

72 24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**EFFECTO DE LA TENSION SUPERFICIAL
EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
RAUL HECTOR MUNGUIA LUNA

FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1990



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

1. INTRODUCCION

2. OBJETIVOS

3. FUNDAMENTOS TEORICOS

3.1 Termodinámica de Superficies

3.1.1 Interfases

3.1.2 Tensión superficial y energía superficial

3.1.3 Adsorción y presión superficial

3.1.4 Convenciones para el tratamiento de superficies

3.1.5 Termodinámica de superficies

3.1.6 Isotermas de adsorción y ecuaciones de estado superficiales

3.2 Polimerización en Emulsión

3.2.1 Características generales

3.2.2 Mecanismos de formación de partículas

3.2.3 Cinética

3.2.4 Monodispersidad

3.2.5 Efecto de la concentración de tensoactivo en la polimerización en emulsión

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

4.1.1 Tensoactivos

4.1.2 Monómero

4.1.3 Iniciador

4.2 Equipo

4.2.1 Tensiómetro

4.2.2 Reactor

4.2.3 Analizador de partículas

4.3 Métodos

4.3.1 Tensión superficial

4.3.2 Polimerización

4.3.3 Dispersión de tamaños

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Resultados Experimentales

5.1.1 Lecturas de tensión superficial, a proporción constante

5.1.2 Lecturas de tensión superficial, a proporción variable

5.2 Tratamiento de los Datos

5.3 Cálculo de la Concentración Micelar Crítica

5.3.1 Aerosol MA-80

5.3.2 Aerosol 22

5.3.3 Mezcla A (Aerosol MA-80, 89.64% fracción mol/ Aerosol 22, 10.36% fracción mol)

5.3.4 Mezcla B (Aerosol MA-80, 98.46% fracción mol/ Aerosol 22, 1.54% fracción mol)

5.4 Ecuación de Gibbs

5.4.1 Aerosol MA-80

5.4.2 Aerosol 22

5.4.3 Mezcla A

5.4.4 Mezcla B

5.5 Ecuación de Vóimer

5.5.1 Aerosol MA-80

5.5.2 Aerosol 22

5.5.3 Mezcla A

5.5.4 Mezcla B

5.6 Ecuación de Van der Waals

5.6.1 Aerosol MA-80

5.6.2 Aerosol 22

5.6.3 Mezcla A

5.6.4 Mezcla B

5.7 Ecuación de Flory-Huggins

5.7.1 Aerosol MA-80

5.7.2 Aerosol 22

5.7.3 Mezcla A

5.7.4 Mezcla B

5.8 Comparación de Condiciones de Polimerización con CMC de los Tensoactivos

6. CONCLUSIONES

7. APENDICE (TABLAS Y GRAFICAS)

7.1 Lecturas de Tensión Superficial, a Proporción Constante

7.2 Lecturas de Tensión Superficial, a Proporción Variable

7.3 Comparación de Condiciones de Polimerización con CMC de los Tensoactivos y Area de la Molécula

7.4 Transformaciones de Datos

8. BIBLIOGRAFIA

**EFFECTO DE LA TENSION SUPERFICIAL
EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION**

1. INTRODUCCION

La importancia de la polimerización en emulsión se refleja en la cuantiosa literatura y en el número de patentes solicitadas en los últimos diez años. Estos estudios están dirigidos a las técnicas de polimerización, métodos de adición del monómero, locus de formación del polímero y teorías de formación, pH de la emulsión, influencia de la cantidad de iniciador, velocidad de agitación y distribución de tamaños de las partículas. El proceso puede ser batch (añadiendo todos los componentes al iniciar), semicontinuo (añadiendo el monómero continuamente o en incrementos) o continuo (añadiendo todos los materiales en forma continua). El estudio del área superficial y distribución de partículas depende en gran medida de la tensión interfacial y por lo tanto de la estructura y concentración de los agentes con actividad superficial o tensoactivos. De esta propiedad superficial dependen tamaños, distribución, estabilidad y características finales del polímero terminal.

La función de los tensoactivos en los procesos de polimerización en emulsión es de primera importancia. De estos materiales dependen propiedades como: tamaño de partícula, distribución de tamaños, estabilidad del látex y posibilidad de fácil floculación al final, en caso de utilizarse como plástico de ingeniería. La característica esencial de la polimerización en emulsión está en que se lleva a cabo en una serie de sitios o loci separados unos de otros y que normalmente no contienen más de un radical activo. Entre los efectos del emulsificante o tensoactivo se cuentan la estabilización del monómero en emulsión, solubilización del monómero en micelas, estabilización de las partículas

de látex, solubilización del polímero, catálisis de la reacción inicial y acción como agente de transferencia o retardadores que da lugar a la unión de residuos de emulsificante al polímero formado (1).

El presente estudio está orientado al análisis del efecto de mezclas de tensoactivos derivados del ácido succínico en la obtención de látices monodispersos de poliestireno de diámetro inferior a 100 nm que eventualmente puedan utilizarse como semilla para obtener copolímeros estructurados.

2. OBJETIVO

La dependencia del tamaño y distribución de tamaño de partícula en función de las propiedades termodinámicas y superficiales del tensoactivo o mezclas tensoactivas ha sido poco estudiado. Se encuentran en la literatura numerosos estudios comparativos empíricos y semiempíricos sobre el efecto del emulsificante en la polimerización en emulsión, sin embargo, la visión formal y sistemática, apoyada en las propiedades básicas de la física del tensoactivo aun no es práctica común.

La obtención de látices monodispersos de poliestireno con diámetros menores a los 100 nm que serán destinados, vía semilla, a la obtención de copolímeros estructurados requiere que el papel de las mezclas de tensoactivos esté mejor definida que lo que se tiene actualmente en la literatura.

Uno de los dos tensoactivos aniónicos utilizados, dihexilsulfosuccinato de sodio (Aerosol MA-80, American Cyanamid) ha sido mencionado como adecuado para obtener látices monodispersos (1), (2). El segundo tensoactivo, también aniónico, N-(1,2 dicarboxietil)-N-octadecil sulfosuccinamato tetrasódico, (Aerosol 22, American Cyanamid) se menciona en la literatura técnica de esta empresa como sugerencia para obtener también tamaño pequeño de partícula en polimerización en emulsión (3). Este dato, así como la estructura química : distinta de ambos tensoactivos hace suponer que su comportamiento combinado en la polimerización será interesante de estudiar.

En la evaluación formal de estos materiales es necesario conocer la concentración micelar crítica (cmc) de los tensoactivos puros y de mezclas, así como el área superficial de estos. Se hace a pesar de que la cmc de los tensoactivos puros está reportada en la literatura (3), básicamente porque la mayoría de los tensoactivos son mezclas de homólogos (1) que son difíciles o imposibles de analizar o purificar. Los dos emulsificantes reportan cmc muy diferentes entre sí.

3. FUNDAMENTOS TEORICOS

3.1 Termodinámica de Superficies

3.1.1 Interfases

La región entre dos fases en bulto se conoce como una interfase, aunque cuando una de las dos fases es un gas o vapor también se le asigna el término de superficie. Desde el punto de vista termodinámico, una interfase puede considerarse como un plano matemático o como una fase con espesor finito. El material en una interfase tiene propiedades y características energéticas distintas que el bulto. Estas diferencias han dado lugar al estudio de la fisicoquímica de superficies.

3.1.2 Tensión superficial y energía superficial

Una gota de un componente líquido en equilibrio con su vapor adquiere espontáneamente una forma esférica, forma que corresponde a la mínima superficie para un volumen dado. De aquí la necesidad de aplicar una fuerza para aumentar el área superficial, ya que las moléculas superficiales se encuentran en un estado de mayor energía que las moléculas en el bulto del líquido. Las moléculas en la superficie presentan un número menor de vecinos en relación al bulto. El cambio de energía libre asociado a la formación isotérmica irreversible de una superficie de líquido es la energía libre superficial o energía libre superficial en exceso. Esta energía libre superficial en exceso no es la energía libre total de las moléculas en la superficie sino la energía libre en exceso que poseen las moléculas en virtud de su estancia superficial. Las moléculas en la superficie están sujetas a una atracción neta hacia el

interior y normal a la superficie. La superficie está sujeta a una tensión lateral que da origen al fenómeno de tensión superficial. Las unidades de tensión superficial y de energía libre superficial en exceso son dimensionalmente equivalentes. Las unidades de tensión superficial, en unidades de fuerza son mNm^{-1} (milinewtons por metro) o dinas cm^{-1} (dinas por cm). Las unidades de energía libre superficial en exceso son mJm^{-2} (milijoule por metro cuadrado) o erg cm^{-2} (erg por centímetro cuadrado). Cuando un líquido puro está en equilibrio con su vapor y por lo tanto no ocurre adsorción, las dos cantidades anteriores son numéricamente iguales.

Para dos líquidos parcialmente miscibles, mutuamente saturados y en equilibrio termodinámico, las fuerzas que actúan sobre las moléculas de la superficie son similares a las encontradas en el sistema líquido-vapor. Al reemplazar el vapor por una fase condensada, la atracción mutua de las moléculas diferentes a través de la interfase representa una contribución energética adicional. La energía libre requerida para la formación de la interfase es la energía libre interfacial en exceso. La energía libre interfacial específica en exceso para líquidos puros es dimensionalmente equivalente y numéricamente igual a la tensión superficial.

3.1.3 Adsorción y presión superficial

La adsorción consiste en el reparto de una especie química entre la fase de bulto y la interfase. En el caso de un sólido en equilibrio con un gas, el gas suele estar más concentrado en la región de la superficie y se dice que el gas está adsorbido positivamente. Hay casos en que la especie química está menos adsorbida en la región interfacial que en el bulto y entonces el ma

terial se encuentra con una adsorción negativa.

En sistemas multicomponentes, la tensión superficial puede variar con la composición. Esta variación de la tensión superficial con la composición está formalmente descrita por la ecuación de adsorción de Gibbs que indica un decremento de la tensión superficial con la adsorción positiva. Si σ_0 denota el valor de la tensión superficial del solvente y σ la de la solución, la diferencia $\sigma_0 - \sigma$ constituye la presión superficial o la presión bidimensional ejercida por las moléculas adsorbidas en la superficie. El espesor de la capa adsorbida depende de la naturaleza del sistema, pero usualmente en la interfase líquido-líquido y líquido-vapor la capa adsorbida está constituida por una molécula de espesor o monocapa. En adsorción sólido-gas se obtienen monocapas cuando el adsorbido se encuentra a presión suficientemente baja, pero a presiones mayores se forman capas de varias moléculas de espesor, o multicapas.

Uno de los objetivos principales del estudio de superficies es determinar la cantidad de materia adsorbido en la interfase. La ecuación de adsorción de Gibbs es la expresión termodinámica fundamental que relaciona la concentración superficial o concentración en exceso con la tensión superficial y la actividad en el bulto. En los sistemas en los que la tensión superficial es fácilmente medible, la ecuación de adsorción de Gibbs se usa para determinar la concentración superficial.

3.1.4 Convenciones para el tratamiento de superficies

En los sistemas reales existe una distancia infinita a través de la cual una

interfase cambia gradualmente sus propiedades entre fases de bulto. Una manera de tratar la interfase es como una fase adicional con volumen y espesor finitos, separada de las fases de bulto adyacentes. El tratamiento es análogo al de las fases en bulto, excepto por los términos adicionales de tensión superficial y área. La figura (1) muestra el modelo; las regiones α y β son fases de bulto homogéneas separadas por la fase superficial planar, S. Ambas fases son homogéneas hasta los planos AA' y BB'. Todos los cambios en propiedades tienen lugar en la región entre AA' y BB'. Arbitrariamente, la fase superficial tiene un espesor no menor de un diámetro molecular. Usando esta convención, las funciones termodinámicas extensivas y el número de moles que aparecen en las expresiones termodinámicas relacionadas con la fase superficial son cantidades totales. En la convención de Gibbs, la interfase se contempla como un plano matemático o región de volumen interfacial nulo.

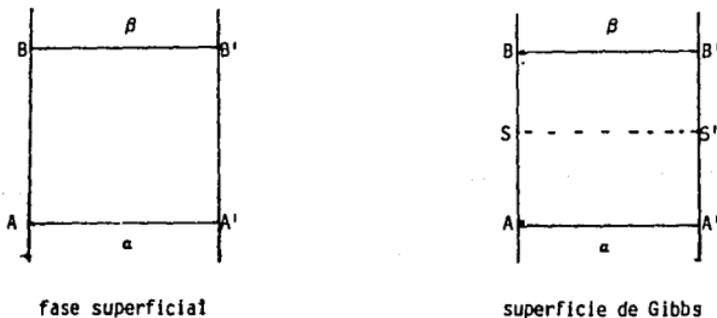


FIGURA 1

Las fases α y β son homogéneas hasta los planos AA' y BB' respectivamente.

