el endocíclico) se retiene y no participa en la polimerización. La co-polimerización radicalica del limoneno, metacrilato de metilo y estireno ha sido preparada con el peróxido de benzoilo como iniciador en xileno a 80°C para producir terpolímeros [63]. Finalmente, se ha reportado una nueva serie de polímeros líquido-cristalinos con limoneno-co-metacrilato de metilo como la cadena principal y un grupo mesogénico benzoato de fenilo unido a la cadena principal del polímero a través de un espaciador de polimetileno [64].

Cabe señalar los trabajos realizados en la homopolimerización y copolimerización del limoneno mediante mecanismos de radicales libres (polimerización en masa y solución) con resultados infructuosos. Norström empleó AIBN como iniciador, con o sin solvente xileno, a 60 y 80 °C sin lograr la obtención de ningún homopolímero de limoneno. Del mismo modo, sus intentos de copolimerizar limoneno y estireno, a las mismas condiciones, fueron inútiles [12].



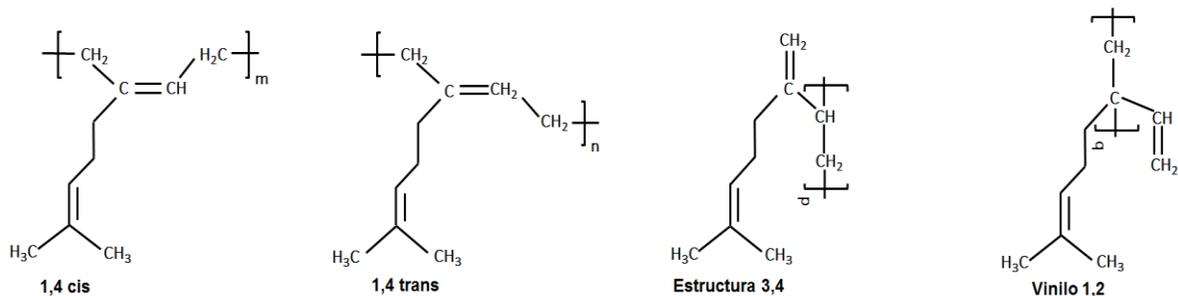
**Figura 1.15** Mecanismo propuesto de la polimerización radicalica del limoneno <sup>14</sup>.

No existen trabajos reportados en la literatura sobre polimerización en emulsión para este monoterpeno.

#### 1.4.2 Polímeros derivados del mirceno

Similar a otros 1,3-dienos, tales como butadieno e isopreno, el mirceno también forma polímeros tipo caucho. Sin embargo, contrariamente a los 1,3 dienos comunes, el mirceno ofrece un doble enlace adicional en la cola de alquilo, el cual es muy apropiado para el entrecruzamiento [30].

Debido a su estructura, el mirceno puede producir polímeros con una variedad de unidades estructurales. Como un sistema dieno substituido puede producir unidades 1,2-, 3,4-, 1,4-*cis*, 1,4-*trans*, incluso estructuras cíclicas resultantes de una reacción de propagación intramolecular-intermolecular, ver figura 1.16 [18]. Estas diferentes unidades estructurales van a depender de las condiciones de polimerización.



**Figura 1.16** Unidades repetitivas en polimirceno <sup>11</sup>.

El primer informe sobre las polimerizaciones del mirceno data del año 1948. En este trabajo Johanson *et al* [17] obtuvieron homopolímeros con bajas propiedades mecánicas. Otra polimerización mediante esta técnica fue reportada por Marvel *et al* [18] que obtuvieron polimirceno, (persulfato de potasio como iniciador), con arreglo predominante 1,4 de la unidad dieno en la cadena polimérica y pesos moleculares relativamente bajos (MW; viscosidad inherente 1.3). Cawse *et al* [13] sintetizaron polimircenos terminados en hidroxilos utilizando la polimerización iniciada por peróxido de hidrógeno, el rango del peso molecular en número ( $M_n$ ) de los polímeros fue de 2 a 4 kg/mol. Campos [65] sintetizó y caracterizó polímeros de  $\beta$ -mirceno funcionalizados con grupo amino mediante la polimerización aniónica utilizando *sec*-butil-litio y benceno como iniciador y solvente respectivamente a 25°C. El rango de los pesos moleculares en número ( $M_n$ ) de los polimircenos obtenidos fue de 2,000 a 50,000 g/mol. Más recientemente el polimirceno ha sido sintetizado mediante polimerización RAFT (polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible) empleando éster etílico del ácido sulfanilpropanoico 2-etil sulfanil tiocarbonilo, como agente de transferencia de cadena (CTA) [66].

Copolímeros de mirceno con estireno, metacrilato de metilo (MMA), o *p*-fluoroestireno y del mirceno con estireno y 1,3-butadieno, para producir un caucho sintético, se han sintetizado por copolimerización de radicales libres [11] y por polimerización en emulsión [17], respectivamente exhibiendo sus copolímeros buenos rendimientos y propiedades mecánicas. Finalmente, Choi y Ritter reportaron una copolimerización por radicales libres de mirceno con fumarato de dietilo y estireno, utilizando un complejo  $\beta$ -ciclodextrin soluble en agua [67].

## **CAPÍTULO II**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

#### **2.1 Materiales y reactivos**

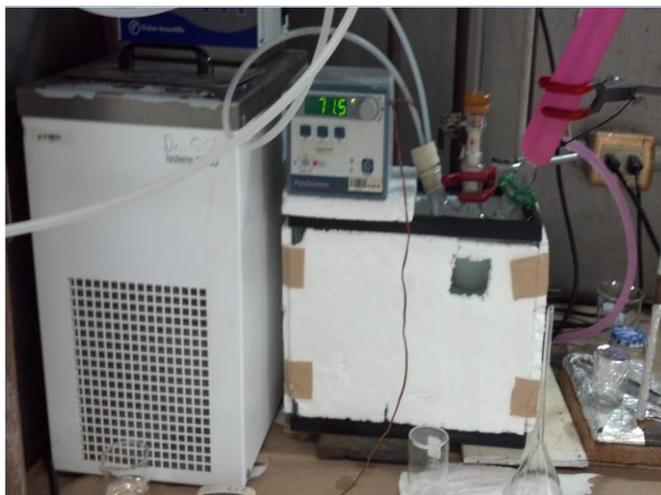
El mirceno (MIR) grado técnico de la marca Aldrich y el limoneno (LIM) con 97% de pureza de la marca Sigma fueron purificados mediante destilación a vacío a diferentes temperaturas. El destilado se colectó en un frasco ámbar y se almacenó a baja temperatura (aproximadamente a 14°C). El cloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ) al 98%, el dodecil sulfato de sodio (SDS) al 99%, el persulfato de potasio (KPS) al 99 % y el peróxido de benzoilo (BPO) al 98% , todos de grado reactivo y de la marca Sigma – Aldrich, fueron utilizados como se recibieron. Se usó agua desionizada de la marca Riviera Maya en todos los experimentos. El nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) utilizado fue grado industrial de la marca Praxair.

#### **2.2 Polimerización de mirceno y limoneno**

Los monómeros mirceno (MIR) y limoneno (LIM) se polimerizaron y copolimerizaron mediante polimerización en emulsión. Se estudió el efecto de la concentración del surfactante SDS (por encima de la Concentración Micelar Crítica), iniciador KPS, tiempo de reacción y la relación MIR/LIM en la alimentación. En las tablas 2.1-2.3 se muestran las condiciones y formulaciones utilizadas, para las polimerizaciones y copolimerizaciones de los monómeros.

La polimerización se llevó a cabo en un matraz de tres bocas de 250 ml de capacidad provisto de alimentación de nitrógeno (para mantener una atmósfera inerte), toma para alícuotas, agitación mecánica, refrigerante y sumergido en un baño de agua con temperatura controlada (véase figura 2.1). Se colocaron 100 ml de agua desionizada y determinada cantidad de surfactante (dodecil sulfato de sodio) y se mezclaron durante 20 min a 250 rpm, el oxígeno se desplazó del matraz mediante burbujeo de nitrógeno durante 25 min, y se mantuvo durante la polimerización. Se adicionó el monómero (o mezcla de monómeros), con ayuda de un embudo, y se agitó por una hora. Se calentó el baño manteniendo el flujo de nitrógeno y una vez estabilizada la temperatura en el reactor (70°), se agregó el

iniciador (persulfato de potasio) disuelto previamente en agua desionizada, la polimerización se llevó a cabo durante tiempos de 5 y 7 horas con agitación constante de 250 rpm.



**Figura 2.1** Sistema de polimerización empleado para las reacciones.

**Tabla 2.1** Formulaciones utilizadas en las reacciones de polimerización en emulsión del mirceno. Temperatura de reacción de 70°C y velocidad de agitación de 250 rpm.

COMPONENTES	REACCIONES								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SDS (g)	0.346	0.461	0.577	0.577	0.577	0.577	0.692	0.692	0.692
Agua desionizada (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CMC	1.5	2.0	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	3.0	3.0
Mirceno (g)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
KPS (g)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.375	0.5	0.25	0.375	0.5

Nota: En las reacciones de la 1 a la 3 el tiempo de reacción fue de 5 horas y en las de la 4 a la 9 fue de 7 horas.

**Tabla 2.2** Formulaciones utilizadas en las reacciones del limoneno. Temperatura de reacción de 70°C y velocidad de agitación de 250 rpm.

COMPONENTES	REACCIONES					
	1	2	3	4	5	6
SDS (g)	0.346	0.461	0.923	1.38	0.692	0.692
Agua desionizada (g)	100	100	100	100	100	100
CMC	1.5	2.0	4.0	6.0	3.0	3.0
Limoneno (g)	25	25	25	25	25	25
KPS (g)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5
BPO (g)	-	-	-	-	-	0.5

Nota: En las reacciones de la 1 a la 4 el tiempo de reacción fue de 5 horas y en la 5 y 6 fue de 7 horas.

**Tabla 2.3** Formulaciones empleadas en las reacciones mirceno-limoneno. Temperatura de reacción de 70°C y velocidad de agitación de 250 rpm.

COMPONENTES	REACCIONES			
	1 MIR/LIM 95/5	2 MIR/LIM 80/20	3 MIR/LIM 90/10	4 MIR/LIM 60/40
SDS (g)	0.288	0.288	0.692	0.692
Agua desionizada (g)	50	50	100	100
CMC	2.5	2.5	3.0	3.0
Mirceno (g)	11.875	10	22.5	15
Limoneno (g)	0.625	2.5	2.5	10
KPS (g)	0.125	0.125	0.5	0.5

Nota: En las reacciones 1 y 2 el tiempo de reacción fue de 5 horas y en la 3 y 4 fue de 7 horas.

### 2.3 Determinación de los Sólidos Totales y Conversión

Para la obtención de las curvas de conversión, se tomaron alícuotas de 5 ml, a diferentes tiempos de reacción, y se colocaron en cajas de Petri puestas previamente a peso constante. Estas se secaron en una estufa de convección a 60°C con el fin de eliminar el monómero que no reaccionó así como las sustancias volátiles. El secado se llevó hasta tener peso constante. Para la determinación de los Sólidos Totales y la conversión en cada alícuota se utilizaron las siguientes fórmulas:

$$S_T = (M_1 / M_2) \times M_3 \quad (1)$$

Donde:

$S_T$  = Sólidos totales (g)

$M_1$  = Peso de sólidos (seco) en la alícuota

$M_2$  = Peso de la muestra (alícuota) (g)

$M_3$  = Peso total de la muestra (g)

$$\text{Conversión (\%)} = [(S_T - W_I - W_S) / W_M] (100) \quad (2)$$

Donde:

$S_T$  = Sólidos totales (g)

$W_I$  = Peso del iniciador (g)

$W_S$  = Peso del surfactante (g)

$W_M$  = Peso del monómero (g)

### 2.4 Caracterización de los polímeros

Los látex que se obtuvieron de las reacciones para mircenos, se colocaron en el congelador para romper la emulsión y poder eliminar las trazas de iniciador, surfactante y monómero presentes. Las muestras se descongelaron y los sólidos obtenidos fueron puestos en agitación con agua desionizada para eliminar las

impurezas. Estos se filtraron y se secaron a 50°C con vacío durante 24 horas. El mismo procedimiento fue empleado para los productos de las reacciones mirceno-limoneno.

#### **2.4.1 Tamaño y distribución de partícula**

La distribución del tamaño de partículas promedio de los látex de polimirceno, se obtuvo en un analizador de partículas Zetasizer NanoZS90 de Malvern. Se tomó una gota del látex y se depositó en una cubeta de cuarzo llena con agua bidestilada, se agitó para homogenizar la solución, se colocó la cubeta en el portamuestras del equipo y se realizó la prueba.