La superficie divisoria tiene espesor y volumen nulo y se designa como SS' . Se encuentra entre los planos AA' y BB' , paralela a éstos y en posición arbitraria. La cantidad de componente adsorbido se mide como su exceso superficial, definido como la cantidad de componente i en la unidad de área en la región entre AA' y BB' y la diferencia en la cantidad de componente i que hubiera ahí si las fases en bulto se extendieran sin cambio hasta SS' . Las propiedades termodinámicas extensivas de la superficie se denotan de manera análoga.

3.1.5 Termodinámica de superficies

Energía interna. El sistema a considerar consiste al menos de dos fases y una interfase mutua, donde las fases α y β se encuentran en equilibrio. Para un sistema cerrado compuesto por dos fases, sin la consideración de los efectos de superficie, la expresión que define la energía interna para el sistema es:

$$dU = dQ + dW \quad (1)$$

en donde dQ es el calor adsorbido por el sistema por un cambio diferencial y dW es el trabajo realizado durante el proceso. Para un sistema en equilibrio, donde los cambios diferenciales son reversibles y el trabajo está asociado solamente con cambios de volumen, $dW = -pdV$, en donde V es el volumen y p es la presión del sistema. Mas aparte, $dQ = TdS$ en donde S es la entropía y T es la temperatura del sistema. La ecuación toma la forma:

$$dU = TdS - pdV \quad (2)$$

Si el sistema es abierto entre fases:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3)$$

Aquí, μ_i es el potencial químico del componente i y n es el número de moles de la especie i en el sistema.

Si consideramos la interfase, el trabajo realizado puede modificar el área de la interfase, así como el volumen de las fases en bulto adyacentes, por lo tanto:

$$dW = -pdV + \sigma dA \quad (4)$$

en donde σ es la tensión superficial y A es el área de la interfase. Si la interfase está en equilibrio con el bulto, es decir, si el potencial químico es el mismo en ambas regiones, la ecuación anterior adquiere la forma:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$$

De aquí surge la definición de tensión superficial:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} \quad (6)$$

Es necesario escoger una notación para los parámetros de superficie: el subíndice s para la superficie planar y bajo la convención de la superficie divisoria de Gibbs $V^\sigma = 0$.

La energía interna del sistema que comprende a las fases α , β y la interfase es la suma de las energías internas de cada una de las fases y entonces:

$$U = U^{\alpha} + U^{\beta} + U^S \quad (7)$$

que representan las energías internas de las fases y la interfase respectivamente. Diferenciando:

$$dU = dU^{\alpha} + dU^{\beta} + dU^S \quad (8)$$

Para la superficie solamente:

$$dU^S = TdS^S - pdV^S + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^S \quad (9)$$

\sum_i denota la sumatoria sobre todas las fases presentes en el sistema. El superíndice no se usa para las propiedades intensivas del sistema ya que estas son las mismas para todo el sistema.

Energía libre de Helmholtz. Consideremos la función de Helmholtz:

$$A^S = U^S - TS^S \quad (10)$$

y en su forma diferencial:

$$dA^S = dU^S - TdS^S - S^S dT \quad (11)$$

De las ecuaciones (9) y (11) resulta:

$$dA^S = -S^S dT - p dV^S + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (12)$$

Esta ecuación se refiere solo a la fase superficial. Para todo el sistema la energía libre de Helmholtz es:

$$dA = -S dT - p dV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (13)$$

Se obtiene una ecuación útil a partir de la anterior, manteniendo constantes las propiedades intensivas T, p, μ_i y σ .

$$A^S = -pV^S + \sigma A + \sum_i \mu_i dn_i^S \quad (14)$$

Se obtienen dos nuevas definiciones de tensión superficial:

$$\sigma = \left(\frac{A^S}{A} \right)_{T, V^S, n_i^S} \quad (15)$$

$$\sigma = \left(\frac{A}{A} \right)_{T, V, n_i} \quad (16)$$

La ecuación (16) es una de las formas más usadas, aunque la ecuación (15) es útil cuando se trata de monocapas insolubles.

Energía libre de Gibbs. Las dos definiciones de energía libre son:

$$G = A^S + pV^S = U^S - TS^S + pV^S \quad (17)$$

$$G = A^S + pV^S = A^S - \sigma A + pV^S \quad (18)$$

La forma diferencial de (17) con (9) es:

$$dG^S = -S^S dT + V^S dp + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (19)$$

o para todo el sistema:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (20)$$

$$G = G^a + G^b + G^S \quad (21)$$

La definición de tensión superficial en términos de G es:

$$\sigma = \left(\frac{G}{A} \right)_{T, p, n_i} \quad (22)$$

La definición alterna de energía libre de Gibbs según la ecuación (18) para la superficie:

$$dG^S = -S^S dT + V^S dp - A d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i \quad (23)$$

La energía libre de Gibbs para el sistema es:

$$G = G^a + G^b + G^S \quad (24)$$

y

$$dG = -SdT + Vdp - A d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i \quad (25)$$

Integrando la ecuación (23), y manteniendo constantes las variables intensivas se obtiene:

$$G^S = \sum_i \mu_i dn_i \quad (26)$$

Tensión superficial y energía libre de superficie. Fue ya señalado que para un líquido puro, la tensión superficial es la energía libre superficial en exceso. Cuando se presenta más de un componente y existe adsorción la energía libre superficial se ve modificada por la presencia de componentes adicionales. Bajo la convención de Gibbs, donde $V^S = 0$, la ecuación (14) se reduce a:

$$A^S = \sigma A + \sum_i \mu_i dn_i^S \quad (27)$$

o

$$A^S = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i^S \quad (28)$$

referido a la unidad de área, donde Γ_i^S denota la concentración superficial en exceso por unidad de área. A menos que el último término sea cero, lo cual ocurre si no hay adsorción, la energía libre superficial en exceso no es igual a la tensión superficial.

Potenciales químicos. De las ecuaciones anteriores se advierte que hay una serie posible de definiciones del potencial químico en sistemas que contienen una superficie, dependiendo de las condiciones de operación. De la ecuación (13):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (29)$$

De la ecuación (12):

$$\mu_i^S = \left(\frac{\partial A^S}{\partial n_i^S} \right)_{T, V^S, n_j^S} \quad (30)$$

y si la superficie está en equilibrio con el bulto:

$$\mu_i = \mu_i^S \quad (31)$$

Ecuación de adsorción de Gibbs. La ecuación de adsorción de Gibbs es la expresión termodinámica fundamental que relaciona la concentración superficial (o exceso superficial) de una especie con la tensión superficial y la actividad en bulto del material adsorbido. Si la tensión superficial puede medirse directamente, la ecuación de adsorción de Gibbs puede ser usada para medir tensión superficial.

Considerando el sistema divisorio de Gibbs, una fase α , una fase β en equilibrio y una superficie s dividiéndolas, para el sistema constituido de tal manera podemos escribir:

$$G = G^\alpha + G^\beta + G^S \quad (33)$$

Para las fases en bulto:

$$G = U + pV - TS + \sum_i \mu_i n_i \quad (34)$$

en donde los términos de potencial químico se suman para todos los componentes i . El término de volumen se reemplaza por un término de área en la correspondiente expresión de G_s , de la ecuación (34):

$$G^S = U^S + \sigma A - TS^S + \sum_i \mu_i n_i \quad (35)$$

Sustituyendo las ecuaciones (34) y (35) en la ecuación (33) y tomando la derivada total obtenemos:

$$dG = \sum_{\alpha, \beta, S} (dU + p dV + V dp - T dS - S dT + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i) + Ad\sigma + \sigma dA \quad (36)$$

Para un proceso reversible:

$$dU = dQ - dW = \sum_{\alpha, \beta, S} T dS - (pdV + W_{noe-pV}) \quad (37)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (32) se obtiene:

$$dG = \sum_{\alpha, \beta, S} (V dp - S dT + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i - dW_{noe-pV}) + Ad\sigma + \sigma dA \quad (38)$$

Esta expresión puede simplificarse considerando que σda puede igualarse a trabajo no relacionado con presión-volumen cuando se trata de energía superficial:

$$dG = \sum_{\alpha, \beta, S} (V dp - S dT + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i) + Ad\sigma \quad (39)$$

Introduciendo una nueva relación:

$$dG = Vdp - SdT - \sum_i \mu_i dn_i \quad (40)$$

Aplicando la ecuación (36) a las fases en bulto y a la superficie y restando el resultado a la ecuación (35):

$$\sum_i n_i^a d\mu_i + \sum_i n_i^b d\mu_i + \sum_i n_i^s d\mu_i + Ad\sigma = 0 \quad (41)$$

Cuando sólo se está considerando una fase, sólo uno de los términos en la ecuación (26) se requiere y sólo una de las sumatorias de la ecuación (37) sobrevive. El resultado en este caso es la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (42)$$

Esta relación permite la evaluación de la actividad de un componente a partir de las medidas hechas a otro en las soluciones binarias. Por medio de la ecuación de Gibbs-Duhem podemos eliminar los términos de la ecuación (37) que se aplican a la fase en bulto y escribir:

$$\sum_i n_i^s d\mu_i + Ad\sigma = 0 \quad (43)$$

Esta es la ecuación de adsorción de Gibbs que relaciona la σ con el número de moles y el potencial químico de los componentes en la interfase. Considerando sólo sistemas de dos componentes, identificaremos al solvente con el número 1 (generalmente agua) y al soluto con el número 2. En estos términos la ecuación

ción (43) se convierte en:

$$n_1^S d\mu_1 + n_2^S d\mu_2 + A d\sigma = 0 \quad (44)$$

Dividiendo la ecuación entre a (área) obtenemos:

$$d\sigma = -\frac{n_1^S}{A} d\mu_1 - \frac{n_2^S}{A} d\mu_2 \quad (45)$$

La cantidad $n_i^S / A = \Gamma_i$ se le conoce como exceso superficial del componente i.

$$\Gamma_i = \frac{n_i^S}{A} \quad (46)$$

De la ecuación (45) y (46) se obtiene:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (47)$$

Por convención de Gibbs, $\Gamma_1 = 0$, por lo que:

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (48)$$

En el equilibrio entre la fase interfacial y la fase en bulo:

$$d\mu_1 = RT d(\ln x_1) \quad (49)$$

en donde x_1 es la fracción mol de cualquier componente i.

Finalmente:

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d(\ln x_2)} T \quad \text{ó} \quad \Gamma_2 = - \frac{x_2}{RT} \frac{d\sigma}{dx_2} T \quad (50)$$

3.1.6 Isotermas de adsorción y ecuaciones de estado superficiales

Una isoterma de adsorción relaciona la presión en el bulto o concentración de una especie con la concentración de superficie, a temperatura constante:

$$c = k f(\Gamma) \quad (51)$$

En donde c es la concentración en el bulto, k es una constante de reparto y Γ es la concentración superficial.

Una expresión que describe el comportamiento de las moléculas de la superficie es una ecuación de estado superficial y relaciona la presión de superficie a la concentración superficial. Esta ecuación es un análogo de la ecuación de estado de los gases y puede escribirse como:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = RT f(x_1) \quad (52)$$

en donde la diferencia entre la tensión superficial del solvente puro y la tensión superficial del soluto mas solvente se define como presión superficial, π .

Una ecuación de estado superficial se concierne con los movimientos laterales y las interacciones. Una isoterma de adsorción además se ocupa de las

interacciones normales a la superficie entre el adsorbente y el adsorbido. Es posible intercambiar una expresión por otra mediante la ecuación de adsorción de Gibbs. El procedimiento general consiste en investigar sobre la naturaleza de la película adsorbida; seleccionar una isoterma o ecuación de estado superficial de un modelo específico y probar la ecuación con los datos experimentales.