#### **2.4.2 Análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**

Se obtuvieron los espectros por FTIR de los polímeros de mirceno, de los productos de las reacciones de limoneno y del copolímero mirceno-limoneno en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier modelo Protege 460 Magna de Nicolet, se usó un intervalo de número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , con 50 barridos y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  en modo de transmitancia. Para la obtención de las pastillas se pesaron 120 mg de Bromuro de Potasio (KBr) seco y se mezclaron con 2 mg de muestra; la mezcla se comprimió en forma de pastilla en una prensa hidráulica tipo Carver aplicando una presión con respecto al diámetro del pistón de 3,000  $\text{lb/plg}^2$  durante 5 min.

#### **2.4.3 Resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ - RMN)**

La obtención de los espectros por  $^1\text{H}$ -RMN de los polímeros de mirceno y el copolímero de mirceno-limoneno, se realizaron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de alta resolución Bruker Avance 400, a 400 MHz. Las muestras analizadas correspondieron a las fracciones solubles, obtenidas mediante extracción con cloroformo grado ACS, filtración con filtros Millipore de 0.45  $\mu\text{m}$ ,

evaporación del disolvente y redisolución en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Se usó Tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

#### **2.4.4 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)**

Los Pesos Moleculares de los polímeros de mirceno, fracción soluble, se obtuvieron utilizando un cromatógrafo de permeación en gel (Agilent 1100), con dos columnas adaptadas (Zorbax PSM 60S y 1000S), utilizando THF como eluente con un flujo de 1ml/min. Para la calibración se utilizaron estándares de poliestireno (PSt) monodisperso de 19,640 g/mol a 205,000 g/mol. Para determinar las fracciones solubles e insolubles (gel) de los polimircenos, las muestras se agitaron por 48 horas en THF como solvente y posteriormente se filtraron en papel filtro (puesto previamente a peso constante). Se secó la muestra a vacío por 8 horas. El porcentaje gel se calculó como la razón del polímero seco recuperado y su valor original.

#### **2.4.5 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)**

Las curvas del módulo de almacenamiento y de la  $\text{Tan } \delta$  contra temperatura de las muestras de los polímeros de mirceno y productos de las reacciones mirceno - limoneno se obtuvieron en un Analizador Mecánico Dinámico DMA-7 de la marca Perkin Elmer. Las pruebas se realizaron a tensión en un intervalo de temperatura -100 a +30 °C, con una velocidad de calentamiento de 3°C/min, una frecuencia constante de 1 Hz, una fuerza estática entre 231-267 mN y una fuerza dinámica entre 193-222 mN. Las probetas fueron elaboradas depositando cierta cantidad del látex en moldes de teflón y evaporando el disolvente (agua) a temperatura ambiente para la obtención de películas. Las dimensiones aproximadas de las muestras fueron de 19 mm de largo, 2 mm de ancho y 2 mm de espesor.

#### **2.4.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico para polímeros de mirceno y productos de las reacciones de mirceno-limoneno se llevaron a cabo usando una balanza

termogravimetrica marca Perkin-Elmer modelo TGA-7, en un intervalo de temperatura de 50 a 700 °C, velocidad de calentamiento de 10°C/min, con flujo de purga de nitrógeno de 20 ml/min y una cantidad de muestra de aproximadamente 6 mg.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

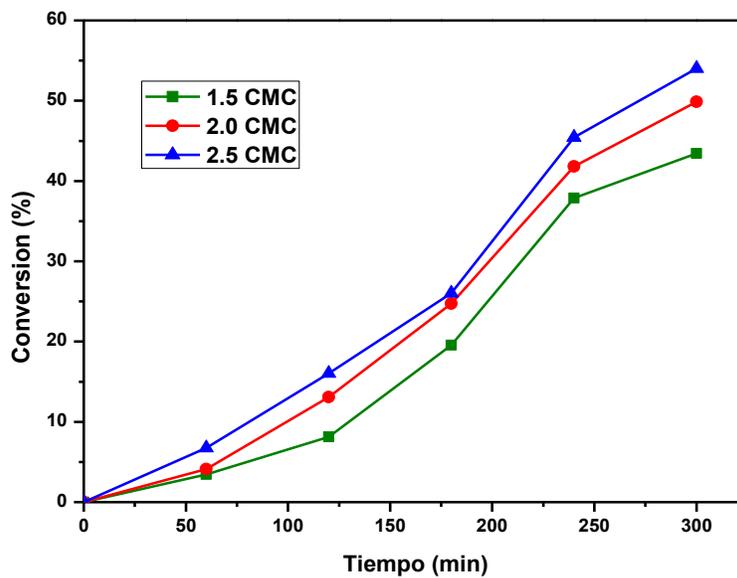
#### 3.1 Polimerización en emulsión de mirceno y limoneno

En las figuras 3.1-3.3 se muestran las curvas de conversión contra tiempo para las diferentes reacciones llevadas a cabo para el mirceno variando la Concentración Micelar Crítica (CMC), concentración de iniciador KPS y tiempo de reacción. La figura 3.1 describe el efecto de la concentración de surfactante (por encima de la CMC) sobre la conversión del Mirceno durante un tiempo de reacción de 5 horas. Se puede observar que la conversión incrementa con el aumento de la concentración de surfactante, obteniéndose valores de conversión del 70% y 50% para los valores de CMC de 2.5 y 1.5, respectivamente. Este comportamiento se puede atribuir a que el N (Numero de partículas) incrementa con la concentración de surfactante, como describió Ugelstad *et al* [68] y Gerrens *et al* [69], resultando en un mayor número de sitios de inicio de la polimerización. Estos autores también demostraron que no hay una relación simple entre la concentración de surfactante y velocidad de reacción. Sin embargo, en términos cualitativos, en consonancia con el trabajo previo, al aumentar la concentración de surfactante incrementa el número de micelas disponibles para la iniciación. Como resultado, se generaron un mayor número de partículas que dio como resultado un ligero aumento de la velocidad de reacción y una mayor conversión del mirceno durante el mismo tiempo de reacción. En estas curvas no se pudo observar la etapa de agotamiento de monómero en la partícula en crecimiento (etapa III) o etapa final del proceso de polimerización, puesto que al término de las 5 horas de reacción la tendencia en la conversión fue seguir en aumento. Debido a lo anterior, se estudió el comportamiento de la polimerización a 7 horas de reacción seleccionando la formulación que mostro la conversión más elevada a 5 horas de reacción. El resultado fue un ligero incremento en la máxima conversión, alcanzada a las 6 horas (57.66%) y se pudo observar el cambio de la pendiente en la curva conversión contra tiempo, atribuida a la etapa III. Cabe señalar que las curvas en la figura 5.1, mostraron un comportamiento

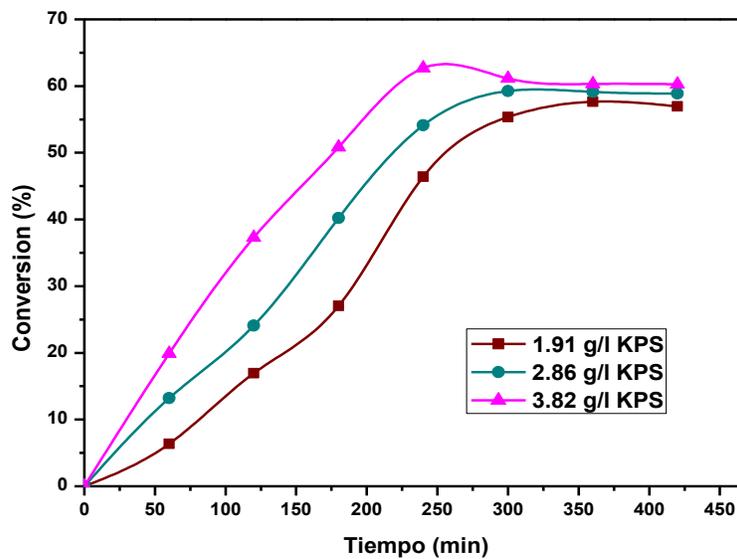
atípico para la etapa I o de iniciación del proceso de polimerización puesto que mostraron largos periodos o tiempos de nucleación; de acuerdo a lo reportado en la literatura esta etapa dura unos pocos minutos [48, 70, 71]. Este comportamiento podría atribuirse a la poca solubilidad del mirceno en el agua (0.00109 mg/L), existiendo muy poco monómero en la fase acuosa que pueda reaccionar con los radicales del iniciador KPS (soluble en agua) lo cual retardaría la iniciación del proceso de nucleación (formación de partículas con radicales en su interior que inician la polimerización).

En las figuras 3.2 y 3.3 se describe el efecto de la concentración de iniciador a dos diferentes valores de CMC: 2.5 y 3.0. Se puede observar que la conversión aumenta ligeramente con el incremento de la concentración de iniciador, es decir, a mayor concentración de iniciador, mayor conversión. De la misma manera, se puede apreciar un aumento significativo de las velocidades de polimerización globales. Este comportamiento concuerda con lo reportado en la literatura para la polimerización en emulsión de diversos monómeros [72-78], donde el aumento en la concentración de iniciador origina un mayor número de partículas de menor tamaño y en consecuencia se presenta un incremento en la velocidad de polimerización debido al mayor flujo de radicales. En las curvas para estas figuras también se pudo observar una disminución de los tiempos de nucleación al incrementar la concentración de KPS debido al aumento de la velocidad de polimerización. Este comportamiento coincide con lo reportado en la literatura [79,80].

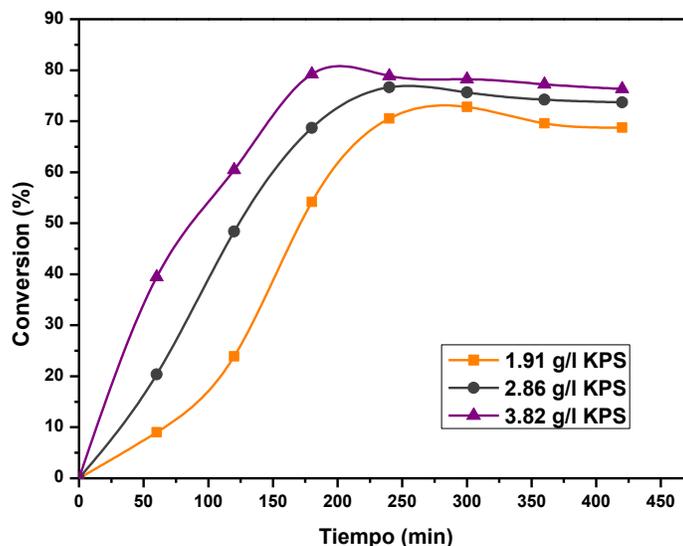
El valor más elevado de conversión fue obtenido a la mayor CMC (3.0) y concentración de iniciador empleados (3.82 g/l) y correspondió a 79.25 %. Johansson *et al* [18] obtuvieron polimirceno con una conversión de 78.5 % después de 24 horas a 60°C. Es claro que la conversión obtenida en este trabajo superó a lo reportado por dichos autores a un menor tiempo de reacción variando la concentración de surfactante e iniciador.



**Figura 3.1** Efecto de la variación en la concentración de surfactante (arriba de CMC) sobre las curvas de conversión contra tiempo para las reacciones de Mirceno.  $[KPS]=1.91$  g/l;  $t=5$  horas.



**Figura 3.2** Efecto de la variación en la concentración de iniciador sobre las curvas de conversión contra tiempo para las reacciones de Mirceno a 2.5 veces la CMC y tiempo de reacción de 7 horas.



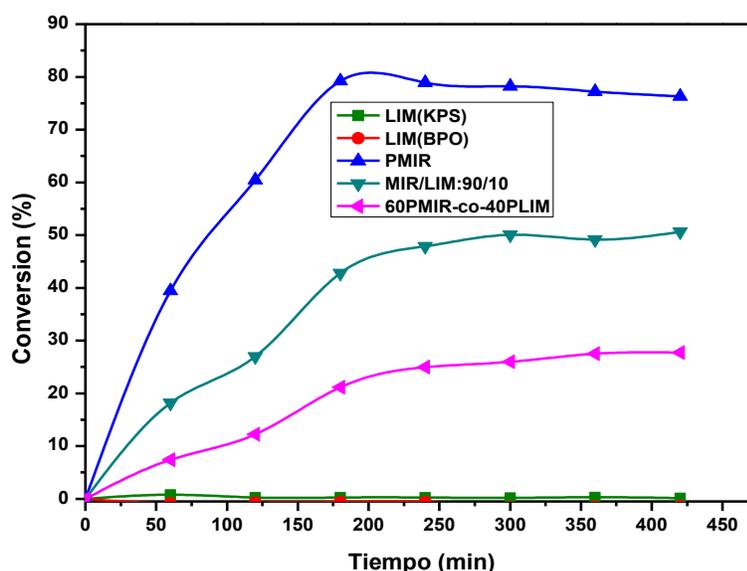
**Figura 3.3** Efecto de la variación en la concentración de iniciador sobre las curvas de conversión contra tiempo para las reacciones de Mirceno a 3.0 veces la CMC y tiempo de reacción de 7 horas.