Fracción de espacios ocupados y área de saturación. Si Γ representa la concentración superficial, en moles/cm², Γ_s será la concentración superficial de saturación, también en moles/cm². La fracción de espacios ocupada, θ , será:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad (53)$$

Y la fracción de espacios vacíos es:

$$1 - \theta = 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad (54)$$

El área superficial es el inverso de la concentración superficial:

$$A = \frac{1}{\Gamma} \quad (55)$$

Llevando el área superficial a saturación tenemos el área molecular (A_0) y su inverso será la concentración superficial de saturación:

$$A_0 = \frac{1}{\Gamma_s} \quad (56)$$

Ecuación de estado ideal. Para soluciones suficientemente diluídas, la variación de la tensión superficial o tensión interfacial es lineal con respecto a la concentración:

$$\frac{d\pi}{dx_2} = \text{constante} \quad (57)$$

$$\frac{\pi}{x_2} = \text{constante} \quad (58)$$

De la ecuación de adsorción de Gibbs, en la forma:

$$\Gamma_2 = \frac{1}{RT} \left(-\frac{d\pi}{d(\ln x_2)} \right) \quad (59)$$

6

$$\Gamma_2 = \frac{x_2}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx_2} \right) \quad (60)$$

$$\Gamma_2 = \frac{x_2}{RT} \left(-\frac{\pi}{x_2} \right) \quad (61)$$

$$\Gamma_2 = -\frac{\pi}{RT} \quad (62)$$

De las ecuaciones (55) y (63) obtenemos la ecuación de estado ideal:

$$\pi A = RT \quad (64)$$

Esta ecuación o isoterma lineal señala que la fracción de espacios ocupada es proporcional a la concentración en el soluto:

$$\theta x = \theta \quad (65)$$

Isoterma de adsorción de Langmuir. El modelo de Langmuir establece que la su perficie está constituida por una monocapa, donde una fracción θ se encuentra ocupada u la fracción restante $1 - \theta$ está desocupada; y que no existen inter acciones enter el solvente, el soluto o enter solvente-soluto. Las velocidades de adsorción y desorción son:

$$v_a = k_1(1 - \theta)x_2 \quad (66)$$

$$v_d = k_2\theta \quad (67)$$

en el equilibrio:

$$v_a = v_d \quad (68)$$

$$k_1(1 - \theta) = k_2\theta \quad (69)$$

$$x_2 \frac{k_1}{k_2} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (70)$$

y si:

$$\theta = \frac{k_1}{k_2} \quad (71)$$

entonces:

$$\theta x_2 = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (72)$$

La ecuación (72) es la isoterma de adsorción de Langmuir.

Isoterma de Volmer. El tratamiento anterior supone que las moléculas son pun tuales, que no hay interacciones laterales y sólo es útil para soluciones muy diluídas. Para monocapas más concentradas, el tamaño de la molécula puede no

ser despreciable, comparado con el área disponible. La ecuación de Volmer pre dice bien la situación anterior:

$$\pi (A - A_0) = RT \quad (73)$$

en donde A_0 es llamado coárea de la molécula.

La isoterma es:

$$\theta x = \frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{\theta}{1-\theta} \quad (74)$$

Isoterma de Volmer-Gibbs. De la ecuación que contiene el término de coárea separamos el término de área, hacemos transposiciones y sabiendo que $\Gamma_2 = 1/A$ obtenemos:

$$\Gamma_2 = \frac{\pi}{RT + \pi A_0} \quad (75)$$

Al igualar con Gibbs y reorganizando:

$$\frac{\pi}{RT + \pi A_0} = \frac{x}{RT} \left(-\frac{d\pi}{dx} \right) \quad (76)$$

Integrando:
$$\frac{dx}{x} - \frac{d\pi}{\pi} = \frac{A_0}{RT} d\pi \quad (77)$$

$$\ln(\pi/x) = \ln \Gamma_S RT - \frac{\pi}{\Gamma_S RT} \quad (78)$$

$$\ln(\pi/x) = \ln(\pi/x)_{x=0} - \frac{\pi}{\Gamma_S RT} \quad (79)$$

Ecuación de estado de van der Waals. Esta ecuación contiene además un término de atracción. La ecuación es:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - A_0) = RT \quad (80)$$

Esta ecuación corresponde a la isoterma:

$$\ln x = \frac{\theta}{1-\theta} + \exp \frac{\theta}{1-\theta} - \exp \frac{2a}{A_0 RT} \quad (81)$$

3.2 Polimerización en Emulsión

3.2.1. Características Generales

La polimerización en emulsión es, entre los procesos de polimerización, uno de los procedimientos de mayor uso. Este procedimiento consiste en que monómero y un iniciador se dispersan en agua, en presencia de un tensoactivo y bajo agitación. Se forma una emulsión en la cual el proceso de polimerización ocurre a una velocidad mayor que la polimerización en masa o en solución y el producto tiene mayor peso molecular. Otras ventajas que se obtienen son que el latex formado es una forma ideal de uso, como en el caso de pinturas y recubrimientos, adhesivos y acabados textiles; el control de la transferencia de cadena, iniciación, propagación y terminación es fácil y a temperaturas relativamente bajas (0-80°C); se facilita la operación en continuo; se obtienen simultáneamente altas velocidades de polimerización junto con altos grados de polimerización; en contraste con polímeros en solución, la viscosidad del latex es independiente del peso molecular del polímero; ya que el medio utilizado es agua, se elimina el uso de solventes caros y la recupe-

peración de éstos; y finalmente, cuando se requiere de un producto sólido, se coagula el latex de la manera más apropiada, se lava con agua u otra solución acuosa y se seca. Por otra parte, monómeros como el propileno y el isobutileno no han sido polimerizados satisfactoriamente. Además de la anterior desventaja, el producto suele venir contaminado con residuos de tensoactivo u otros productos de descomposición de tensoactivo.

3.2.2 Mecanismos de formación de partículas

Los procesos de polimerización han sido aplicados a diferentes monómeros no saturados. La relación de solubilidad monómero-agua varía considerablemente de monómero a monómero y tiene influencia en el locus de la reacción y el mecanismo de formación de la partícula. El tipo y concentración de tensoactivo afectan el comportamiento del proceso. Además de esto, la multiplicidad de reactantes, aditivos y otros fenómenos interactuando hacen necesario que el mecanismo de formación de partículas, según la teoría de Harkins (4), se explique tomando lo que podría ser un modelo ideal. Este modelo ideal consta de agua, un monómero insoluble al agua, tensoactivo y un iniciador de radicales libres. Este modelo es también llamado de nucleación micelar y contiene los siguientes considerandos:

En solución acuosa, a concentraciones superiores a la concentración micelar crítica (cmc), las moléculas de tensoactivo forman agregados micelares de forma aproximadamente esférica, con la porción hidrofóbica de las moléculas orientadas hacia el interior de la micela. La adición de un monómero fundamentalmente insoluble al agua y bajo agitación lleva a que sea solubilizado

por el tensoactivo. El diámetro de estas gotas está alrededor de 10,000 Angstroms. El sistema, antes de la iniciación, consiste de una fase acuosa externa con una muy baja concentración de monómero disuelto en el agua, gotas de monómero como emulsión estabilizadas por el tensoactivo y micelas que se han hinchado debido a la solubilización de monómero.

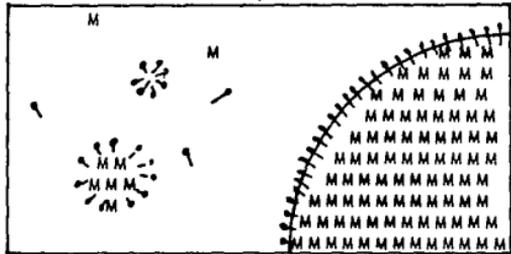


FIGURA (2)

En un sistema ideal, se asume que el radical libre se genera en la fase acuosa. Un iniciador de persulfato a 50°C puede generar aproximadamente 10^{13} radicales libres por mililitro por segundo. v.gr., en muy poco tiempo se encuentran con micelas hinchadas de monómero en las cuales se inicia la polimerización. De aquí surge una nueva fase constituida por partículas de polímero de latex hinchada junto con monómero.

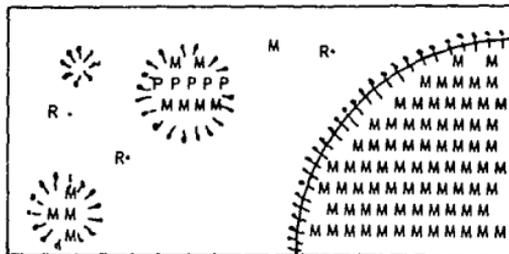


FIGURA (3)

Después de la iniciación, la polimerización procede con rapidez dentro de las micelas y las partículas de latex crecen. El tensoactivo se adsorbe en la superficie de las partículas de latex, funcionando como un coloide protector y evitando que la partícula flocule. Esta adsorción en la superficie de la partícula de latex reduce la concentración de emulsificante en la fase acuosa y altera el balance entre el tensoactivo en la fase acuosa y el tensoactivo en las micelas no activadas. Estas últimas se deshacen para reestablecer el balance: Después de cierto grado de conversión (10-20%), las micelas desaparecen, ya que la concentración de tensoactivo ha sido reducida a concentraciones inferiores a la cmc. En este punto, la tensión interfacial del sistema aumenta y ya no procede la formación de nuevas partículas de latex.

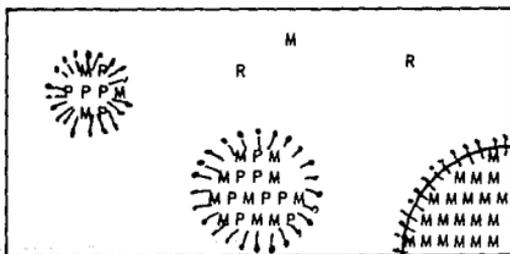


FIGURA (4)

Por medio de difusión, el monómero continúa llegando a las partículas de latex, hasta que se agota completamente, alrededor del 60% de conversión. Entretanto, las partículas de latex continúan aumentando de tamaño.

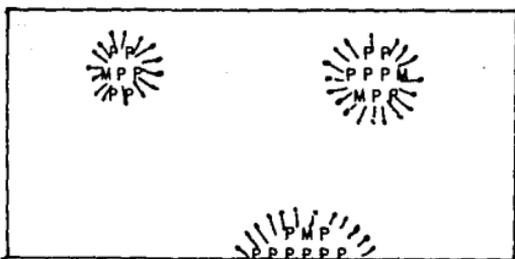


FIGURA (5)

El monómero en la partícula de latex se consume y la velocidad de polimerización disminuye. La polimerización termina cuando se agota el monómero en la partícula de latex.

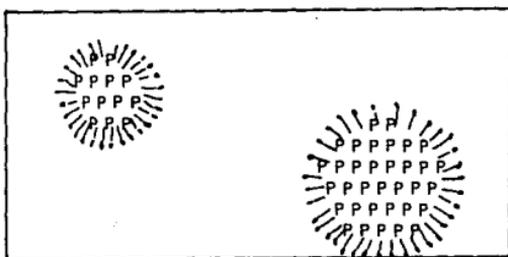


FIGURA (6)

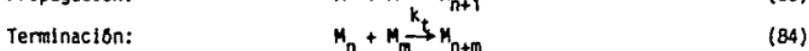
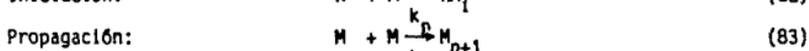
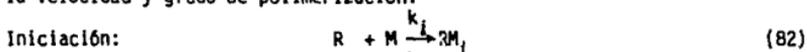
La supuesta idealidad de este modelo se encuentra afectada por efectos del tipo: 1) solubilidad del monómero, 2) solubilidad orgánica del iniciador, 3) tipos de tensoactivo, 4) inhibidores, 5) retardadores, 6) modificadores, 7) relación de fases, 8) adición en incrementos de tensoactivo, iniciador o modificador, 9) control de tamaño de partícula, 10) uso de semillas, 11) adición de terceros componentes.

Simultáneo al trabajo de Harkins, Baxendale (5,6), basándose en el caso de la polimerización de metilmetacrilato, un monómero más soluble en agua, con varias concentraciones de tensoactivos, concluye que la formación de partículas se lleva a cabo a través de un mecanismo de nucleación homogénea de los oligómeros en la solución acuosa, en el que las micelas no tienen papel alguno. Roe (7) propone un mecanismo de nucleación homogénea en donde las micelas operan como reserva de tensoactivo. Este criterio está basado en la suposición de que las cadenas de polímero en crecimiento suspendidas en la fase acuosa pueden nuclear a través de la autoprecipitación sólo si encuentran una cantidad adecuada de tensoactivo, disponible en el sistema, y por lo tanto dan lugar a una partícula estabilizada. La alternativa es que el oligómero no encuentre la capa protectora de tensoactivo y no logre identidad como partícula de polímero; pero si que sea capturada por una molécula de polímero previamente formada.