En la figura 3.4 se describe el efecto de la concentración de limoneno en las reacciones de copolimerización Mirceno/Limoneno con relación de 90/10 y 60/40. Se observó una disminución de la conversión con respecto a la polimerización del mirceno (PMIR en la gráfica) al incrementar la concentración de limoneno. Se obtuvieron valores de conversiones de 50.63 % y 27.74 %, respectivamente para cada relación. Este comportamiento se puede atribuir a reacciones de transferencia degradativa de cadena, que pudieron ocurrir en forma simultánea con el proceso de copolimerización, debido a la presencia de los hidrógenos alílicos en el limoneno. Cuando una cadena polimérica en crecimiento (en propagación), la cual es muy reactiva, se encuentra con el monómero limoneno que posee el débil enlace alílico C-H, resulta en la inevitable transferencia de cadena al monómero, terminando con el crecimiento de la cadena polimérica y transfiriéndose el radical al limoneno. Debido a la resonancia, dicho proceso culmina con la formación de estructuras radicáticas de limoneno (ver figura 3.5), altamente estables, incapaces de reiniciar la polimerización de manera eficiente [51]. Esto es el principio de la transferencia degradativa de cadena y ha sido reportado como el principal obstáculo en la

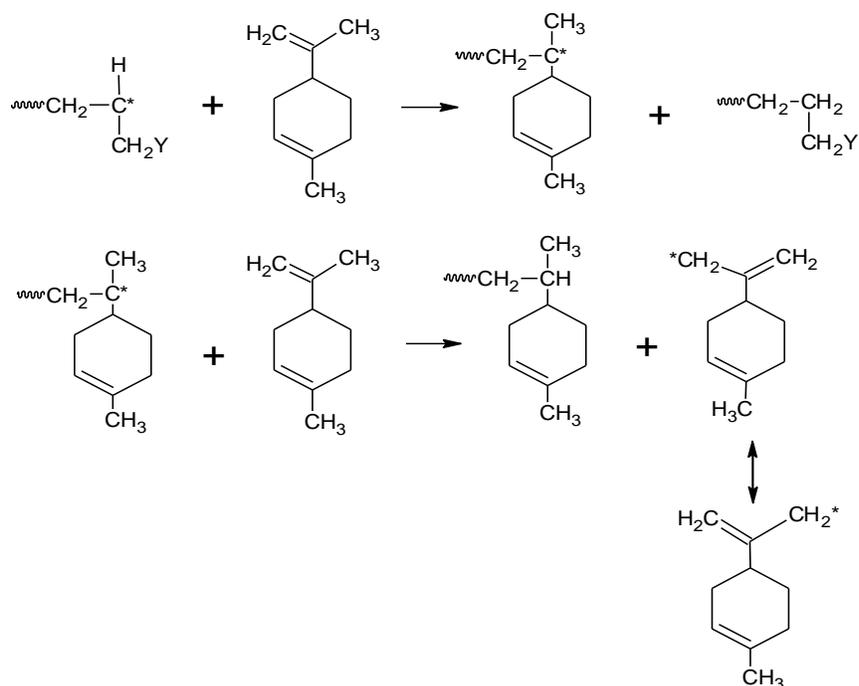
copolimerización del limoneno con otros monómeros, disminuyendo drásticamente la conversión final, composición del copolímero y el peso molecular [25, 62, 81, 82]. Así, el aumento de la concentración de limoneno en la alimentación resultó en una disminución en la conversión final.

En esta misma grafica también se muestran los seguimientos gravimétricos para las reacciones del limoneno con distintos tipos de iniciadores (KPS y BPO). Se puede observar que durante el transcurso de la reacción (7 horas) no existió conversión de monómero a polímero. Esto se puede atribuir al mismo proceso anteriormente mencionado (transferencia de cadena degradativa), debido a los hidrógenos alílicos del limoneno, que impidió la homopolimerización del terpeno.

Otra cuestión a señalar por la cual no se podría estar dando la polimerización puede ser a la prácticamente inmiscibilidad del limoneno en agua (13 mg/L) por lo que al formarse las micelas en el sistema todo el monómero va a parar al interior de éstas. De esta manera cuando, el iniciador soluble en agua, genera radicales no existe monómero disperso en la fase acuosa con los cuales puedan reaccionar e iniciar el proceso de polimerización.



**Figura 3.4** Efecto de la concentración de limoneno sobre las curvas de conversión contra tiempo para las reacciones de copolimerización de Mircenol y Limoneno.  $[KPS]= 3.82 \text{ g/l}$ ;  $3.0 \text{ CMC}$ ;  $T= 70^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.5** Mecanismo de transferencia degradativa de cadena en polimerización del limoneno

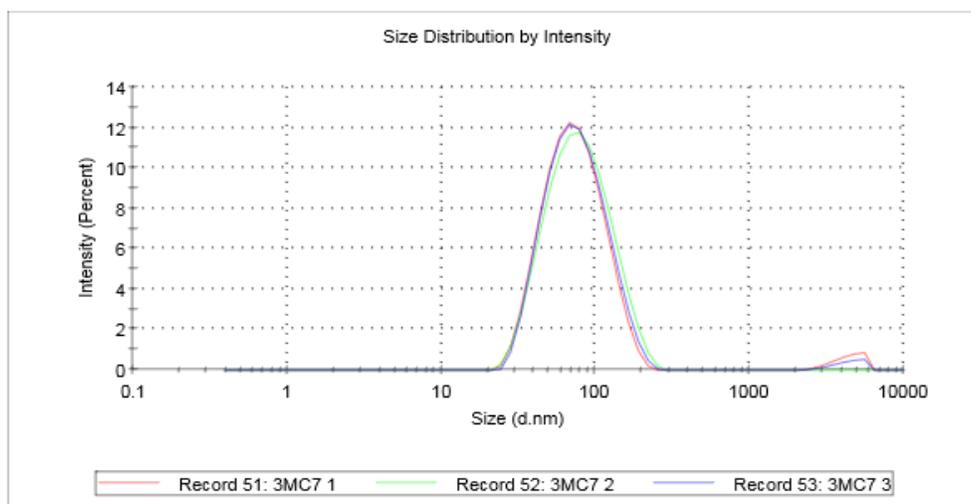
Cabe señalar que solo los productos de las reacciones de MIR y MIR-LIM mostraron formación de látex al término de la reacción. Mientras que en los productos de las reacciones de LIM se observó la formación de dos fases, ver figura 3.6.



**Figura 3.6** Proceso de obtención de muestra para la caracterización por FTIR para reacciones del limoneno

### **3.2 Tamaño y distribución del diámetro de partícula**

La distribución y tamaño de partícula promedio se determinaron para los látex de los polimircenos (LPMIR) a tiempos de reacción de 7 horas. En la figura 3.7 se muestra la distribución del tamaño de partícula para el látex de polimirceno obtenido a 3.0 veces la CMC y concentración de KPS igual a 3.82 g/l. En la tabla 3.1 se resumen los valores para los diámetros promedio de las partículas del látex de los polimircenos. Se puede observar en los resultados una disminución de los diámetros de partícula al incrementar la concentración del iniciador KPS; como ejemplo se puede señalar el látex de la reacción a 3.0 CMC y concentración de KPS igual a 1.91 g/l en el que se obtuvo un diámetro de partícula promedio igual a 80.9 nm, mientras que en el látex de la reacción a la misma CMC y concentración de KPS igual a 3.82 g/l se determinó un diámetro de partícula promedio igual a 69.3 nm. Se ha reportado que un incremento en la concentración de iniciador, origina un mayor número de partículas de menor tamaño, debido al mayor flujo de radicales libres resultantes [73-79]. También se puede observar una ligera disminución de los diámetros de partícula al incrementar la concentración de surfactante (por encima de la CMC), como ejemplo se puede señalar el látex de la reacción, obtenido a 2.5 CMC y concentración de KPS, igual a 1.91 g/L en el que se obtuvo un diámetro de partícula promedio igual a 84.8 nm, mientras que en el látex de la reacción a 3.0 CMC y misma concentración de iniciador se alcanzó un diámetro de partícula promedio igual a 80.9 nm. Se ha reportado que al incrementar la concentración de surfactante, se produce un mayor número de partículas de menor tamaño, debido al mayor número de sitios activos donde puede ocurrir la polimerización (micelas) [83,84].



**Figura 3.7** Distribución de tamaño de partícula en Intensidad para el látex del polimirceno a 3.0 CMC y  $[KPS] = 3.82$  g/l.

**Tabla 3.1** Diámetro promedio de las partículas del látex de los polimircenos.

MUESTRA*	CMC	[KPS] (g/L)	DIÁMETRO PROMEDIO (nm)
LPMIR [1.91 g/L]	2.5	1.91	84.8
LPMIR [2.86 g/L]	2.5	2.86	74.5
LPMIR [3.82 g/L]	2.5	3.82	70.2
LPMIR [1.91 g/L]	3.0	1.91	80.9
LPMIR [2.86 g/L]	3.0	2.86	72.3
LPMIR [3.82g/L]	3.0	3.82	67.3

\*Tiempo de reacción de 7 horas.

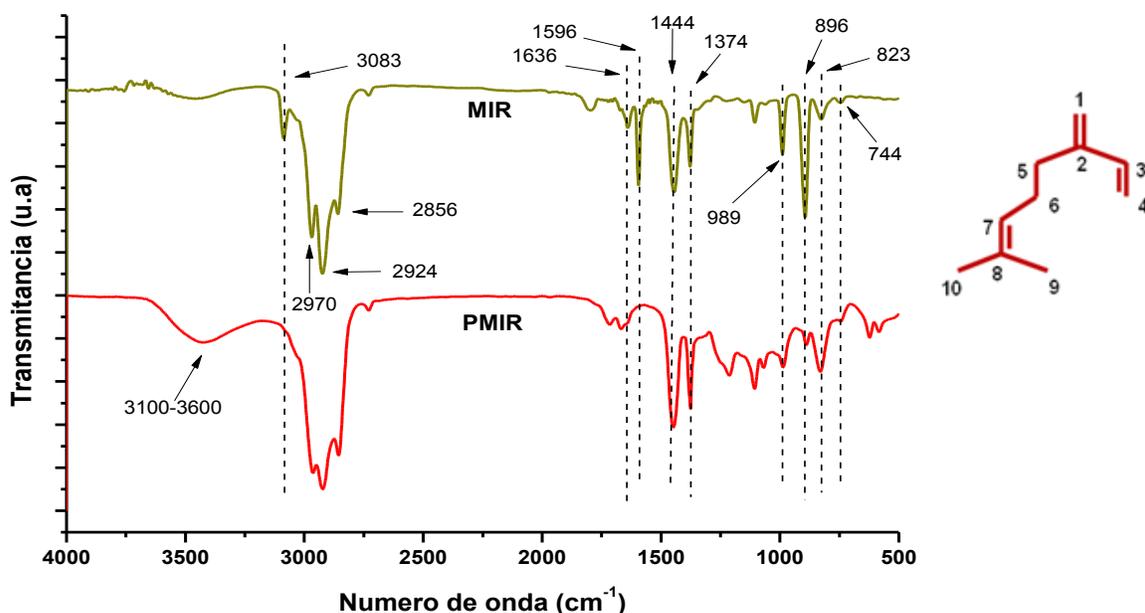
### 3.3 Análisis de espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR)

#### 3.3.1 Homopolímeros de mirceno

La figura 3.8 muestra los espectros de FTIR del mirceno (MIR) y el polimirceno (PMIR). Se puede ver que el pico débil a  $3083\text{ cm}^{-1}$  en el monómero representa el estiramiento  $=\text{C-H}$  de  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_4$ , el cual desaparece tras la polimerización. Los

picos de amplia absorción a 2970, 2924 y 2856 en el monómero son asignados a las vibraciones de estiramiento asimétricas  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ - y  $-\text{CH}$  respectivamente, los cuales se mantienen en el polímero. El pico de fuerte absorción a  $1596\text{ cm}^{-1}$  es asignado a la frecuencia de estiramiento de los dobles enlaces  $\text{C}_1=\text{C}_2$  y  $\text{C}_3=\text{C}_4$ . Debido a la conjugación, este estiramiento aparece a un menor valor de número de onda. Un pequeño pico a  $1636\text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuido a la presencia del enlace aislado  $\text{C}_7=\text{C}_8$  en la estructura. La desaparición del pico a  $1596\text{ cm}^{-1}$  y la ampliación simultánea del pico a  $1636\text{ cm}^{-1}$ , indica que reaccionan principalmente los dobles enlaces  $\text{C}_1=\text{C}_2$  y  $\text{C}_3=\text{C}_4$  durante el proceso de polimerización, seguido por la formación del doble enlace  $\text{C}_2=\text{C}_3$  y la retención simultánea de la insaturación aislada. El confinamiento del pico de flexión C-H para el alqueno tri sustituido ( $\text{C}_7$ ) en  $823\text{ cm}^{-1}$ , incluso después de la polimerización reitera que el doble enlace aislado se conserva durante la polimerización. Las características de los picos de absorción alrededor de  $1444$  y  $1374\text{ cm}^{-1}$  son debido a la vibración de flexión de los centros  $\text{C}_5-\text{C}_6$  y  $\text{C}_9-\text{C}_{10}$ , respectivamente. Después de la polimerización, la generación de más unidades de metileno, en el PMIR, es reflejado en el incremento de la correspondiente área de pico a  $1444\text{ cm}^{-1}$  en comparación al MIR. El pico de fuerte absorción alrededor de  $989$  y  $896$  en el monómero es debido a la vibración de flexión  $\text{sp}^2$  C-H de los centros  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_4$ , respectivamente. Los fuertes picos de absorción alrededor de  $989$  y  $896\text{ cm}^{-1}$  en el monómero se debe a la vibración de flexión  $\text{sp}^2$  C-H de los centros  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_4$  respectivamente. Mientras que la fuerte disminución de las intensidades de estas bandas en el polímero es debido al consumo de estas dos insaturaciones ( $\text{C}_1 = \text{C}_2$  y  $\text{C}_3 = \text{C}_4$ ) durante la polimerización. El pequeño pico residual en estas dos regiones se debe a la formación de las estructuras 3, 4 ( $\text{C}_1 = \text{C}_2$  se conserva) y 1,2 de vinilo ( $\text{C}_3 = \text{C}_4$  se conserva) como se determinó a partir del análisis de RMN discutido en la siguiente sección. En el MIR, el pequeño pico a  $744\text{ cm}^{-1}$  es debido a la vibración de balanceo de  $-\text{CH}_2$  y es preservado al convertirse en polímero, pero con más baja intensidad, a causa de la restricción del movimiento de balanceo en las cadenas macromoleculares.

Se observó en el polímero la aparición de una banda de estiramiento H-O entre 3100 y 3600 $\text{cm}^{-1}$  y la banda de vibración de C=O a 1717  $\text{cm}^{-1}$ . La aparición de una banda de estiramiento H-O indicaría la formación de COOH, como consecuencia de la reacción del doble enlace aislado con el oxígeno presente en el ambiente en presencia de luz. La banda a 1717  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C=O, que sugiere la formación de ácidos carboxílicos o cetonas. Estos datos coinciden con lo reportado en la literatura para la oxidación del polimirceno [65,85].



**Figura 3.8** Espectros FTIR del mirceno (MIR) y polimirceno (PMIR)

### 3.3.2 Homopolimerización del Limoneno

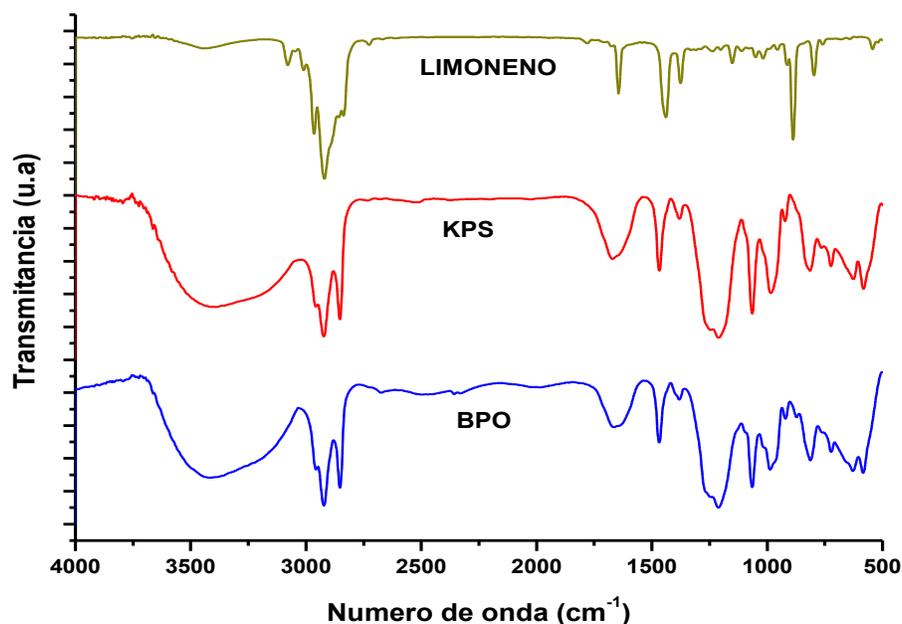
En la figura 3.9, se muestran los espectros de FTIR para el limoneno (Monómero) y los productos de las reacciones del limoneno con diferente iniciador KPS y BPO, respectivamente.

El par de bandas que aparecen en el espectro del monómero limoneno a 3,086 y 3,069  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a la vibración de estiramiento del grupo - C-H asociado a los dobles enlaces. Los picos de amplia absorción alrededor de 2,920  $\text{cm}^{-1}$  son originados por las vibraciones de estiramiento simétricos y asimétricos de los grupos

metilo (-CH<sub>3</sub>) y metileno (- CH<sub>2</sub> -). La banda a 1,644 cm<sup>-1</sup> está originada por la vibración de estiramiento del doble enlace C = C. Las bandas a 1,450, 1,436 y 1,376 cm<sup>-1</sup> están originadas por las vibraciones de deformación de los grupos - CH<sub>3</sub> y - CH<sub>2</sub> -. La absorción intensa con máximo a 888 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de deformación fuera del plano del grupo - CH unido a un doble enlace situado fuera del anillo y la situada a 802 cm<sup>-1</sup> a una vibración del mismo tipo pero del doble enlace del ciclo.

Al analizar los espectros FTIR de los productos obtenidos en las reacciones del limoneno se observó que el pico a 1644 cm<sup>-1</sup>, el cual corresponde al doble enlace externo del limoneno, así como los picos en 1314, 1293, 1241, 953, 910 y 888 cm<sup>-1</sup> también asociados a los dobles enlaces de este compuesto no desaparecen durante el proceso de reacción indicando que el limoneno no polimerizó mediante la técnica en emulsión. Lo cual refleja la dificultad en la homopolimerización del limoneno mediante métodos de radicales libres. Como una olefina alílica no polar, el limoneno es difícil convertir a homopolímeros de alto peso molecular y alcanzar elevadas conversiones. Esto es explicado por la alta reactividad de los hidrógenos alílicos, los cuales tienden a reducir el peso molecular mediante un mecanismo de transferencia degradativa de cadena [86,87]. El hidrógeno alílico está unido al carbono alílico próximo a los dobles enlaces (ver Figura 1.3(a)). La alta reactividad del hidrógeno alílico resulta de la resonancia entre los electrones desapareados de los radicales alílicos y enlaces π (Figura 1.3 (b)) [88,89]. Durante la polimerización por radicales libres, el radical del polímero en propagación tiene una elevada probabilidad de reaccionar con un hidrógeno alílico lo que conduce a la transferencia de cadena al limoneno; se forma entonces un nuevo radical alílico mientras que el crecimiento de la cadena polimérica se termina (Figura 1.3(c)). Este proceso compite muy bien con la propagación en cadena normal, y debido a la estabilidad del radical alílico [51], la propagación con monómeros es altamente probable que se detenga después de que sólo unas pocas unidades monoméricas se añadan. También se puede observar en los espectros de los productos de las reacciones, la aparición de bandas anchas entre 3000 – 3700 cm<sup>-1</sup> atribuidas a las vibraciones de

los enlaces de los grupos hidroxilo (O-H) de ácidos carboxílicos (H-COOH, CH<sub>3</sub>COOH) formados como consecuencia de la reacción de los dobles enlaces del limoneno con el oxígeno molecular (degradación oxidativa) [90,91], durante el manejo y secado de las muestras.

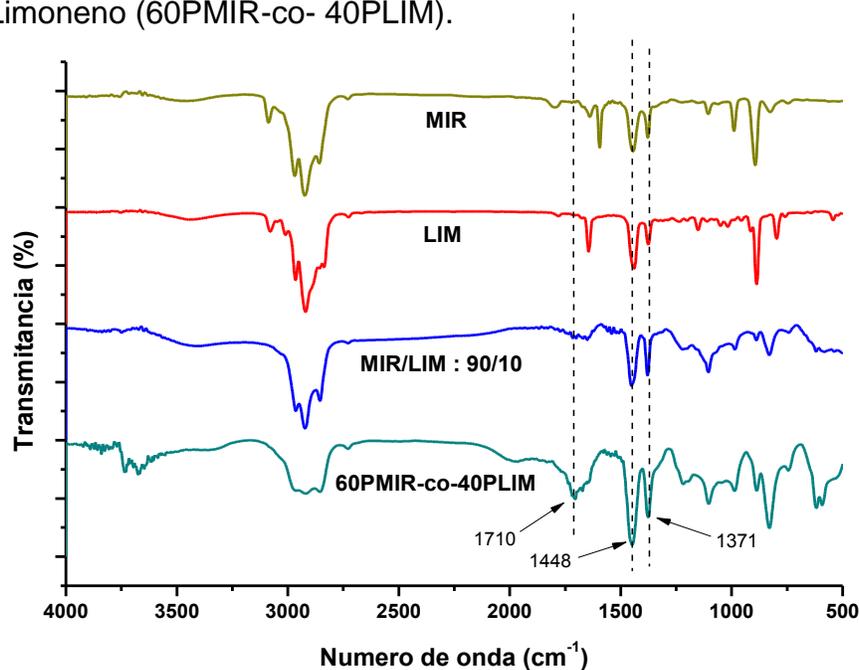


**Figura 3.9** Espectros FTIR del limoneno y de los productos de las reacciones del limoneno con diferente tipo de iniciador; [Iniciador]=3.82 g/l; CMC=3.0 y t= 7 horas.

### 3.3.3 Copolímeros de Mirceno-Limoneno

En la figura 3.10, se muestran los espectros de FTIR del Mirceno, Limoneno y de los productos de las reacciones Mirceno-Limoneno con relaciones 90/10 y 60/40, respectivamente. Se puede observar, en el espectro de FTIR para el producto de la reacción MIR-LIM con razón 90/10, solo bandas atribuidas a la polimerización del Mirceno. En trabajos reportados sobre copolimerización del limoneno con monómeros vinílicos reportan la presencia de una señal entre 1689 a 1715 cm<sup>-1</sup> atribuida a la tensión -C=C- de los protones olefínicos trisustituidos del limoneno [57- 61]. En el espectro FTIR del producto de la reacción MIR-LIM con razón 60/40 se observó una banda intensa a 1710 cm<sup>-1</sup> atribuida a dicha vibración. También se apreciaron incrementos relativos de las correspondientes áreas de pico a 1374 y

1444  $\text{cm}^{-1}$  atribuyéndose a la generación de más unidades de metilo y metileno, respectivamente. Todo esto fue indicativo del proceso de copolimerización entre el MIR y LIM. Se recurrió al análisis por  $^1\text{H}$ -RMN, DMA y TGA para corroborar la información comprobando de forma significativa que se obtuvo copolímero de Mirceno - Limoneno (60PMIR-co-40PLIM).