3.2.3 Cinética

La base cuantitativa del mecanismo de nucleación micelar fue aportada con los trabajos de Smith y Ewart (8), y por Haward (9). Como se apreció en las figuras 2 a 6, la polimerización en emulsión está sujeta a la condición especial que significa que los loci de reacción estén aislados unos de otros, de manera que cada partícula de latex es una pequeña polimerización que está teniendo lugar independientemente de una multitud de otras en el sistema. Además, cada una de estas partículas de latex está aislada del monómero en gotas. Por estas razones se pueden señalar los siguientes dos puntos: que la velocidad de la reacción de terminación será menor que la velocidad

de terminación en polimerizaciones en masa o en solución; y que para la mayor parte de la polimerización, la concentración de monómero se mantiene constante en las partículas y por lo tanto la velocidad de polimerización en el sistema será constante durante este período. La velocidad de polimerización dependerá del número de partículas de latex. De las reacciones básicas de una polimerización por radicales libres se derivan las expresiones que describen la velocidad y grado de polimerización:



Ya que la concentración de radicales es constante, la velocidad de iniciación es igual a la velocidad de terminación:

$$R_t = \frac{-d[R]}{dt} = 2k_t [R]^2 \quad (85)$$

$$[R] = (R_i/2k_t)^{1/2} \quad (86)$$

El factor de 2 se debe a que en terminación mutua están involucrados dos radicales polímeros. La velocidad de polimerización, R_p , es:

$$R_p = k_p [M][R] = \left(\frac{R_i k_p^2}{2k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (87)$$

El grado de polimerización es igual a la velocidad de crecimiento de la cadena dividido entre la mitad de la velocidad de terminación de la cadena.

$$DP = \frac{2R_p}{R_t} = \left(\frac{2k_p^2}{R_i k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (88)$$

Debido a que se trata de polimerización en emulsión, hay que tomar en cuenta los factores mencionados al inicio. Si n es el número de radicales en el volumen de reacción y N_A es el número de Avogadro, entonces $[R\cdot]$, la concentración en moles de los radicales en el volumen de reacción, $(n/N_A)/V$, se sustituye en la ecuación (85) y obtenemos:

$$R_t = 2k_t \frac{(n/N_A)}{V} = \frac{(n/N_A)}{V} \quad (89)$$

En el caso ideal, una partícula contiene un radical libre o ningún radical libre. Por lo tanto, el número promedio de radicales por partícula es de 1/2. Si N es el número total de partículas por litro:

$$R = N/2N_A \quad (90)$$

$$R_p = Nk_p [M] / 2N_A \quad (91)$$

En el caso ideal, esta última ecuación indica que la velocidad de polimerización es independiente de la concentración de iniciador. En gran parte de la polimerización, la concentración de monómero en la partícula es constante y a una temperatura dada, la velocidad de polimerización sólo depende de la cantidad de partículas presente. El número de partículas está dado por:

$$N = F(\sigma/v)^{2/5} \times (A_s [E])^{3/5} \quad (92)$$

En donde v es la velocidad de producción de radicales, v_p es la velocidad de incremento de volumen de una partícula, A_p es el área ocupada por una molécula de emulsificante, $[E]$, es la concentración de emulsificante y F es un factor numérico. Este valor numérico varía entre 0.37 y 0.53, según se asuma que las partículas de latex capturen radicales, y que este número es independiente del radio de la partícula; o bien se asuma que sólo las micelas capturan radicales.

Usando las dos expresiones anteriores se puede llegar a una expresión de velocidad de polimerización para el caso ideal a una temperatura dada, en donde $[I]$ es la concentración de iniciador y K es una constante:

$$R_p = K [I]^{2/5} [E]^{3/5} [M] \quad (93)$$

Para monómeros insolubles en agua como estireno y para iniciadores que generan radicales libres en el medio acuoso los datos experimentales corroboran esta ecuación.

3.2.4 Monodispersidad

En ausencia del fenómeno de coalescencia de las partículas de latex, es decir, cuando hay suficiente capacidad para estabilizar todas las partículas, la condición esencial para la formación de un latex de estrecha distribución de tamaño de partículas radica en la nucleación simultánea de las micelas y además de la igualdad de velocidad de crecimiento de las partículas. El uso de mezclas de tensoactivos aniónicos y no iónicos dió lugar al cumplimiento

de estas condiciones. El Aerosol MA-80 es señalado como tensoactivo capaz de generar un latex de distribución estrecha de tamaños de partícula (1); las condiciones señaladas fueron encontradas empíricamente, en el caso de un latex de poliestireno.

3.2.5 Efecto de la concentración de tensoactivo en la polimerización en emulsión

En el caso ideal, la velocidad de polimerización, que depende del número de partículas, es proporcional a la concentración de tensoactivo a la 3/5. En las condiciones mencionadas en el párrafo anterior se dice que es necesario que el núcleo de las partículas se forme al mismo tiempo y crezca a la misma velocidad. Es de esperarse que una mayor concentración de tensoactivo durante la polimerización dé lugar a un mayor número de centros activos y por lo tanto las partículas de latex crezcan en menor cantidad, obteniéndose partículas de tamaño pequeño. Este requisito es necesario en el caso de polimerización en varias etapas, como el caso de polimerización usando una semilla. En este último caso, el tensoactivo presente en la semilla debe ser suficiente para estabilizar al segundo monómero que polimerice sobre la superficie del primer, sin que haya coagulación o floculación. Es importante que no se añada más tensoactivo, ya que se formaría una segunda población de micelas y posteriormente partículas de latex que diferirían de la primera población.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

4.1.1 Tensoactivos

Los dos tensoactivos usados son derivados del ácido succínico. El dihexil sulfosuccinato tetrasódico es llamado comercialmente Aerosol MA-80. El N-(1, 2 dicarboxietil)-N-octadecil sulfosuccinamato sódico se conoce como Aerosol 22. Ambos son fabricados por American Cyanamid. Las soluciones acuosas de estos dos tensoactivos fueron preparadas sin purificación del producto original y empleando agua destilada con una conductividad promedio de $2 * 10^{-6}$ siemens/cm.

4.1.2 Monómero

El monómero, estireno, es fabricado por Prolabo. No se sometió a tratamientos adicionales.

4.1.3 Iniciador

Se usó persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$), grado reactivo, fabricado por Merck.

4.2 Equipo

4.2.1 Tensiómetro

La tensión superficial de las soluciones fue medida con tensiómetro DuNouy y de marca Cenco, con anillo de platino-iridio de 6 cm de circunferencia media. La relación del radio del anillo con respecto al radio del alambre (R/r) es de 54.5.

4.2.2 Reactor

El reactor es de 1 l de capacidad, con doble pared de vidrio y al que se le añadió un agitador de velocidad variable, condensador con salida hacia campana de extracción, después de pasar por un dedo frío que permite condensar el monómero que haya escapado al condensador y diferencia de presiones positiva de nitrógeno que permite mantener una atmósfera inerte sobre el material que está polimerizando. La temperatura en el reactor se controla con un baño de agua recirculante y una resistencia y termómetro en el receptáculo de agua para mantener la temperatura correcta en este último. El condensador es enfriado con un baño de agua helada a 5°C y bomba para recircular el agua.

4.2.3 Analizador de partículas

Se usó un analizador de partículas N-4 Coulter Counter de Coulter Electronics. Esta unidad lleva a bordo dos microprocesadores, un laser de helio-neon como fuente de luz y sistemas ópticos para enfocar el rayo incidente y detectar la dispersión de luz ocasionada por la muestra. Los microprocesadores analizan la luz dispersa de acuerdo a parámetros seleccionados previamente y realiza todos los cálculos.

4.3 Métodos

4.3.1 Tensión superficial

Se usó el método para medición de tensión superficial y tensión interfacial de soluciones de agentes activos en superficie, método ASTM D 1331-56 (reaprobado 1975). Como se señala arriba, se usó el anillo de 6 cm de circunferencia, por su mayor precisión en las lecturas. Las soluciones fueron preparadas usando como contenedor un plato de Petri de 9 cm de diámetro. Todo equi-

po de vidrio fue lavado con mezcla crómica y enjuagado con agua destilada con una conductividad promedio de $2 * 10^{-6}$ siemens/cm antes de cada serie de medidas. El anillo de platino-iridio fue limpiado con la mencionada agua destilada y después acetona. Se deja secar el anillo, antes de calentarlo en la zona oxidante de la flama con el mechero Bunsen, para eliminar cualquier impureza que haya quedado.

4.3.2 Polimerización

Después de haber revisado el sistema para asegurar que no hubiera fugas, y con agitación y corriente de nitrógeno, se añadió el agua, emulsificante y monómero, en ese orden. Una parte del agua fue reservada para diluir el iniciador. Cuando el sistema se encontraba estable a la temperatura de trabajo (66-68°C), se añadía el iniciador disuelto en el agua reservada y se iniciaba el conteo de tiempo de la reacción.

4.3.3 Dispersión de tamaños

Las muestras de latex final fueron colocadas en celdas desechables para su análisis por el aparato. Los parámetros fijados en el aparato fueron temperatura, viscosidad y concentración (que estuviera dentro del rango aceptado por el analizador,

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 Resultados Experimentales

5.1.1 Lecturas de Tensión Superficial, a Proporción Constante

Las tablas 1 a 4 muestran las lecturas de tensión superficial para los dos tensoactivos puros y para dos mezclas. Estas lecturas están hechas manteniendo constante la proporción entre los dos tensoactivos puros, pero variando la concentración total. Las unidades de tensión superficial son dinas/cm o mN/m.

5.1.2 Lecturas de Tensión Superficial, a Proporción Variable

Estas lecturas están hechas cerca de las concentraciones utilizadas en la polimerización en emulsión, manteniendo constante la concentración de uno de los tensoactivos y variando el otro. Las unidades de tensión superficial son dinas/cm o mN/m. Estos datos se muestran en la tabla 5.

5.2 Tratamiento de los Datos

De los datos de tensión superficial y fracción mol se obtuvieron datos para las siguientes gráficas:

- 1) tensión superficial (σ) vs fracción mol (x_2)
- 2) presión superficial (π) vs fracción mol (x_2)
- 3) presión superficial (π) vs ln fracción mol ($\ln x_2$)
- 4) logaritmo natural de la relación presión superficial-fracción mol ($\ln \pi/x_2$) vs presión superficial (π)

Las tablas se presentan con las siguientes columnas:

- 1) tensión superficial
- 2) sólidos
- 3) fracción mol
- 4) presión superficial
- 5) logaritmo de la relación presión superficial-fracción mol
- 6) logaritmo de la fracción mol

5.3 Cálculo de la Concentración Micelar Crítica

5.3.1 Aerosol MA-80

Se tomaron los puntos que en la gráfica de σ vs $\ln x_2$ que se aproximan a la zona de saturación por el lado de la solución diluida y que forman una línea recta. En cada punto se comprobó el valor del coeficiente de correlación y se vió que la mejor recta estaba formada por los puntos siguientes:

	σ	$\ln x_2$
11	51.28	-9.9774
10	45.09	-9.2833
9	42.05	-8.8769
8	36.84	-8.1809
7	32.40	-7.6662

Los coeficientes de la recta de ajuste ($y = a + bx$) fueron:

$$a = -29.2156$$

$$b = -8.0423$$

El coeficiente de correlación es:

$$r = 0.9994$$

En la zona de saturación los puntos tomados fueron:

	σ	$\ln x_2$
6	28.85	-6.9634
5	28.19	-6.5482
4	26.83	-5.8251
3	26.02	-5.2730

La recta de ajuste a estos puntos es:

$$a = 16.9861 \qquad b = 1.7044$$
$$r = 0.9989$$

La intersección de estas rectas determina la concentración micelar crítica.

Análíticamente esto es:

$$\ln x_2 = -7.2897$$
$$x_2 = 6.8253 \cdot 10^{-4}$$

Este dato puede ser transformado a por ciento sólidos sabiendo que la fracción mol es el número de moles del componente entre la cantidad total de moles en la solución:

$$x_2 = \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}}$$

y sabiendo que $w_1 + w_2 = 100$.

De esta manera se tiene que el por ciento de sólidos es:

$$\% \text{ sólidos} = 1.45$$

5.3.2 Aerosol 22

Se procedió de la misma manera que el caso anterior y los puntos tomados para la recta de ajuste fueron:

	σ	$\ln x_2$
15	69.04	-15.1041
14	62.21	-14.0055
12	60.25	-13.3123
11	54.79	-12.8014
10	49.59	-12.1082
9	46.02	-11.7026

Los coeficientes de la recta de ajuste son:

$$a = 31.4897$$

$$b = -6.7166$$

El coeficiente de correlación es:

$$r = 0.9893$$

Los puntos restantes para el ajuste:

	σ	$\ln x_2$
1	44.00	-7.0682
2	43.61	-7.4836
3	42.62	-8.1866
4	42.36	-8.7014
5	42.21	-9.3974
6	42.88	-9.8039
7	43.33	-10.4980

Los coeficientes de la recta de ajuste y el coeficiente de correlación son:

$$r = 0.4545$$

$$a = 45.1252$$

$$b = 0.2432$$

La intersección de ambas rectas es la concentración micelar crítica:

$$\ln x_2 = -11.0082$$

$$x_2 = 1.6565 \cdot 10^{-5}$$

que transformado a por ciento de sólidos es:

$$\% \text{ sólidos} = 0.06$$

5.3.3 Mezcla A (Aerosol MA-80, 89.64 % fracción mol/ Aerosol 22, 10.36 % fracción mol)

Igual que en los casos anteriores, los puntos previos a la zona de saturación son:

	σ	$\ln x_2$
10	47.36	-10.5570
9	44.50	-10.0458
8	40.58	-9.3517
7	38.50	-8.9445

Los coeficientes de la recta de ajuste y el coeficiente de correlación son:

$$r = 0.9997 \quad a = -10.9647 \quad b = -5.5220$$

Los puntos en la zona de saturación son:

	σ	$\ln x_2$
3	28.92	-6.6144
2	27.28	-5.8933
1	25.99	-5.3410

Los coeficientes de la recta de ajuste y el coeficiente de correlación son:

$$r = 1.0000 \quad a = 13.7150 \quad b = -2.2996$$

La concentración micelar crítica, obtenida de la intersección de las rectas anteriores es:

$$\begin{aligned} \ln x_2 &= -7.6588 \\ x_2 &= 4.7188 \cdot 10^{-4} \\ \% \text{ sólidos} &= 1.07 \end{aligned}$$

5.3.4 Mezcla B (Aerosol MA-80, 98.46 % fracción mol/ Aerosol 22, 1.54 % fracción mol)

Los puntos anteriores a la zona de saturación que forman una línea recta son:

	σ	$\ln x_2$
12	59.88	-11.5981
11	56.65	-11.1925
10	50.78	-10.4991
9	48.35	-9.9879
8	43.09	-9.2938
7	40.34	-8.8874

Los coeficientes de la recta de ajuste y el coeficiente de correlación son:

$$r = 0.9981 \quad a = -23.1825 \quad b = -7.1297$$

Los puntos en la zona de saturación son:

	σ	$\ln x_2$
3	28.24	-6.5586

2	26.70	-5.8356
1	25.67	-5.2834

Los coeficientes de la recta de ajuste son:

$$r = 0.9996 \qquad a = 15.1104 \qquad b = -1.9945$$

La concentración micelar crítica, obtenida de la intersección de las dos rectas anteriores es:

$$\begin{aligned} \ln x_2 &= -7.4569 \\ x_2 &= 5.7742 * 10^{-4} \\ \% \text{ sólidos} &= 1.24 \end{aligned}$$

5.4 Ecuación de Gibbs

5.4.1 Aerosol MA-80

De la ecuación de adsorción de Gibbs en la zona que se aproxima a saturación y donde la pendiente es constante ajustamos una línea recta y los coeficientes de esta resultan ser:

$$a = -29.2156 \qquad b = -8.0423$$

cuando la ecuación es de la forma $y = a + bx$.