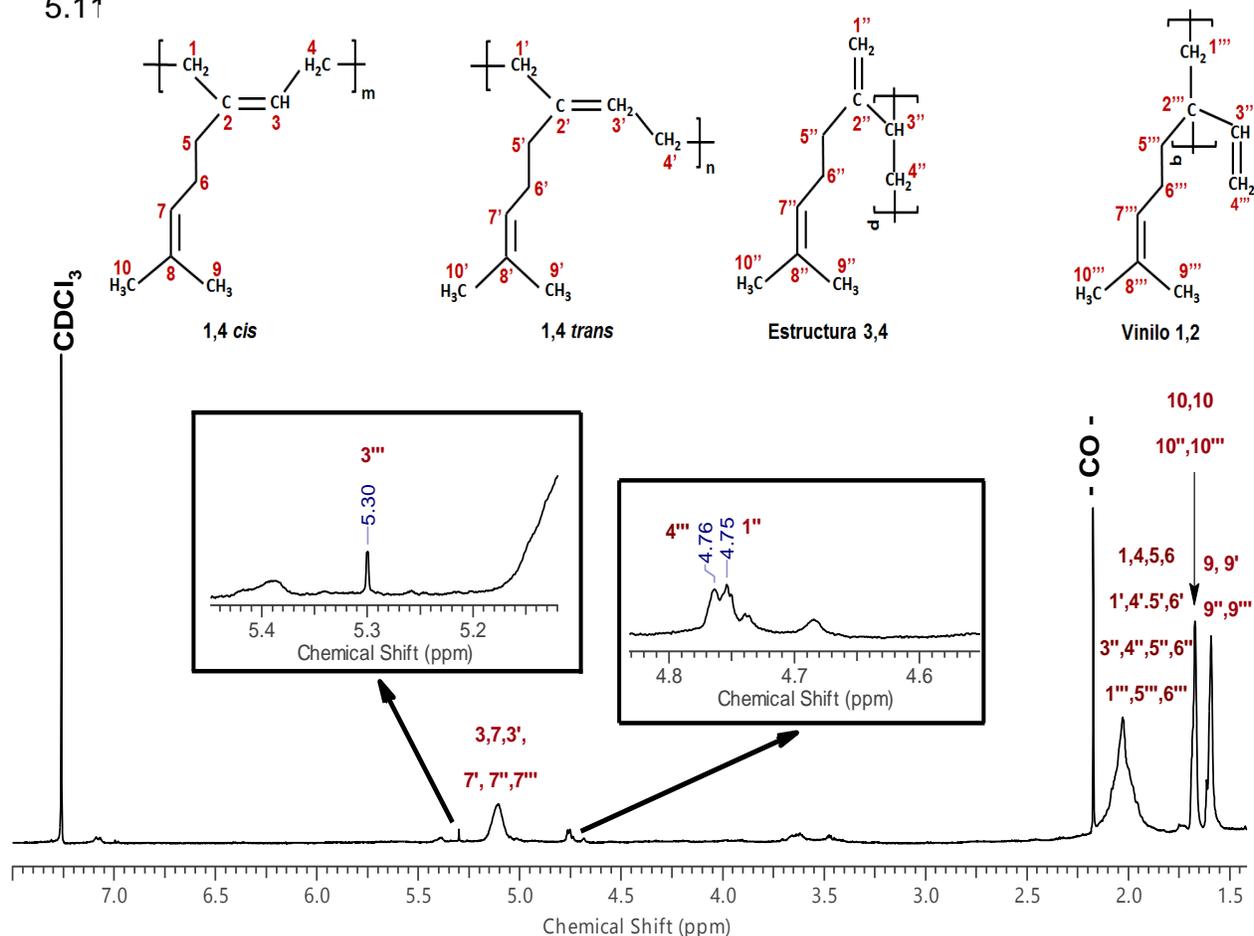
**Figura 3.10** Espectros de FTIR del mirceno, limoneno y de los productos de las reacciones mirceno-limoneno.

### 3.4 Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H}$ -RMN)

#### 3.4.1 Homopolímeros de Mirceno

La caracterización por esta técnica permitió determinar la presencia de las diferentes unidades estructurales o microestructuras en los polimircenos: 1,4-*cis*, 1,4-*trans*, 3,4 y 1,2 vinilo. En la figura 3.11, se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para el polimirceno así como las cuatro microestructuras con sus respectivas identificaciones a las señales de sus protones. Se puede observar que los protones de los dos grupos metilo unidos a  $\text{C}_8$  en todas las microestructuras aparecen a valores campo arriba (1,59 ppm y 1,67 ppm). Los protones de metileno de todas las microestructuras aparecen como un pico ancho a 2.03 ppm.

De acuerdo a la literatura reportada [92,93] sobre estudios de RMN para poliisopreno, los picos por encima de 4.5 ppm indican la presencia de los protones olefinicos de la adición 1,2 de vinilo (5.30 ppm de 3'''H). Un análisis minucioso en el pico alrededor de 4,7 ppm revela la presencia de dos patrones de división en 4,75 ppm (4'''H de 1,2 vinilo) y 4.76 ppm (1''H de estructura 3,4). El protón olefínico =CH- tanto para 1,4-*cis*, 1,4-*trans* así como =CH- del C<sub>7</sub> aparece como un solo pico a 5.11



**Figura 3.11** Espectro <sup>1</sup>H-RMN para el polimirceno

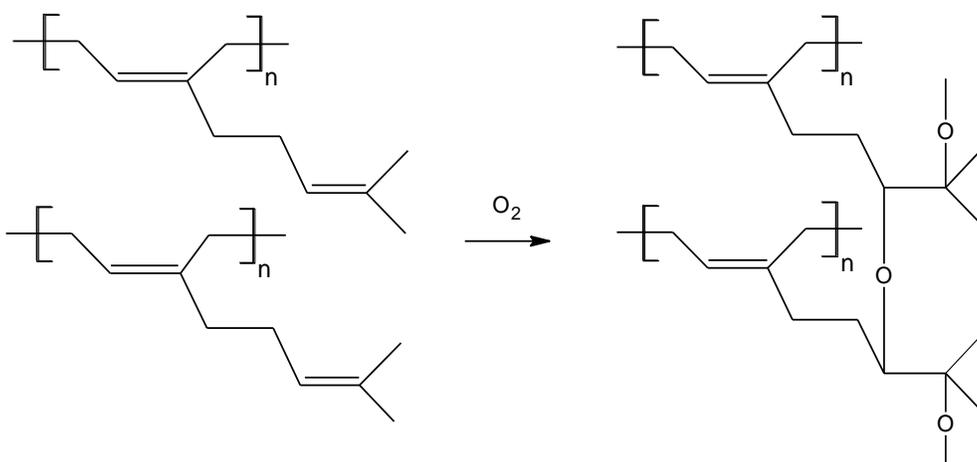
El espectro también mostró que la muestra contiene una pequeña cantidad de grupos CH<sub>2</sub> del enlace doble terminal (4.5 ppm – 4.8 ppm), el cual es característico para los componentes 3,4- y 1,2- , por el contrario los grupos metino (4.9 – 5.2 ppm), relacionados a la adición 1,4, se encuentran en mayor proporción. La integración de

estas señales características indicó que el principal componente en el polimirceno es el isómero 1,4 con alrededor de 72 %, mientras que los componentes minoritarios son las microestructuras 1,2- (~16 %) y 3,4- (~12 %) [66].

En el espectro también se puede observar una señal a 2.17 atribuida al protón CH<sub>3</sub> de la acetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) producto del proceso de oxidación.

Los resultados por FTIR y <sup>1</sup>H-RMN, indicarían que los polimircenos son susceptibles a la oxidación y entrecruzamiento debido a la reactividad de los dobles enlaces con el oxígeno molecular, un gran número de insaturaciones podrían estar presentes en las muestras [65,92] acelerándose dichos procesos durante el lavado , el filtrado , el secado y el estudio del material. En las reacciones de oxidación, para polímeros tipo caucho, se produce la formación de agua y radicales libres, lo cual sería la causa de entrecruzamiento en los polimircenos [65, 93]. En la figura 3.12, se muestra la probable estructura resultante del proceso de entrecruzamiento oxidativo para el polimirceno.

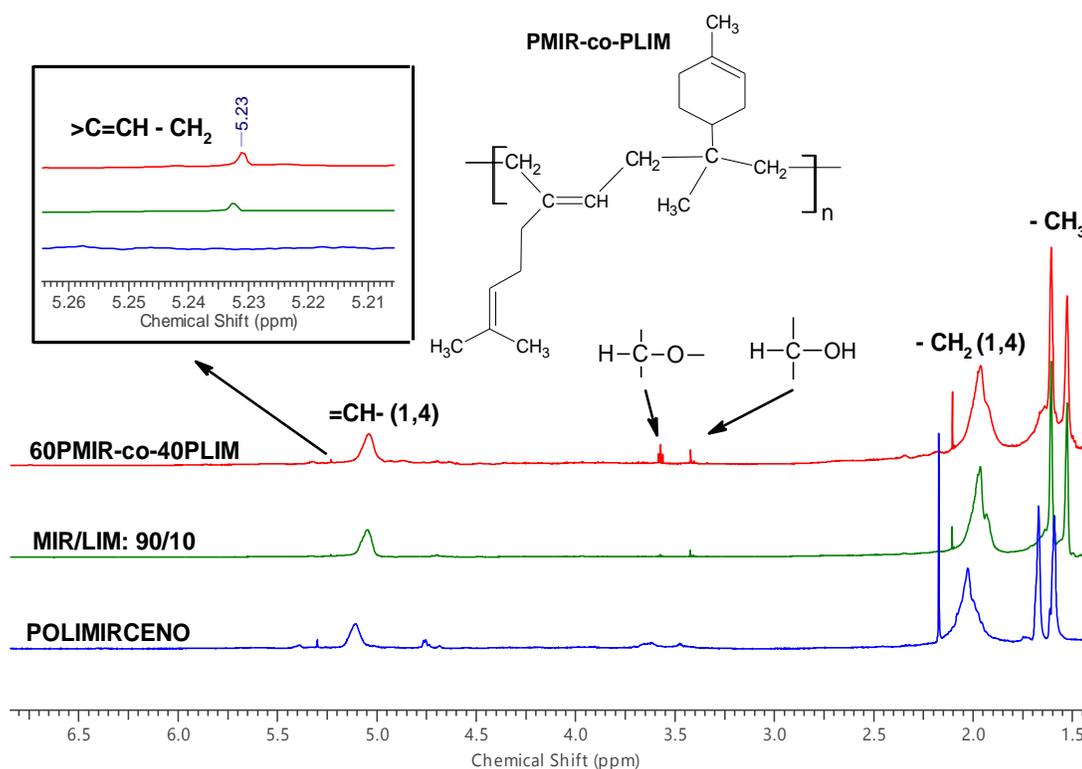
Sin embargo, estos resultados son interesantes, debido a que se le podría adicionar propiedades hidrofílicas al polimirceno, sin necesidad de adicionar un componente extra de alto costo. De acuerdo con Sharifi y colaboradores, el componente oxidado del polimirceno es el compuesto activo para el uso como antimicrobiano [85].



**Figura 3.12** Entrecruzamiento oxidativo del polimirceno

### 3.4.2 Copolímeros de Mirceno-Limoneno

Como técnica complementaria para corroborar la obtención del copolímero PMIRco-PLIM, se realizaron pruebas de  $^1\text{H}$ -RMN a los polímeros recuperados de las reacciones MIR-LIM. En la figura 3.13, se muestran los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN del polimirceno, del producto de la reacción MIR-LIM con relación 90/10, así como del copolímero 60MIR-co-40PLIM. En la literatura revisada para la copolimerización del limoneno con monómeros vinílicos [57-61] se reporta una señal para desplazamiento químico entre  $\delta = 5.2$ -5.6 ppm atribuido a los protones olefínicos del limoneno, dicha señal se observó en el espectro para 60MIR-co-40PLIM, además las señales correspondientes a los protones de los grupos metilo ( $-\text{CH}_3$ ) y metileno ( $-\text{CH}_2$ ), en comparación con el espectro  $^1\text{H}$ -RMN del polimirceno, se observaron intensificadas, lo cual indicó la incorporación de la unidad monomérica del limoneno al polimirceno.



**Figura 3.13** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN para el polimirceno y los productos obtenidos de las reacciones del Mirceno-Limoneno.

También se observó en el copolímero ,60MIR-co-40PLIM, señales para desplazamiento químico entre  $\delta = 3.2 - 3.6$  ppm, las cuales indicarían la formación de éteres y alcoholes como productos de oxidación [94-95].

### **3.5 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)**

Se determinó el peso Molecular de la fracción soluble de los polimircenos, los valores se reportan en la Tabla 3.2. Se observan diferentes pesos moleculares y polidispersidad dependiendo de las Concentraciones Micelares Criticas (CMC), concentraciones de iniciador KPS y tiempos de reacción empleados. Se puede apreciar en las reacciones a tiempo de reacción de 5 horas una disminución del peso molecular al aumentar la concentración de surfactante (por encima de la CMC). Esto puede atribuirse al menor confinamiento de monómero por micela formada, es decir el mirceno solubilizado en cada micela disminuye al aumentar la cantidad de sitios activos de la polimerización (micelas), dando como resultado cadenas poliméricas más cortas. También se puede observar que el peso molecular disminuye ligeramente al incrementar la concentración de iniciador. Se demuestra claramente que el peso molecular en la polimerización en emulsión, no solo depende de la cantidad de micelas que se encuentren en la emulsión sino de la cantidad de radicales libres disponibles para la iniciación de la polimerización [38, 48,70]. A baja concentración de iniciador, los pesos moleculares de las sustancias serán altos. A medida que aumenta la concentración de iniciador, se llegará a un punto en el cual sin importar si se sigue aumentando la concentración de iniciador, no disminuirá el peso molecular del polímero. Esto conlleva a pensar que el iniciador llega a un punto en el cual ya no tiene más micelas en las cuales reaccionar. En otras palabras, las micelas entrarían a ser el factor limitante para la reacción, y por más iniciador que se agregue, el peso molecular no variara en gran medida.