El coeficiente de correlación es: $r = 0.9994$

Como se había dicho antes, la pendiente representa el valor de la concentración de saturación, multiplicado por la constante de las gases y la temperatura absoluta.

$$\Gamma_S RT = 8.0423 \text{ erg/cm}^2$$

Conociendo los valores de la constante, la temperatura absoluta y convirtiendo para obtener el resultado en moléculas/Angstrom² se obtiene:

$$\Gamma_S = 1.9672 * 10^2 \text{ moléculas/A}^2$$

Siendo el área de saturación el inverso de la concentración de saturación,

tenemos que:

$$A_S = 50.83 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$$

Esta es el área de la molécula del dihexilsulfosuccinato de sodio, Aerosol MA-80.

Los puntos tomados para esta recta fueron:

	σ	$\ln x_2$
11	51.28	-9.9774
10	45.09	-9.2833
9	42.05	-8.8769
8	36.84	-8.1809
7	32.40	-7.6662

5.4.2 Aerosol 22

Procediendo de la misma manera, los puntos tomados para el ajuste de la recta antes de la zona de saturación son:

	σ	$\ln x_2$
15	69.04	-15.1041
14	62.21	-14.0055
13	60.25	-13.3123
12	54.79	-12.8014
11	49.59	-12.1082
10	46.02	-11.7026

Los coeficientes de la recta de ajuste y el coeficiente de correlación son:

$$r = 0.9893 \quad a = -31.4897 \quad b = -6.7166$$

De igual manera que el caso anterior:

$$\Gamma_S RT = 6.7166 \text{ erg/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 2.7278 * 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$$

$$A_S = 60.87 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$$

5.4.3 Mezcla A (Aerosol MA-80, 89.64% fracción mol/ Aerosol 22, 10.36% fracción mol)

Los puntos previos a la zona de saturación son:

	σ	$\ln x_2$
10	47.36	-10.5570
9	44.50	-10.1458
8	40.58	-9.3517
7	38.50	-8.9445

Los coeficientes de la recta de ajuste y el coeficiente de correlación son:

$$r = 0.9997 \quad a = -10.9647 \quad b = -5.5220$$

Y por lo tanto:

$$\Gamma_S RT = 5.220 \text{ erg/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 2.2426 * 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 1.3507 * 10^{-2} \text{ moléculas/\AA}^2$$

$$A_S = 74.03 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$$

5.4.4 Mezcla B (Aerosol MA-80, 98.46 % fracción mol/Aerosol 22, 1.54 % fracción mol)

Los puntos previos a la zona de saturación que forman una línea recta son:

	σ	$\ln x_2$
12	59.88	-11.5981
11	56.65	-11.1925
10	50.78	-10.4991
9	48.35	-9.9879
8	43.09	-9.2938
7	40.34	-8.8874

Los coeficientes de la recta de ajuste y el coeficiente de correlación son:

$$r = 0.9981 \quad a = -23.1825 \quad b = -7.1297$$

El área de la molécula es entonces:

$$\Gamma_S RT = -7.1297 \text{ erg/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 2.8955 * 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 1.7440 * 10^{-2} \text{ moléculas/\AA}^2$$

$$A_S = 57.34 \text{ \AA}^2 / \text{molécula}$$

5.5 Ecuación de Völmer

5.5.1 Aerosol Ma-80

Tomando los mismos puntos para la determinación de concentración micelar crítica, pero graficando $\ln(\pi/x_2)$ vs π se obtiene:

$\ln(\pi/x_2)$	π
11.3576	40.10
11.7549	35.66
12.2930	30.45
12.5942	27.41
13.0324	21.22

Los coeficientes de la recta de mejor ajuste y el coeficiente de correlación son:

$$r = 0.9971 \quad a = 15.0144 \quad b = -9.0674 * 10^{-2}$$

Ya que el inverso de la pendiente es el producto de la concentración de saturación de la superficie por la constante de los gases por la temperatura absoluta ($\Gamma_S RT$), entonces:

$$\Gamma_S RT = (1/9.0674 * 10^{-2}) \text{ erg/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 11.0285 \text{ erg/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 4.4789 * 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 = 0.0270 \text{ moléculas/\AA}^2$$

$$A_S = 37.07 \text{ \AA}^2$$

5.5.2 Aerosol 22

Igualmente se toman los puntos utilizados para la determinación de la concentración micelar crítica, pero graficando $\ln(\pi/x_2)$ vs π . Los coeficientes son:

$$r = 0.9597 \quad a = 16.7096 \quad b = -6.2970 * 10^{-2}$$

y entonces la concentración de saturación y el área de saturación son:

$$\Gamma_S RT = (1/6.2970 * 10^{-2}) \text{ erg/cm}^2$$

$$\Gamma_S RT = 15.8806 \text{ erg/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 6.4495 * 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 = 0.0388 \text{ moléculas/A}^2$$

$$A_S = 25.74 \text{ A}^2/\text{molécula}$$

5.5.3 Mezcla A (Aerosol MA-80, 89.64 % fracción mol/ Aerosol 22, 10.35 % fracción mol)

Los coeficientes de la recta ajustada a los puntos $\ln(\pi/x_2)$ vs π son:

$$r = 0.9996$$

$$a = 17.4849$$

$$b = -1.4603 * 10^{-1}$$

La concentración de saturación y el área de saturación son:

$$\Gamma_S RT = (1/1.4693 * 10^{-1})$$

$$\Gamma_S RT = 6.8059 \text{ erg/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 2.7640 * 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 = 0.0166 \text{ moléculas/A}^2$$

$$A_S = 60.07 \text{ A}^2/\text{molécula}$$

5.5.4 Mezcla B (Aerosol MA-80, 98.46 % fracción mol/ Aerosol 22, 1.54 % fracción mol)

Los coeficientes de la recta ajustada a los puntos de $\ln(\pi/x_2)$ vs π son:

$$r = 0.9901$$

$$a = 15.4061$$

$$b = -9.2450 * 10^{-2}$$

La concentración de saturación y el área de saturación son:

$$\Gamma_S RT = (1/9.2450 * 10^{-2}) \text{ erg/cm}^2$$

$$\Gamma_S RT = 10.8167 \text{ erg/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 4.3929 * 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 = 0.0265 \text{ moléculas/A}^2$$

$$A_S = 37.80 \text{ A}^2/\text{molécula}$$

5.6 Ecuación de Van der Waals

5.6.1 Aerosol MA-80

De acuerdo a la forma de la ecuación de van der Waals, a los mismos puntos que se usaron para la ecuación de Völmmer se le ajustó una ecuación parabólica. Los resultados del ajuste son:

$$\begin{aligned} a &= 14.1734 & b &= -3.3320 * 10^{-2} & c &= -9.3356 * 10^{-4} \\ r &= 0.9989 \end{aligned}$$

Hacemos el primer término de la ecuación parabólica igual al primer término de la ecuación de van der Waals, el segundo término igual al segundo de la ecuación de van der Waals, etc. En los dos últimos términos tenemos dos ecuaciones con dos incógnitas de las que obtenemos los valores de $\Gamma_S RT$ y de β . Del primer término y ya conociendo el valor de $\Gamma_S RT$ obtenemos el valor de β . Los valores que satisfacen la ecuación son:

$$\beta = 7.1356 \quad \Gamma_S RT = 18.3268 \text{ erg/cm}^2 \quad B = 78044.67$$

El valor de $\Gamma_S RT$ nos lleva al área de saturación:

$$\begin{aligned} \Gamma_S &= 7.4429 * 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \\ \Gamma_S &= 4.4829 * 10^{-2} \text{ moléculas/\AA}^2 \\ A_S &= 22.3 \text{ \AA}^2 \end{aligned}$$

5.6.2 Aerosol 22

Los coeficientes de la ecuación de ajuste son:

$$\begin{aligned} a &= 16.4752 & b &= -2.1418 * 10^{-2} & c &= -1.3625 * 10^{-3} \\ r &= 0.9706 \end{aligned}$$

De estos coeficientes obtenemos los valores de la ecuación de van der Waals, β , $\Gamma_S RT$ y B , que resultan ser:

$$\beta = 10.9955 \quad \Gamma_S RT = 17.7228 \quad B = 806410.38$$

Del valor de $\Gamma_S RT$ obtenemos el valor del área de saturación:

$$\Gamma_S = 7.1976 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 4.3351 \cdot 10^{-2} \text{ moléculas/\AA}^2$$

$$A_S = 23.1 \text{ \AA}^2$$

5.6.3 Mezcla A (Aerosol MA-80, 89.64 % fracción mol/ Aerosol 22, 10.36 % fracción mol)

Los coeficientes de la ecuación de ajuste son:

$$\begin{aligned} a &= 16.0803 & b &= -5.0622 \cdot 10^{-2} & c &= -1.6286 \cdot 10^{-3} \\ r &= 0.9999 \end{aligned}$$

Los valores de $\Gamma_S RT$, B y β son entonces:

$$\beta = 4.41000 \quad \Gamma_S RT = 13.1083 \quad B = 734548.53$$

El área superficial es:

$$\Gamma_S = 5.3236 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 3.2064 \cdot 10^{-2} \text{ moléculas/\AA}^2$$

$$A_S = 31.2 \text{ \AA}^2$$

5.6.4 Mezcla B (Aerosol MA-80, 98.46 % fracción mol/ Aerosol 22, 1.54 % fracción mol)

Los valores de la ecuación parabólica ajustada a los puntos son:

$$\begin{aligned} a &= 14.5242 & b &= 5.3539 \cdot 10^{-3} & c &= -1.9455 \cdot 10^{-3} \\ r &= 0.9968 \end{aligned}$$

De los cuales se obtienen los siguientes valores:

$$\beta = 14.5585 \quad \Gamma_S RT = 15.9145 \quad B = 127639.93$$

El área superficial es entonces:

$$\Gamma_S = 6.4632 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$$

$$\Gamma_S = 3.8938 * 10^{-2} \text{ moléculas/A}^2$$
$$A_S = 25.69 \text{ A}^2$$

Como se puede apreciar de los anteriores datos, estos son sustancialmente menores a los que se obtienen de Gibbs y de Völmer.

5.7 Ecuación de Flory-Huggins

La ecuación de Flory-Huggins es de tipo cuadrático y nos da la oportunidad de sustituir los valores de la parábola ajustada a los puntos experimentales, recordando que para el caso del Aerosol MA-80 y las dos mezclas tenemos el mejor coeficiente de correlación. La diferencia básica está en que se debe suponer el valor de $\Gamma_S RT$, ya que tenemos dos variables adicionales, α y χ , que son respectivamente un parámetro asociado con las interacciones entre las moléculas adsorbidas en la monocapa, y las moléculas desplazadas por el material adsorbido.

Para obtener el valor del área superficial se debe suponer $\Gamma_S RT$, de manera que en los dos últimos términos podemos formar dos ecuaciones con dos incógnitas, para obtener los valores de α y χ . Los valores de la parábola ajustada a los puntos están dados en la determinación anterior y no serán repetidos aquí.

5.7.1 Aerosol MA-80

Al sustituir los valores se llega a que el término cuadrático $(\alpha + 3\chi)^2$ es menor a cero y por lo tanto imaginario.

5.7.2 Aerosol 22

Sustituyendo los valores de la parábola ajustada a los datos experimentales

del Aerosol 22, obtenemos el valor de las variables α y x :

$$\alpha = 0.0414$$

$$x = 0.3705$$

Hay que recordar que el valor del área superficial se obtiene del valor de Γ_{SRT} que ha sido supuesto para estos casos y que corresponde al valor dado por la ecuación de Gibbs.

5.7.3 Mezcla A (Aerosol MA-80, 89.64 % fracción mol/ Aerosol 22, 10.36 % fracción mol)

Para el caso de la mezcla citada, ocurre lo mismo que para el Aerosol MA-80, es decir, el valor del término cuadrático resulta ser menor a cero y por lo tanto imaginario.

5.7.4 Mezcla B (Aerosol MA-80, 98.46 % fracción mol/ Aerosol 22, 1.54 % fracción mol)

En este caso sí se obtuvieron valores reales del término cuadrático, siendo estos, después de haber sustituido los valores de la parábola ajustada a los datos experimentales:

$$\alpha = 0.1377$$

$$x = 0.3516$$

5.8 Comparación de condiciones de polimerización con cmc de los tensoactivos

En la tabla 6 se muestran las condiciones de polimerización con respecto a la cantidad y combinación de tensoactivos y el diámetro final de la partícula de latex.

6. CONCLUSIONES

La combinación de dos tensoactivos aniónicos en la polimerización en emulsión que tiene por objeto obtener una semilla de tamaño pequeño para polimerizar sobre ella un segundo o tercer monómero tiene la ventaja de poder lograr combinar las mejores características de los dos tensoactivos usados. Las mezclas utilizadas presentan comportamientos intermedios a los dos tensoactivos puros. Ya que los dos tensoactivos son diferentes radicalmente en su comportamiento, siendo uno muy eficiente, es decir logra un gran abatimiento de la tensión superficial con una pequeña cantidad, mientras que el segundo (Aerosol MA-80, dihexil sulfosuccinato sódico) es efectivo, logrando la menor tensión superficial pero sin importar la cantidad utilizada. Debido a que el Aerosol 22 está siendo utilizado arriba de la concentración micelar crítica del componente puro, éste último satura la superficie antes de que el segundo (Aerosol MA-80) la sature. El Aerosol MA-80 se utiliza antes de su concentración micelar crítica y en el proceso de saturar la superficie, desplaza al Aerosol 22 que pasa entonces al seno de la fase líquida para formar micelas con tamaño más parecido al tamaño de micelas del Aerosol 22 puro. La participación del Aerosol MA-80 en la saturación de la superficie y en el seno del líquido significa que las micelas de Aerosol 22 disminuyen ligeramente de tamaño.

Las proporciones utilizadas en la investigación primera fueron escogidas con una mayoría de Aerosol MA-80 por su efectividad o capacidad de reducción de tensión superficial, desplazamiento del Aerosol 22 hacia la fase en bulto y consiguiente formación de micelas. Las gráficas indican que la presencia

del Aerosol MA-80 en la solución de Aerosol 22 llena los espacios vacíos de la superficie logrando una mayor presión superficial.

En términos económicos, la presencia del Aerosol 22 en tan pequeñas cantidades satura previamente la superficie y forma micelas con una gran participación de éste que contribuye a la obtención de partículas de látex pequeñas, como se requiere para polimerizar sobre éstas un segundo o tercer monómero. La contribución del Aerosol MA-80 es el de obtener un polímero monodisperso. En conjunto se logra un menor consumo de tensoactivos, que en términos de economía es importante debido al alto costo de éstos.

APENDICE

AEROSOL MA-80

	<u>% sólidos</u>	<u>tensión superficial</u>
1	30.	24.23
2	20.	24.97
3	10.	26.02
4	6.	26.83
5	3.	28.19
6	2.	28.85
7	1.	32.40
8	0.6	36.84
9	0.3	42.05
10	0.2	45.09
11	0.1	51.28
12	0.06	54.84
13	0.03	59.75
14	0.02	61.95
15	0.01	61.05
16	0.006	68.44
17	0.003	70.54
18	0.002	71.03

TABLA 1

AEROSOL 22

	<u>% sólidos</u>	<u>tensión superficial</u>
1	3.0	44.00
2	2.0	43.61
3	1.0	42.62
4	0.6	42.36
5	0.3	42.21
6	0.2	42.88
7	0.1	43.33
8	0.06	44.24
9	0.03	46.02
10	0.02	49.59
11	0.01	54.79
12	0.006	60.25
13	0.003	62.21
14	0.002	60.73
15	0.001	69.04

TABLA 2

- 56 -
MEZCLA A
Aerosol MA-80, 89.64 % mol
Aerosol 22 , 10.36 % mol

	<u>% sólidos</u>	<u>tensión superficial</u>
1	10.0	25.99
2	6.0	27.28
3	3.0	28.92
4	2.0	30.28
5	1.0	32.88
6	0.6	35.39
7	0.3	38.50
8	0.2	40.58
9	0.1	44.50
10	0.06	47.36
11	0.03	52.77
12	0.02	54.64
13	0.01	59.22
14	0.006	63.30
15	0.003	68.96
16	0.002	68.77

TABLA 3

- 57 -
MEZCLA B
Aerosol MA-80, 98.46 % mol
Aerosol 22 , 1.54 % mol

	<u>% sólidos</u>	<u>tensión superficial</u>
1	10.0	25.67
2	6.0	26.70
3	3.0	28.24
4	2.0	29.00
5	1.0	31.70
6	0.6	35.02
7	0.3	40.34
8	0.2	43.09
9	0.1	48.35
10	0.06	50.78
11	0.03	56.65
12	0.02	59.88
13	0.01	62.98
14	0.006	67.63
15	0.003	69.47
16	0.002	70.58

TABLA 4

TABLA 5

AEROSOL 22; $1.22826 * 10^{-2}$ MOLAR (cmc= $3.2147 * 10^{-4}$ molar)AEROSOL MA-80; $10.6870 * 10^{-2}$ MOLAR (cmc= $2.9826 * 10^{-2}$ molar)

	0.	$1.2283 * 10^{-3}$	$2.4565 * 10^{-3}$	$3.6848 * 10^{-3}$	$4.9130 * 10^{-3}$	$6.1413 * 10^{-3}$
0.	72.56	46.10	41.84	41.68	42.27	42.13
$1.0687 * 10^{-2}$	36.56	36.86	36.09	35.64	36.00	35.84
$2.1374 * 10^{-2}$	34.31	33.42	32.94	32.50	32.99	33.29
$3.2061 * 10^{-2}$	31.05	30.97	31.30	30.75	31.32	31.73
$4.2748 * 10^{-2}$	29.38	29.67	30.25	29.69	30.11	30.57
$5.3435 * 10^{-2}$	28.91	29.02	29.41	29.07	29.50	29.51

158

TENSION SUPERFICIAL DE MEZCLAS DE AEROSOL MA-80 Y AEROSOL 22 DENTRO DE LAS CONDICIONES DE
POLIMERIZACION, EN DINAS/CM

COMPARACION DE CONDICIONES DE POLIMERIZACION CON CMC DE LOS TENSOACTIVOS Y AREA DE LA MOLECULA

<u>Corrida</u>	1	2	3	4	5	6	7
Mezcla	-	-	-	-	2.25/1.00	2.00/0.12	2.25/1.00
Aerosol MA-80	1.02	1.53	-	-	0.29	0.26	2.08
Aerosol 22	-	-	0.08	0.24	0.056	0.007	0.40
Iniciador	0.18	0.18	0.22	0.16	0.16	0.16	0.16
Estireno	27.27	27.27	11.16	11.20	11.19	11.17	11.55
Agua	100.	100.	100.	100.	100.	100.	100.
cmc	1.45	1.45	0.06	0.06	1.07	1.24	1.07
Concentración emulsificante con respecto a cmc	0.70	1.06	4.33	4.00	0.32	0.21	2.32
Diámetro final de la partícula (nm)	236	92	93	71.8	87.4	109	61.5
Distribución	estrecha	estrecha	25	17	estrecha	estrecha	estrecha
Area (Gibbs) A ²	50.8	50.8	60.9	60.9	74.0	57.3	74.0
Area (Volmer)	36.4	36.4	25.7	25.7	66.9	39.2	66.9
Area (v.d. Waals)	22.3	22.3	23.1	23.1	31.2	25.7	31.2

TABLA 6

AEROSOL MA-80

	<u>tensión superficial</u>	<u>% sólidos</u>	<u>fracción mol</u>	<u>presión superficial</u>	<u>$\ln(\pi/x_2)$</u>	<u>$\ln(x_2)$</u>
1	24.23	30.	$1.9495 * 10^{-2}$	48.27	7.8144	-3.9376
2	24.97	20.	$1.1465 * 10^{-2}$	47.53	8.3298	-4.4685
3	26.02	10.	$5.1282 * 10^{-3}$	46.48	9.1120	-5.2730
4	26.83	6.	$2.9524 * 10^{-3}$	45.67	9.6466	-5.8251
5	28.19	3.	$1.4327 * 10^{-3}$	44.31	10.3394	-6.5482
6	28.85	2.	$9.4587 * 10^{-4}$	43.65	10.7396	-6.9634
7	32.40	1.	$4.6838 * 10^{-4}$	40.10	11.3576	-7.6662
8	36.84	0.6	$2.7995 * 10^{-4}$	35.66	11.7549	-8.1809
9	42.05	0.3	$1.3957 * 10^{-4}$	30.45	12.2930	-8.8769
10	45.09	0.2	$9.2961 * 10^{-5}$	27.41	12.5942	-9.2833
11	51.28	0.1	$4.6436 * 10^{-5}$	21.22	13.0324	-9.9774
12	54.84	0.06	$2.7851 * 10^{-5}$	17.66	13.3599	-10.4886
13	59.75	0.03	$1.3922 * 10^{-5}$	12.75	13.7276	-11.1820
14	61.95	0.02	$9.2801 * 10^{-6}$	10.55	13.9438	-11.5876
15	61.05	0.01	$4.6396 * 10^{-6}$	11.45	14.7189	-12.2809
16	68.44	0.006	$2.7837 * 10^{-6}$	4.06	14.1929	-12.7917
17	70.54	0.003	$1.3918 * 10^{-6}$	1.96	14.1579	-13.4849
18	71.03	0.002	$9.2785 * 10^{-7}$	1.47	14.2757	-13.8904

TABLA 7

AEROSOL 22

	tensión superficial	sólidos	fracción mol	presión superficial	$\ln(\pi/x_2)$	$\ln(x_2)$
1	44.00	3.0	$8.5180 * 10^{-4}$	28.50	10.4181	-7.0682
2	43.61	2.0	$5.6224 * 10^{-4}$	28.89	10.8417	-7.4836
3	42.62	1.0	$2.7836 * 10^{-4}$	29.88	11.5838	-8.1866
4	42.36	0.6	$1.6636 * 10^{-4}$	30.14	12.1072	-8.7014
5	42.21	0.3	$8.2937 * 10^{-5}$	30.29	12.8082	-9.3974
6	42.88	0.2	$5.5238 * 10^{-5}$	29.62	13.1923	-9.8039
7	43.33	0.1	$2.7592 * 10^{-5}$	29.17	13.8711	-10.4980
8	44.24	0.06	$1.6549 * 10^{-5}$	28.26	14.3507	-11.0092
9	46.02	0.03	$8.2719 * 10^{-6}$	26.48	14.9790	-11.7026
10	49.59	0.02	$5.5141 * 10^{-6}$	22.91	15.2398	-12.1082
11	54.79	0.01	$2.7568 * 10^{-6}$	17.71	15.6756	-12.8014
12	60.25	0.006	$1.6540 * 10^{-6}$	12.25	15.8178	-13.3123
13	62.21	0.003	$8.2698 * 10^{-7}$	10.29	16.3367	-12.0055
14	60.73	0.002	$5.5131 * 10^{-7}$	11.77	16.8765	-14.4110
15	69.04	0.001	$2.7565 * 10^{-7}$	3.46	16.3454	-15.1041