El peso molecular más alto se obtuvo cuando se utilizó 2.5 veces la CMC con la menor concentración de KPS (1.91 g/l) y tiempo de reacción de 7 horas y correspondió a 27,962 g/mol. Marvel *et al* [18] obtuvieron polimircenos con bajos pesos moleculares (2000 - 4000 g/mol) mediante polimerización en emulsión

iniciada con KPS. Es evidente que los peso moleculares, obtenidos en este trabajo, superaron a lo reportado por dichos autores, sin embargo también son polímeros de bajo peso molecular. Esto puede ser atribuido a mecanismos de transferencia degradativa de cadena que compitieron con la propagación ocasionando la terminación de las cadenas de polimirceno en crecimiento y la producción de bajas masas molares [51].

El porcentaje Gel (%) representó la fracción insoluble (entrecruzada) de los polimircenos y proporcionó información del grado de entrecruzamiento de los materiales.

**Tabla 3.2** Pesos moleculares, Índice de Polidispersidad y porcentaje Gel de los polimircenos.

Polímero	CMC	[KPS] (g/L)	Tiempo (h)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	Índice de polidispersidad (PDI)	Porcentaje Gel (%)
PMIR <sub>1.5CMC</sub>	1.5	1.91	5	23,103	1.53	10
PMIR <sub>2.0CMC</sub>	2.0	1.91	5	21,213	1.61	12
PMIR <sub>2.5CMC</sub>	2.5	1.91	5	19,596	1.49	11
PMIR <sub>[1.91g/L]</sub>	2.5	1.91	7	27,962	1.86	26
PMIR <sub>[2.86g/L]</sub>	2.5	2.86	7	26,365	1.77	31
PMIR <sub>[3.82g/L]</sub>	2.5	3.82	7	26,598	1.83	29
PMIR <sub>[1.91g/L]</sub>	3.0	1.91	7	21,516	1.82	32
PMIR <sub>[2.86g/L]</sub>	3.0	2.86	7	21,306	1.79	27
PMIR <sub>[3.82g/L]</sub>	3.0	3.82	7	19,800	1.84	31

### 3.6 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

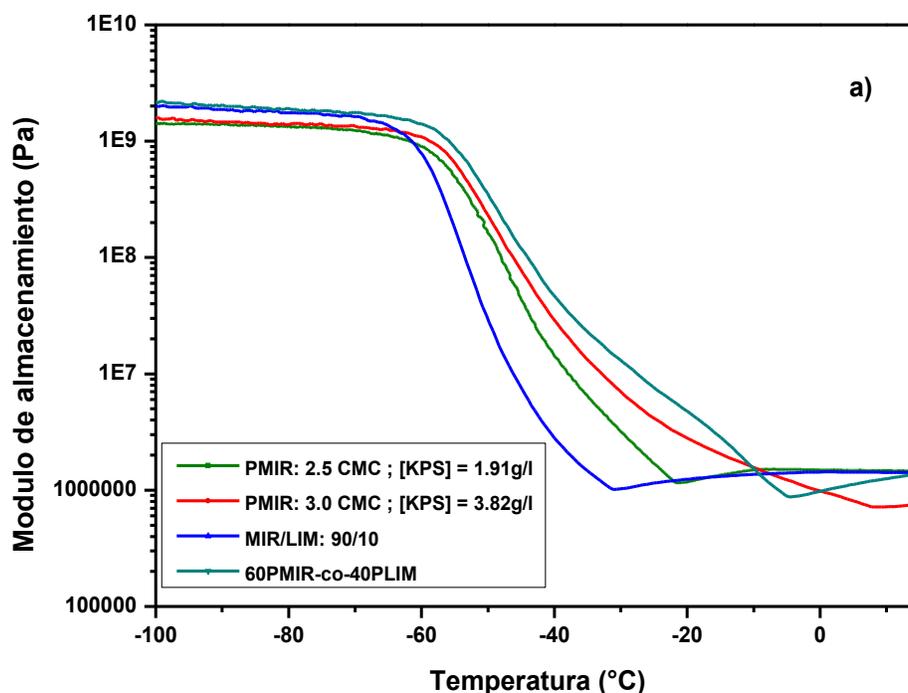
En la figura 3.14 se muestran las curvas del módulo de almacenamiento y de la  $\tan \delta$  contra la temperatura de los polimircenos (PMIR) y de los productos obtenidos de las reacciones MIR-LIM a relaciones 90/10 y 60/40, respectivamente.

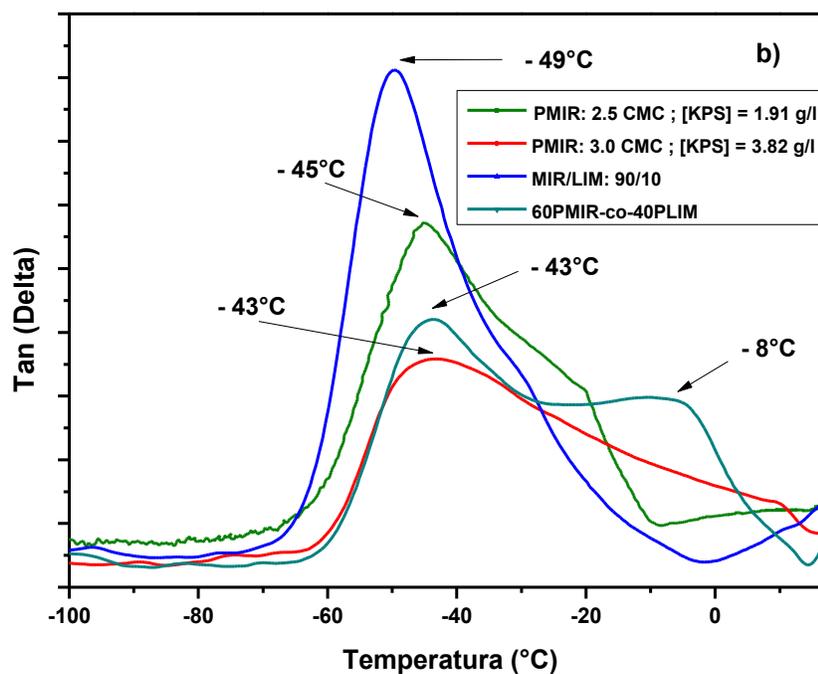
Para el caso de los polimircenos se observó, la transición vítrea como un pico de la  $\tan \delta$  y una caída del módulo de almacenamiento ( $E'$ ). La temperatura de transición vítrea fue tomada del punto máximo de la tangente de delta de los termogramas y los valores obtenidos se muestran en la figura 3.14b. Estos resultados mostraron, de manera clara, que la temperatura de transición vítrea de los polimircenos no es afectada por la variación en las concentraciones de surfactante (por arriba de la CMC) y de iniciador, ya que no existe una variación considerable de sus  $T_g$ 's. También se observó un aumento del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) en la transición elastomérica, entre los intervalos de temperatura alrededor de  $-18^\circ\text{C}$  y  $15^\circ\text{C}$ , comportamiento atribuido a cierto grado de entrecruzamiento en los materiales, lo cual disminuyó la movilidad de las cadenas incrementando su rigidez y consecuente aumento en el  $E'$  en dicha transición. El entrecruzamiento pudo ocurrir durante la elaboración y secado de las probetas.

Por otro lado, se observa que la curva  $\tan \delta$  para el producto de la reacción MIR-LIM con razón de 60/40 presenta dos relajaciones, las cuales aparecen respectivamente a  $-43^\circ\text{C}$  y  $-8^\circ\text{C}$ . La relajación a temperatura más baja se debe a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) correspondiente al PMIR (polimirceno), mientras que el pico a más alta temperatura es atribuida al copolímero MIR-LIM. Este fenómeno puede ser atribuido a reacciones de competición en la formación de homopolímeros y copolímeros por la distinta solubilidad de los monómeros en el medio de dispersión. El mirceno es más soluble en agua en comparación con el limoneno (prácticamente inmisible en agua) por lo que una concentración del primero llega a disolverse en la fase acuosa. Comienza el proceso de polimerización en dicha fase formándose oligoradicales de mirceno, los cuales difunden en las micelas y continúan su proceso de propagación. Dentro de las micelas se encuentran confinados ambos monómeros que reaccionan con las cadenas poliméricas en crecimiento de mirceno desarrollando así un proceso de competición en la formación de homopolímeros de MIR y copolímeros de MIR-LIM.

Al comparar las curvas de Módulo de almacenamiento contra temperatura de los polimircenos y el copolímero MIR-LIM se apreció un aumento significativo en el

módulo de almacenamiento del copolímero con respecto a los polímeros de mirceno, lo cual puede ser atribuido a la incorporación del limoneno en la cadenas poliméricas del copolímero proporcionándole rigidez al material. Debido a que solo se observó una relajación atribuida al copolímero se puede considerar que se obtuvo un copolímero al azar por lo que la composición real del copolímero se puede calcular utilizando la ecuación de Fox [96], se obtuvo que para el copolímero con la relación 60/40 la composición se encuentra en 66.97% de PMIR y 33.03% de PLIM. Lo anterior indicó que el monómero de MIR se incorpora más rápido en el copolímero, lo cual se puede atribuir a su mayor reactividad en comparación con el LIM. Por último, para el producto de la reacción MIR-LIM relación 90/10 solo se pudo determinar una fase la cual es atribuida al PMIR.



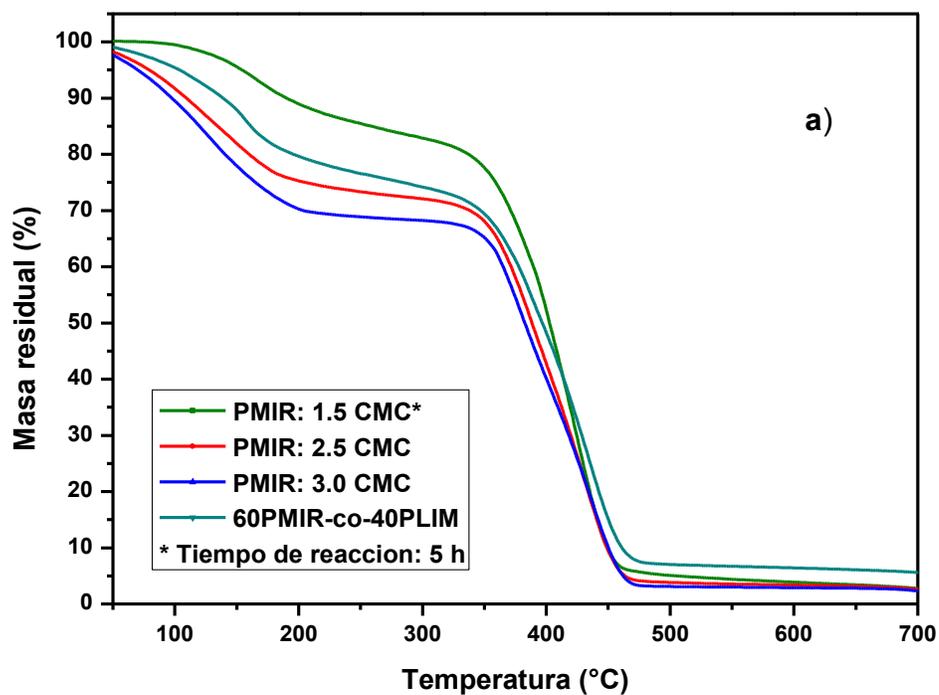


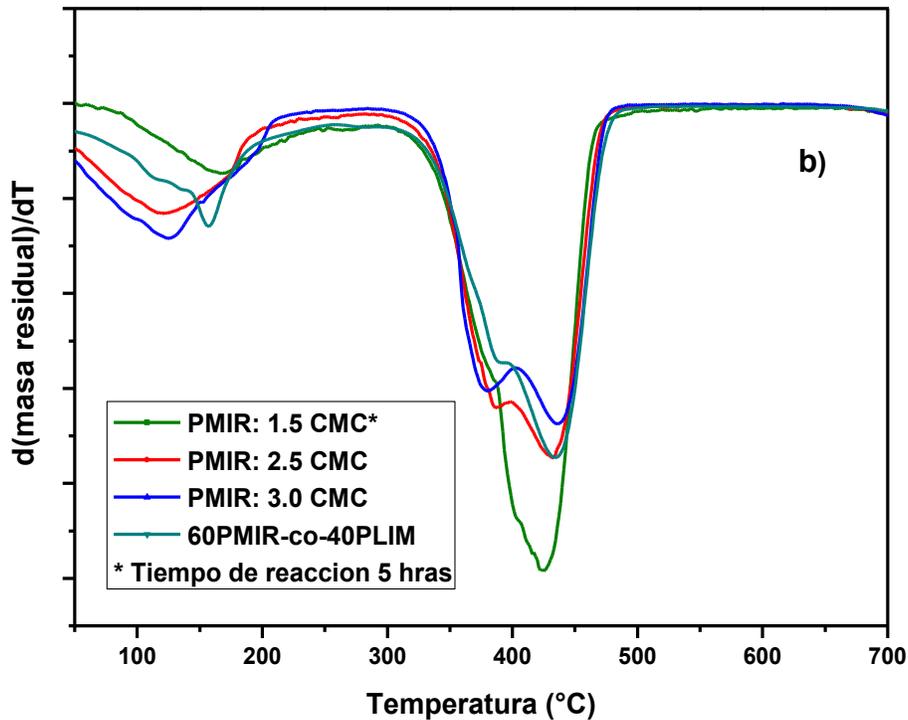
**Figura 3.14** Curvas del módulo de almacenamiento (a) y de la Tan Delta (b) contra temperatura, de los polimircenos y de los productos de las reacciones MIR/LIM.

### 3.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 3.15, se muestran los termogramas de TGA y DTGA de los polimircenos y del copolímero Mirceno-Limoneno obtenido de la relación 60/40. Se puede observar en el termograma de TGA (Figura 3.15a) que los polimircenos presentan distintos comportamiento dependiendo de su grado de entrecruzamiento. En el caso del polimirceno, obtenido a 1.5 veces la CMC y tiempo de reacción de 5 horas, se observó una pérdida inicial del 18 % en el intervalo de 50 a 286°C, la cual es atribuida a la pérdida de humedad y oligómeros. La degradación principal del polímero se observa en el intervalo de 304 a 498 °C con una caída brusca de masa producida por la degradación térmica de las cadenas poliméricas, la cual corresponde a una pérdida de peso del 77% en peso del material. En su termograma de DTGA, se observó un pico a 424°C que corresponde a la temperatura de descomposición máxima del polímero. En los termogramas de DTGA (Figura 3.15b)

de los polimircenos, obtenidos con 2.5 y 3.0 veces la CMC (7 horas de reacción), se observa un pico a 433°C que corresponde a la temperatura de descomposición máxima ( $DT_{max}$ ) de los polímeros. Sin embargo también se puede apreciar la presencia de otro pico a 382°C, el cual es atribuido a la degradación térmica o el rompimiento del entrecruzamiento de los polimircenos. La diferencia de este pico en los polímeros, está relacionado con el distinto grado de entrecruzamiento que presentan. De acuerdo a la literatura revisada [97] un aumento en el grado de entrecruzamiento propicia a un incremento en la estabilidad térmica. De esta forma, se observa un aumento en la máxima temperatura de descomposición de los polimircenos entrecruzados (PMIR 2.5 y PMIR 3.0) con respecto al polimirceno no entrecruzado (PMIR 1.5).





**Figura 3.15** Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) de los polimircenos y del copolímero MIR-LIM con relación 60:40

En la tabla 3.3, se muestran los intervalos de descomposición correspondientes a los polimircenos y al copolímero 60PMIR-co 40PLIM, así como sus correspondientes  $DT_{max}$ . Se observa que se obtuvieron intervalos de descomposición distintos para los polimircenos y para el copolímero. El valor de la  $DT_{max}$  del copolímero aumenta en comparación con los polimircenos (no entrecruzado y entrecruzados). Esto puede ser atribuido a la rigidización de la cadena del copolímero por la incorporación del limoneno, lo cual confiere al material un ligero aumento en su estabilidad térmica.

**Tabla 3.3** Temperaturas de descomposición ( $DT_{m\acute{a}x}$ ) de los polimircenos y del copolímero MIR-LIM

POLÍMEROS Y COPOLÍMERO	INTERVALO DE DESCOMPOSICIÓN I			INTERVALO DE DESCOMPOSICIÓN II		
	Intervalo Temp. (°C)	$DT_{m\acute{a}x}$ I (°C)	Pérdida de masa (%)	Intervalo Temp. (°C)	$DT_{m\acute{a}x}$ II (°C)	Pérdida de masa (%)
<b>PMIR: 1.5 CMC</b>	50-286	168	18	304-498	424	77
<b>PMIR: 2.5 CMC</b>	50-226	120	26	296-486	431	68
<b>PMIR:3.0 CMC</b>	50-219	124	26	294-491	435	65
<b>60PMIR-co-40PLIM</b>	50-247	156	22	303-490	436	67

## CONCLUSIONES

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo, se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron polímeros de Mirceno (polimircenos), a partir de diferentes concentraciones de iniciador KPS y surfactante SDS (por encima de la CMC), así como a distintos tiempos de reacción, utilizando la polimerización en emulsión. La mayor concentración de iniciador, surfactante y tiempo de reacción empleados, resultó en la mayor conversión de monómero a polímero. Por otra parte, el peso molecular más elevado se obtuvo al mayor tiempo de reacción, la menor concentración de iniciador KPS y 2.5 veces la CMC. Se apreciaron cambios significativos en los diámetros de partícula para los látex de los polímeros y en las velocidades de polimerización globales, por efecto de dichas variables, siendo más notorio el efecto de la concentración de KPS.
- De acuerdo a los espectros de FTIR, durante el proceso de polimerización del mirceno se favorece la reacción de los dobles enlaces  $C_1=C_2$  y  $C_3=C_4$ . Además, los polimircenos son muy susceptibles a la oxidación como lo indicó la presencia de bandas atribuidas a ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos productos de este proceso.
- De los análisis de  $^1H$ -NMR, se encontró que los polimircenos contienen defectos 1,2 *vinilo* y 3,4 junto con microestructuras 1,4-*cis* y 1,4-*trans*.
- Los polimircenos sintetizados mostraron una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) bajo cero. No existió cambio significativo en sus  $T_g$ 's por efecto de la variación de las concentraciones de iniciador KPS y surfactante SDS.
- El efecto del entrecruzamiento oxidativo de los polimircenos en las propiedades mecánico-dinámicas y térmicas fue muy evidente. Un aumento del entrecruzamiento generó un aumento en la rigidez de los polímeros y por lo tanto el aumento del módulo de almacenamiento en la transición

elastomérica y de la temperatura de descomposición total de las cadenas poliméricas como lo indicaron los análisis por DMA y TGA, respectivamente.

- El trabajo con la polimerización en emulsión del limoneno, variando la concentración de surfactante SDS (por encima de la CMC), tiempo de reacción, concentración y tipo de iniciador (KPS y BPO) no produjo ningún homopolímero de limoneno. Sin embargo, un copolímero de limoneno con mirceno se obtuvo mediante dicho proceso de polimerización.
- La conversión final del copolímero Mirceno-Limoneno pareció ser gobernado por un efecto de reacción de transferencia de cadena degradativa. Lo que se evidenció con el seguimiento gravimétrico, donde se pudo observar una disminución de la conversión final al aumentar la concentración de limoneno.

A modo de conclusión general se ha demostrado que el mirceno tiene potencial para ser convertido en polímero mediante polimerización en emulsión y que posee las características necesarias para crear a futuro un material con propiedades similares o mejores que otros hules sintéticos. Por el contrario, el limoneno muestra imposibilidad de crear polímeros y dificultad para reaccionar con el mirceno y producir copolímeros mediante dicha técnica, haciéndolo un compuesto poco propicio para emplear en métodos de polimerización radicálicos.

## RECOMENDACIONES

Finalmente, con base a los resultados obtenidos durante el trabajo de investigación, se hacen las siguientes recomendaciones:

- Trabajar con el empleo de un antioxidante en los productos de las reacciones (látex) para reducir el efecto de la oxidación y consecuente entrecruzamiento de los polímeros y copolímeros. Se sugiere el empleo de una solución alcohólica de fenil- $\beta$ -naftilamina.
- Caracterizar las fracciones insolubles de los polimircenos (entrecruzadas) mediante resonancia magnética nuclear de sólidos para un mejor entendimiento del proceso de entrecruzamiento.
- Estudiar más a detalle el mecanismo de la copolimerización del limoneno y mirceno para lograr una mejor comprensión del proceso y facilitar la mejora en la obtención del copolímero sintetizado.
- Caracterizar por ensayos a Tensión los polímeros de MIR y copolímeros de MIR-LIM, a fin de conocer y estudiar sus propiedades mecánicas (resistencia a la tensión, elongación y módulo elástico).
- Estudiar la copolimerización iónica de los monómeros MIR y LIM.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. E. L. Campos. Renewable Resource: a systematic approach. Academic Press, United Kingdom, 21-27,1980.
2. J.C.Handee; C.P Dawse; W.F Sharpe. Introduction to Forest and Renewable Resource. Waveland Press, Inc., Long Grove, Illinois, 2012.
3. C.Hill. An introduction to sustainable resource use. Earthscan, New York, 2010.
4. J. Dewulf; H.V Langenhove. Renewable-Based Technology: sustainability assessment. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
5. P.Castellanos. Uso eficiente y sostenible de los recursos naturales. Ediciones Universidad de Salamanca, 2007.
6. H.Graziani; P. Fornasiero. Renewable resource and renewable energy a global challenge. CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 2012.
7. R.P.Morgan;L.J Icerman. Renewable Resource utilization for development. Washington University in ST. Louis, 1981.
8. D.R.Bogati. Cellulose based Biochemicals and their applications. Tesis de licenciatura. Saimaa University of Applied Sciences, Finlandia, 2011.
9. K.Shusheel; B.S Keith; I. Kaur. Cellulose Fibers: Bio- and Nano-polymer composites. Springer Heildelberg, 2011.
- 10.K.Kamide. Cellulose and Cellulose Derivatives Molecular Characterization and its applications. Elsevier, B.V, 2005.

11. J. Zhao; H. Schaalad. Synthesis of Terpenes-Based Polymers. *Advances in Polymer Science*, 166(11), 151-190, 2012.
12. Norström E. "Terpenes as renewable monomers for biobased materials" KTH Chemical Science and Engineering". Stockholm, Sweden 2011.
13. J. L. Cawse; J.L. Stanford; R.H. Still. Polymers from renewable sources. III. Hydroxy-terminated myrcene polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **31** (7): 1963-1975, 1986.
14. A. Singh; M. Kamal. Synthesis and characterization of polylimonene: Polymer of an optically active terpene". *Journal of Applied Polymer Science* **125** (4): 1456–1459, 2011.
15. S. Chern. Principles and applications of emulsion polymerization. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
16. M.P. Stevens. *Polymer Chemistry: an introduction*. Oxford, New York, 1999.
17. A. J. Johanson; F.L. Mckennon; L.A. Goldblatt. Emulsion Polymerization of Myrcene. *Industrial & Engineering Chemistry* **40** (3): 500-502, 1948.
18. C.S. Marvel; C. Hwa. Polymircene. *Journal Polymer Science Vol. XVI*: 25-34, 1960.
19. A.J.D. Silvestre; A. Gandini, Terpenes: Major Sources, Properties and Applications, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, M.N. Belgacem and A. Gandini, Editors. 2008, ELSEVIER. p. 17 - 38.

20. A. Gandini. "Monomers and Macromonomers from Renewable Resources, in Biocatalysis in Polymer Chemistry" (ed K. Loos), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010; Vol. 1, 1-33.
21. M. A. Dubé; S. Salehpour. Applying the principles of green chemistry to polymer production technology. *Macromol. React. Eng.* 2014, 1, 7-28.
22. H. Surburg; J. Panten; B. Kurt. *Common Fragrance and Flavor Materials*. 5th ed. WILEY-VCH, Weinheim, 2006, p 52.
23. A.F Thomas; Y. Bessière, "Limonene", *Natural Product Reports*, 1989, 291–309.
24. F.M Kerton. *Alternative Solvents for Green Chemistry*. Cambridge, RSC Green Chemistry Series, 2013.
25. S. Ren; E. Trevino; M.A. Dubé. Copolymerization of Limonene with n-Butyl Acrylate. *Macromol. React. Eng.*, 4, 339-349, 2015.
26. F. Brum; F.N. Laux; M.M.C Forte. Synthesis of hydrocarbon polymers by cationic polymerization and their thermal properties. *Designed Monomers and Polymers*, 16, 291-301, 2013.
27. Y. Nakayama, Y. Sogo, Z. Cai ; T. Shiono, "Copolymerization of Ethylene with 1,1-disubstituted olefins catalyzed by ansa-(fluorenyl)(cyclododecylamido)dimethyltitanium complexes," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 51, 1223-1229, 2013.