TABLA 8

MEZCLA A
Aerosol MA-80, 89.64 % mol
Aerosol 22 , 10.36 % mol

	<u>tensión superficial</u>	<u>% sólidos</u>	<u>fracción mol</u>	<u>presión superficial</u>	<u>$\ln(\pi/x_2)$</u>	<u>$\ln(x_2)$</u>
1	25.99	10.0	$4.7909 * 10^{-3}$	46.51	9.1807	-5.3410
2	27.28	6.0	$2.7579 * 10^{-3}$	45.22	9.7048	-5.8933
3	28.92	3.0	$1.3382 * 10^{-3}$	43.58	10.3910	-6.6144
4	30.28	2.0	$8.8342 * 10^{-4}$	42.22	10.7746	-7.0317
5	32.88	1.0	$4.3745 * 10^{-4}$	39.62	11.4139	-7.7345
6	35.39	0.6	$2.6146 * 10^{-4}$	37.11	11.8631	-8.2492
7	38.50	0.3	$1.3035 * 10^{-4}$	34.00	12.4716	-8.9445
8	40.58	0.2	$8.6818 * 10^{-5}$	31.92	12.8149	-9.3517
9	44.50	0.1	$4.3368 * 10^{-5}$	28.00	13.3780	-10.1458
10	47.36	0.06	$2.6011 * 10^{-5}$	25.14	13.7815	-10.5570
11	52.77	0.03	$1.3002 * 10^{-5}$	19.73	14.2326	-11.2504
12	54.64	0.02	$8.6669 * 10^{-5}$	17.86	14.5386	-11.6560
13	59.22	0.01	$4.3330 * 10^{-6}$	13.28	14.9355	-12.3494
14	63.30	0.006	$2.5997 * 10^{-6}$	9.20	15.0793	-12.8601
15	68.96	0.003	$1.2998 * 10^{-6}$	3.54	14.8174	-13.5523
16	68.77	0.002	$8.6654 * 10^{-7}$	3.73	15.2752	-13.9588

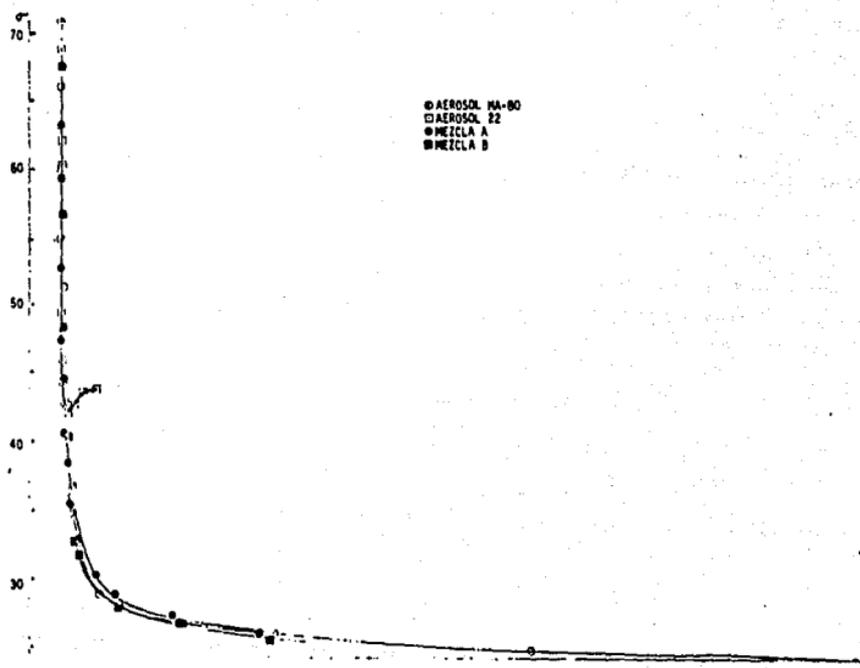
TABLA 9

- 63 -
 MEZCLA B
 Aerosol MA-80, 98.46 % mol
 Aerosol 22 , 1.54 % mol

	<u>tensión superficial</u>	<u>% sólidos</u>	<u>fracción mol</u>	<u>presión superficial</u>	<u>$\ln(\pi/x_2)$</u>	<u>$\ln(x_2)$</u>
1	25.67	10.0	$5.0751 * 10^{-3}$	46.83	9.1299	-5.2834
2	26.70	6.0	$2.9218 * 10^{-3}$	45.80	9.6598	-5.8356
3	28.24	3.0	$1.4178 * 10^{-3}$	44.26	10.3487	-6.5586
4	29.00	2.0	$9.3604 * 10^{-4}$	43.50	10.7466	-6.9739
5	31.70	1.0	$4.6351 * 10^{-4}$	40.80	11.3854	-7.6767
6	35.02	0.6	$2.7704 * 10^{-4}$	37.48	11.8152	-8.1913
7	40.34	0.3	$1.3812 * 10^{-4}$	32.16	12.3581	-8.8874
8	43.09	0.2	$9.1993 * 10^{-5}$	29.41	12.6751	-9.2938
9	48.35	0.1	$4.5953 * 10^{-5}$	24.15	13.1722	-9.9879
10	50.78	0.06	$2.7561 * 10^{-5}$	21.72	13.5773	-10.4991
11	56.65	0.03	$1.3777 * 10^{-5}$	15.85	13.9557	-11.1925
12	59.88	0.02	$9.1835 * 10^{-6}$	12.62	14.1334	-11.5981
13	62.98	0.01	$4.5913 * 10^{-6}$	9.52	14.5447	-12.2913
14	67.63	0.006	$2.7547 * 10^{-6}$	4.87	14.3853	-12.8022
15	69.47	0.003	$1.3773 * 10^{-6}$	3.03	14.6039	-13.4954
16	70.58	0.002	$9.1820 * 10^{-7}$	1.92	14.5532	-13.9009

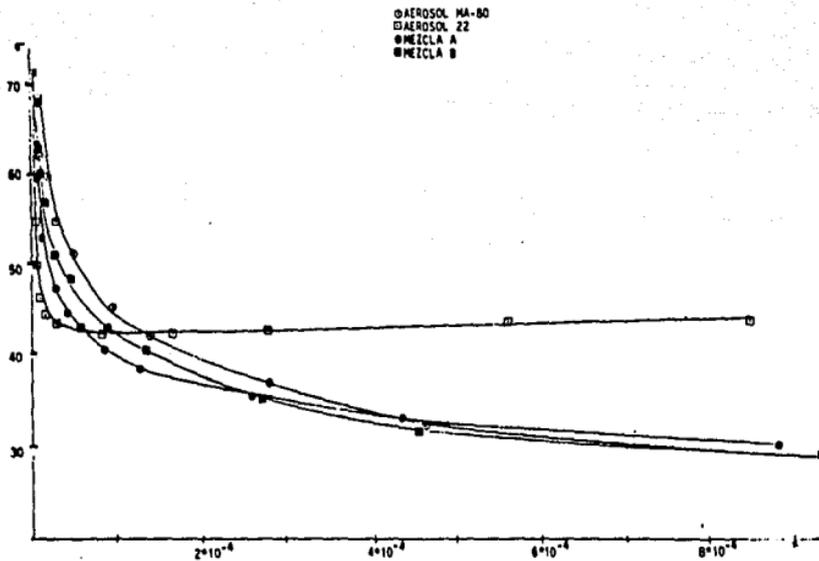
TABLA 10

GRAFICA 1



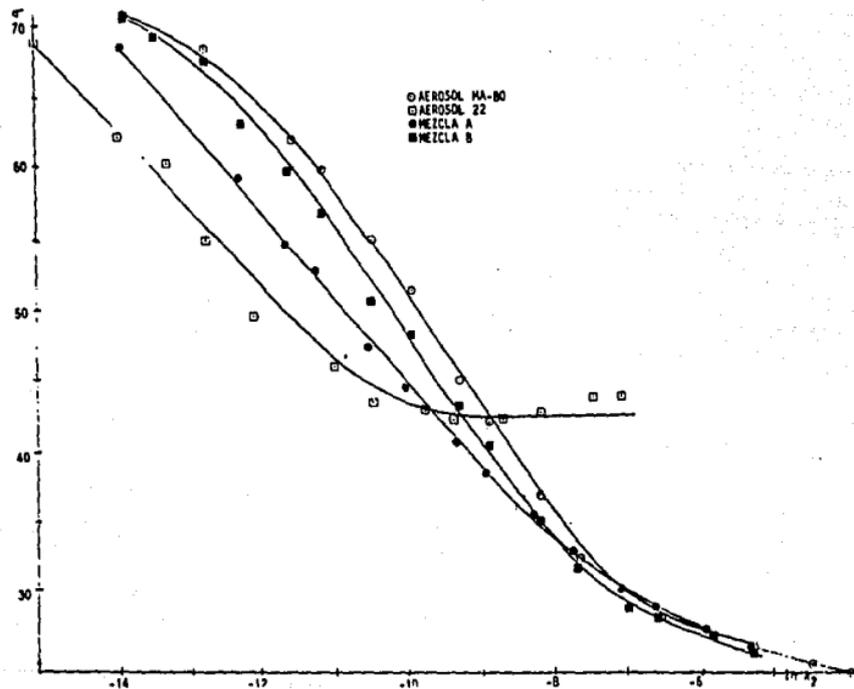
Tensión superficial vs concentración, proporción constante

GRAFICA 2



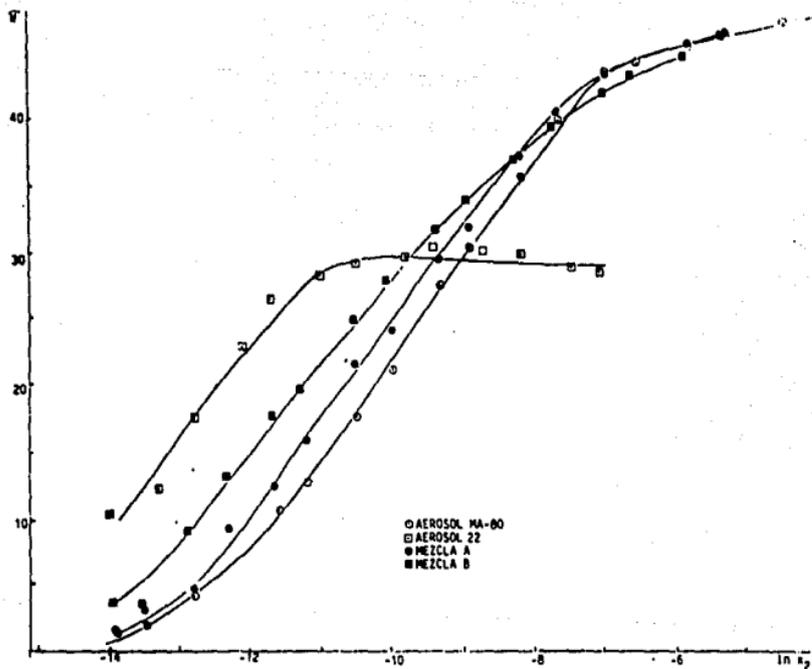
Tensión superficial vs fracción mol, proporción constante

GRAFICA 3



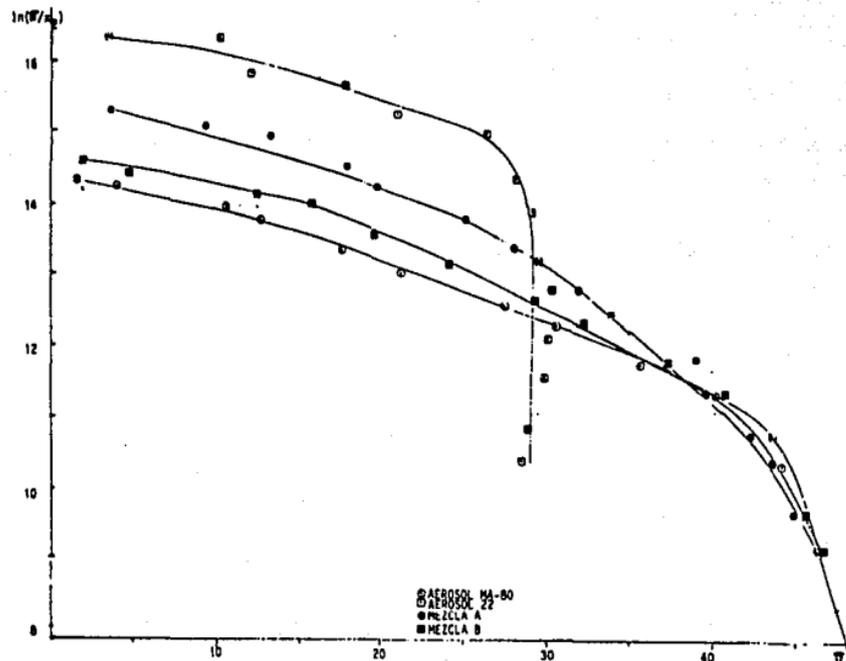
Tensión superficial vs ln de fracción mol, proporción constante