- 28.S. Sharma ; A.K. Srivastava. Free radical copolymerization of limonene with butyl methacrylate: Synthesis and characterization. Indian J. Chem. Technol., 12, 62-67, 2005.
- 29.E. Derwich ; A. Manar ; Z. Benziane ; A. Boukir. GC/MS Analysis and In vitro Antibacterial Activity of the Essential Oil Isolated from Leaf of Pistacia lentiscus Growing in Morocco. World Applied Sciences 8 (10): 1267-1276, 2010.
- 30.A. Behr; L. Johnen. Myrcene as a Natural Base Chemical in sustainable. Chemsuschem, 2,1072-1095,2009.
- 31.P.M. Dewick. Medicinal Natural Product. A Biosynthetic Approach. John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- 32.J.Barton, K. Volka, M. Kaspar, V.Ruzicka .Anionic coordination dimerization of isoprene. Collect. Czech. Chem Common., 46, 1600-1606, 1981.
- 33.Goldblatt L.A; Palkin S. Vapor Phase Thermal Isomerization  $\alpha$ - and  $\beta$ -Pinene. J. Am. Chem. Soc., 63, 3517-22, 1941.
- 34.R. L Kenney; G.S Fisher. Photosensitized Oxidation of Myrcene. Journal of the American Chemical Society81 (16): 4288-4291, 1959.
- 35.I. Aranberri; B.P Binkes: J.H. Clint; P.D.I Fletcher. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensoactivos. Revista Iberoamericana de Polímeros, 7, 211-231, 2006.

36. Breen. J, Yen. A. Tapp.J. "Demulsification of asphaltene-stabilized emulsions-correlations of demulsifier performance with crude oil composition", *Petroleum Science and Technology*, 2003, 3, 437-447.
37. Fennema, O. R. *Química de los Alimentos*. Editorial Acribia, Zaragoza, España, 1993.
38. C.A. López Santamaría. *Modelo de Estabilidad de emulsiones poliméricas*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, 2011.
39. T.F. Tadros. *Applied Surfactants: principles and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, 2005.
40. P.A. Lovell; M.S. El-Aasser. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. John Wiley & Sons Ltd, 1997.
41. M.S. El-Aasser; E. D. Sudol. *Features of Emulsion Polymerization*, Chapter 2, Edited by P.A. Lovell; M.S. El-Aasser. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. John Wiley & Sons Ltd, 1997.
42. A.C. Albertsson. *Introduktion till polymerteknologi*, Chapter 12, 2007.
43. A. Klien; E. S. Daniels. *Formulation Components*, Chapter 6, Edited by: P.A. Lovell; M.S. El-Aasser. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. John Wiley & Sons Ltd, 1997.
44. P.A. Lovell. *Free-radical Polymerization*, Chapter 1, Edited by: P.A. Lovell; M.S. El-Aasser. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. John Wiley & Sons Ltd, 1997.

45. H. Y. Erbil. Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers. Chapter 4, 2000, CRC Press LLC.
46. R.H. Ottewill. Stabilization of Polymer Colloid Dispersions, Chapter 3, Edited by: P.A. Lovell; M.S. El-Aasser. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. John Wiley & Sons Ltd, 1997.
47. V.I. Eliseeva; S.S. Ivanchev, S.I. Kuchanov, A.V. Lebedev. Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry. New York: Plenum Publishing Corporation, 1981.
48. C.S. Chern. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. Prog. Polym. Sci, 31, 443-486, 2006.
49. Z.A. Horta. Macromoléculas. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Tomo II, Madrid, España, 1994.
50. F. Cavani; S. Albonetti; F. Basile; A. Gandini. Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks. Wiley-VCH, 2016.
51. G. Odian. Principle of polymerization. 4th edition, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA, p. 263, 2004.
52. P.A. Wilbon; F. Chu; C. Tang. Progress in Renewable Polymers from Natural Terpenes, Terpenoids, and Rosin. Macromolecular Rapid Communications, 34, 8-37, 2013.
53. W.J. Roberts; A.R. Day. A study of the polymerization of alpha-pinene and beta-pinene with Friedel crafts type catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **72** (3), 1226-1230, 1950.

54. M. Modena, R.B Bates, C.S Marvel .Some low molecular weight polymers of D-limonene and related terpenes obtained by Ziegler-type catalysts, *J. Polym. Sci. A: Gen. Papers*, 3 (3PA), 949 – 960, 1965.
55. J. Lu; H. Liang; R.J Zhang; Y.X Deng. Comparison of cationic polymerization of alpha- and beta-pinenes and limonene. *Acta Polym. Sinica* (6), 698 – 703, 1998.
56. T. Doiuchi; H. Yamaguchi; Y. Minoura. Cyclo-copolymerization of D -limonene with maleic-anhydride, *Eur. Polym. J.*, 17 (9), 961 – 968, 1981.
57. A.K. Srivastava; S. Sharma. Synthesis and characterization of copolymers of limonene with styrene initiated by azobisisobutyronitrile. *European Polymer Journal* 40(9): 2235–2240, 2004.
58. S Sharma; A.K Srivastava. Radical copolymerization of limonene with acrylonitrile: Kinetics and mechanism. *Polym.- Plast. Technol. Eng.* , 42 (3), 485 – 502, 2003.
59. S. Sharma; A.K. Srivastava. Alternating copolymers of limonene with methyl methacrylate: Kinetics and mechanism. *J. Macromol. Sci.: Pure Appl. Chem.* , A40 (6), 593 – 603, 2003.
60. S. Sharma; A.K. Srivastava. Radical co-polymerization of limonene with N-vinyl pyrrolidone: Synthesis and characterization .*Designed Monom. Polym.* , 9 (5), 503 – 516, 2006.
61. A.K. Srivastava; S. Sharma. Azobisisobutyronitrile-Initiated Free Radical Copolymerization of Limonene with Vinyl Acetate: Synthesis and

- Characterization. *Journal of Applied Polymer Science* 106(4): 2689–2695, 2007.
62. Y. Zhang; M.A. Dubé. Copolymerization of n-Butyl Methacrylate and D-limonene”. *Macromolecular Reaction Engineering* 8 (12): 805-812, 2014.
63. S. Sharma; A.K Srivastava .Synthesis and characterization of a terpolymer of limonene, styrene, and methyl methacrylate via a free-radical route. *J. Appl. Polym. Sci.* , 91 (4), 2343 – 2347 ,2004.
64. G. Mishra; A.K. Srivastava. Side-chain liquid-crystalline polymers with a limonene-co-methyl methacrylate main chain: Synthesis and characterization of polymers with phenyl benzoate mesogenic groups, *J. Appl. Polym. Sci.* , 102 (5), 4595 – 4600,2006.
65. C.M. Campos. Síntesis y caracterización de polímeros de  $\beta$ -mirceno con grupo amino terminal”. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de Yucatán, México, 2013.
66. J. Hilschmann; G.Kali. Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization. *European Polymer Journal*, 73, 363-373, 2015.
67. S. W. Choi; H. Ritter. Novel Polymerization of Myrcene in Aqueous Media via Cyclodextrin-Complexes. *e-Polymers*, 7(1) ,527-534, 2007.
68. J.Ugelstad; P.C Mork; P.Dahl. A kinetics investigación of the emulsion polymerization of vinyl chloride. *J.Poly. Sci*, 27, 49,1969.

- 69.H. Gerrens; W. Fink; E. Khonlein. Kinetics of the emulsion polymerization of vinyl chloride. J.Poly. Sci. C, 16, 2781,1967.
- 70.C.S Chern. Principles and applications of emulsion polymerization. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2008.
- 71.N. Oropeza Martínez; V. Díaz Ávila. Síntesis y caracterización de partículas poliméricas Núcleo - Coraza entrecruzada. Tesis de licenciatura. Instituto Politécnico Nacional, México. D.F, 2002.
- 72.N. Friis; L. Nyhagen. A kinetic study of the emulsion polymerization of vinyl acetate. Journal of Applied Polymer Science, 17(8), 2311-2327, 1973.
- 73.N. Friis; A.E Hamielec. Kinetic of vinyl chloride and vinyl acetate emulsion polymerization. Journal of Applied Polymer Science, 19(1) ,97-113, 1975.
- 74.R.L Zollars. Kinetics of the emulsion polymerization of vinyl acetate. Journal of Applied Polymer Science, 24(5), 1353-1370,1979.
- 75.I.A Penboss; D.H Napper; R.G Gilbert. Styrene emulsion polymerization. The effect of initiator charge. J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1 (79), 1257-1271, 1983.
- 76.I. Capek. Emulsion polymerization of butyl acrylate. Effect of the initiator type and concentration. Macromolecular Chemistry and physics, 195(4) ,1137-1146,1994.
- 77.N.P cheremisinoff. Handbook of Engineering Polymeric Materials. Marcel Dekker Inc. 195-196, 1997.

78. Y. Guangzhi; Z. Chunfeng; L. Zhang; Q. Hanxun; W. Xianying; Y. Jonhe. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile Microspheres by sopples emulsion polymerization. *Advanced Materials Research Vols.* 311-313, 571-575, 2011.
79. M. N. Gorsd, M. N. Blanco & L. R. Pizzio. Synthesis of Polystyrene microspheres to be used as template in the preparation of hollow spherical materials: Study of the operative variables. *Procedia Materials Science*, 1, 432-438, 2012.
80. R.M. Dewa; K. Quarta; S. Winard. Preparation of Polystyrene using surfactant-Free emulsion Polymerization. *Modern Applied Science*, 9(7) ,121-126,2015.
81. Y. Zhang. Copolymerization of Limonene. Tesis de Maestría. University of Ottawa, Canadá, 2014.
82. Y. Zhang; M.A Dubé. Modelling Degradative Chain Transfer in d-Limonene/2-ethylhexy acrylate free radical copolymerization. *Polymer Reaction Engineering*. 360(1) ,185-191,2016.
83. P.A Weerts. Emulsion Polymerization of Butadiene: A Kinetic Study. Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands, 1990.
84. G. Billuart; E. Bourgeat-Lami; M.Lansalot; V.Monteil. Free Radical Emulsion Polymerization of Ethylene. *Macromoleculas*, 47, 6591-6600, 2014.
85. M.S. Sharifi; D. Ebrahimi; D.B. Hibbert; J. Hook; S. L. Hazell. Bio-Activity of Natural Polymers from the Genus Pistacia: A validated Model for Their Antimicrobial Action. *Global Journal of Health Science* 4(1): 149-161,2012.

86. P.D Bartlett; R. Altschul. The Polymerization of Allyl Compounds. I. Factors Governing the Acyl Peroxide-Induced Polymerization of Allyl Acetate, and the Fate of the Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 67 (5), 812-816, 1945.
87. R. Dowbenko. Allyl Monomers and Polymers. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 250, 2003.
88. A. Gobbi; G. Frenking. Resonance Stabilization in Allyl Cation, Radical, and Anion. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (20), 9275–9286, 1994.
89. M. Litt; F. R. Eirich. Polymerization of allyl acetate. *J. Polym. Sci.* 45 (146), 379-396, 1960.
90. R. A. Bernhard; A. G. Mark. The oxidation of terpenes. I. Mechanism and reaction products of the d-limonene autoxidation. *Journal Food Science.* 25(4), 517-530, 1960.
91. A. Pena; S. Veiga; M. Sapelli; N. Martínez; V. Márquez; E. Dellycasa; J. Bussi. Limonene oxidation by molecular oxygen under solvent free conditions: the influence of peroxides and catalyst on the reaction rate. *Reaction Kinetics, mechanism and catalysis* 107(2), 263-275, 2012.
92. K.J. Van Der Berg; J. Van Der Hurst; J.J. Boon; O.O. Sudmeijer. Cis-1,4-poly- $\beta$ -myrcene ; the structure of Polymeric Fraction of Mastic Resin (*Pistacia lenticus* L.) Elucidated. *Tetrahedron Letters* 39, 2645-2640, 1998.
93. G.H. Miller; W.J. Leung. Oxidation of polyisoprene Popcorn Polymer .II. Gravimetric Analysis. *Journal of Macromolecular Science: Part A-Chemistry* 5(2), 443-452, 1971.

94. S.F. Pedersen; A.M. Myers. Understanding the principles of Organic Chemistry: A laboratory course. Brooks/Cole Cengage Learning, 147-148, 2010.
95. A.K. Brownick. Current Topics in Elastomers Research. CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 464-468, 2008.
96. O. Olabisi; M.R. Lloyd; T. Montgomery. Polymer-Polymer Miscibility. Academic Press, 1997.
97. P. Rybinski; A.K. Jastrzabek; G. Janowska. Thermal Properties of Diene Elastomers. Polymer Science. 56(4), 477-486, 2013.