GRAFICA 4



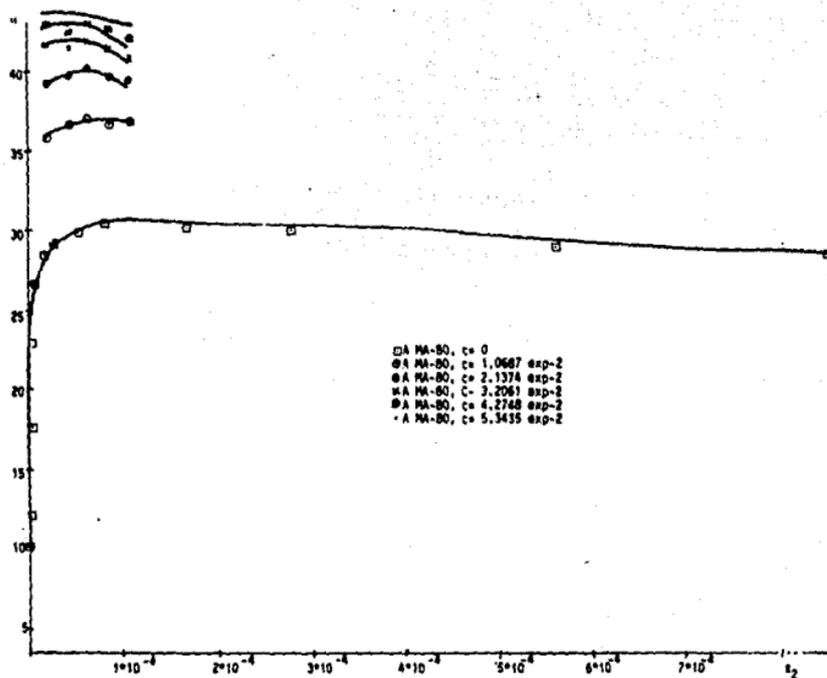
Presión superficial vs ln de fracción mol, proporción constante

GRAFICA 5



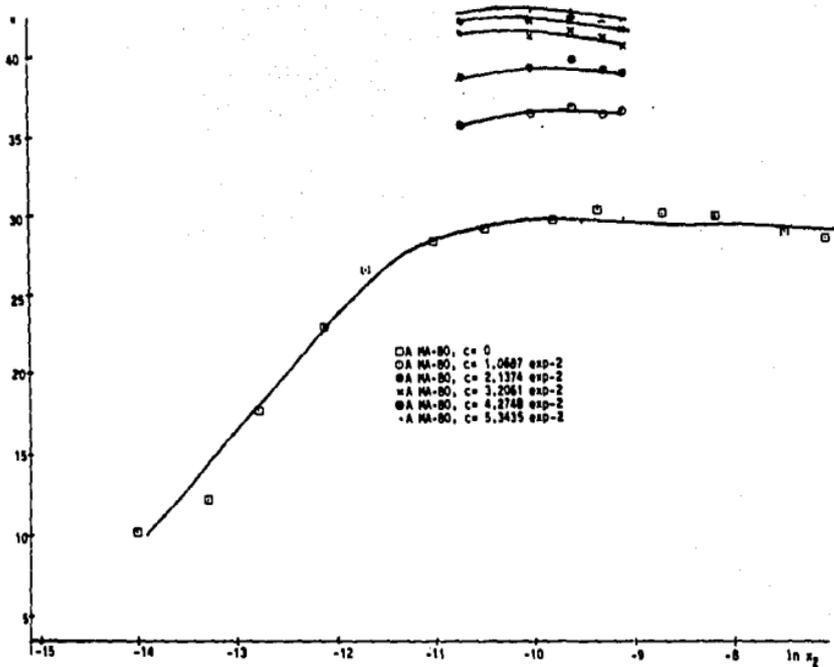
Ln de presión superficial sobre fracción mol vs presión superficial, proporción constante

GRAFICA 6



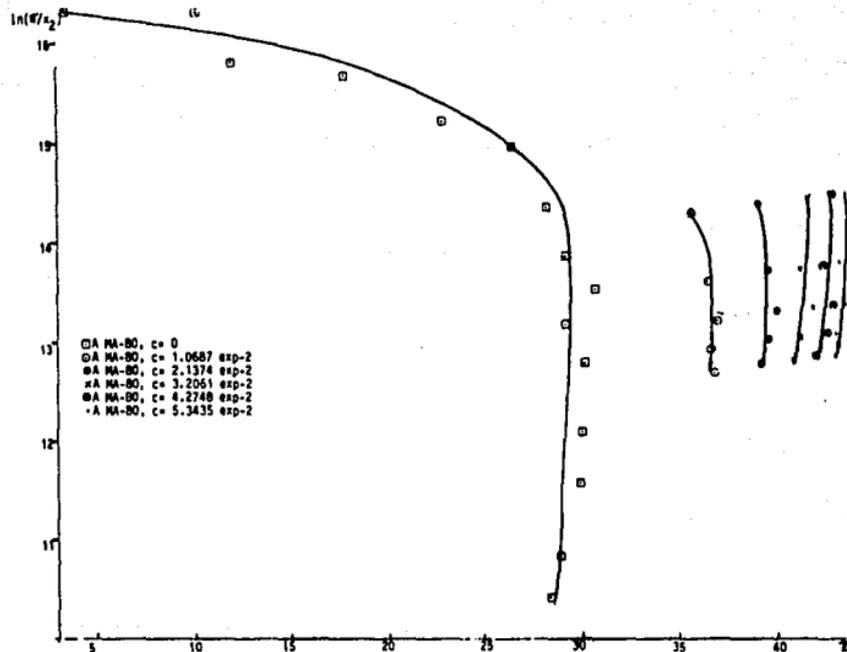
Presión superficial vs fracción mol, proporción variable de Aerosol MA-80

GRAFICA 7



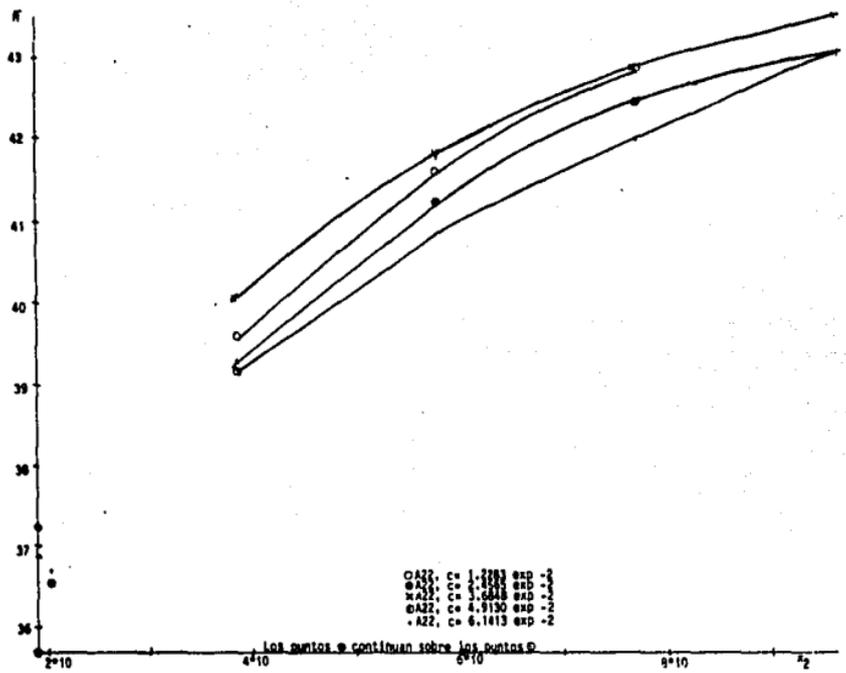
Presión superficial vs ln de fracción mol, proporción variable de Aerosol MA-80.

GRAFICA 8



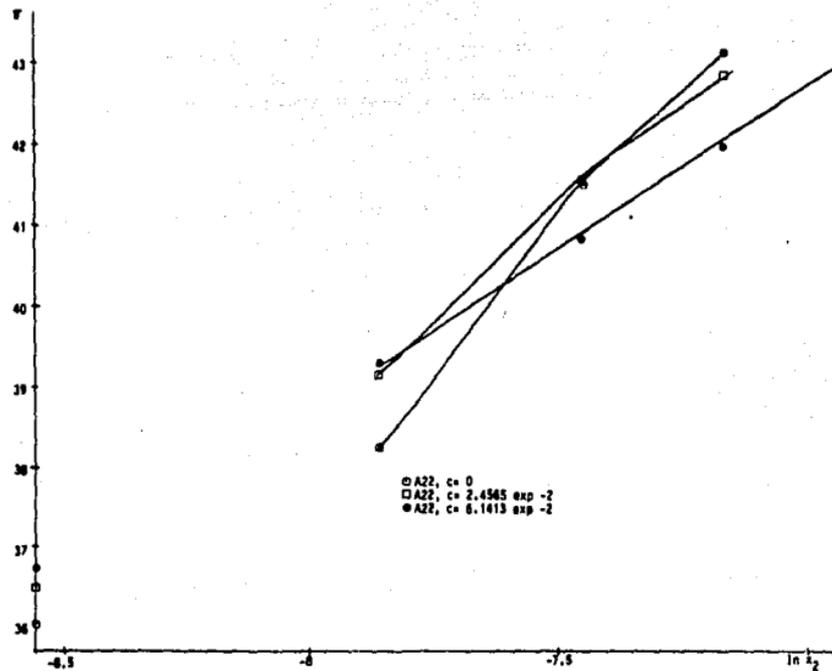
Ln de presión superficial sobre fracción mol vs presión superficial, proporción variable de Aerosol MA-80

GRAFICA 9



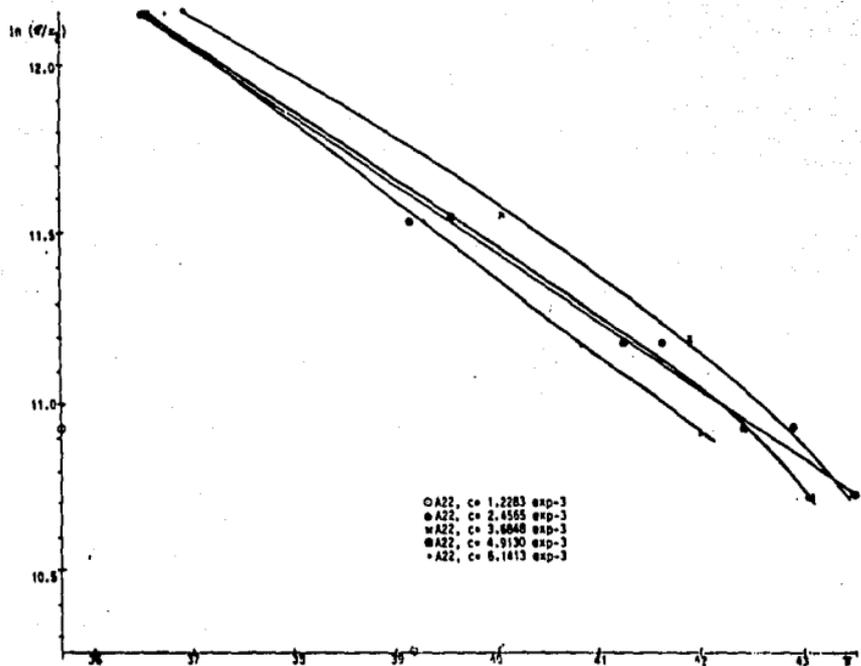
Presión superficial vs fracción mol, proporción variable de Aerosol 22

GRAFICA 10



Presión superficial vs ln de fracción mol. proporción variable de Aerosol 22

GRAFICA 11



Ln de presión superficial sobre fracción mol vs presión superficial, proporción variable de Aerosol 22

8. BIBLIOGRAFIA

1. Dunn, A.S., "Effect of the Choice of Emulsifier in Emulsion Polymerization" in Emulsion Polymerization. Ed. by I. Piirma. Academic Press.
2. Hawket, B.S., Napper, D.H. and Gilbert, R.G., J. Chem. Soc. Faraday 1, 76, 1323, (1980)
3. Literatura técnica. American Cyanamid Co.
4. Harkins, W.D., J. Am. Chem. Soc., 69, 1428, (1947)
5. Baxendale, J.H., Evans, M.G. and Kilham, J.K., Trans. Faraday Soc., 42, 668, (1946)
6. Baxendale, J.H., Bywater, S., and Evans, M.G., Trans. Faraday Soc., 42, 675, (1946)
7. Roe, C.P., Ind. & Eng. Chem., 60, 20, (1968)
8. Smith, W.V. and Ewart, R.H., J. Chem. Phys., 16, 592, (1948)
9. Haward, R.N., J. Polymer Sci., 4, 273, (1949)
10. Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 16, 345, (1914)
11. Aveyard, R., "Adsorption at the Air/Liquid, Liquid/Liquid and Solid/Liquid Interfaces", in Surfactants, Ed. by Tadros, Th. F., London, Academic Press (1984)
12. Aveyard, R. & Haydon, D.A., "An Introduction to the Principles of Surface Chemistry", Cambridge University Press, (1973)
13. Hiementz, P., "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Dekkar, (1978)
14. Ross, S. and Chen, E.S., Ind. & Eng. Chem., 57, 7, (1965)
15. Rosen, M.J., "Surfactants and Interfacial Phenomena", New York, Wiley, (1978)
16. Shinoda, K., J. Phys. Chem., 58, 541, (1954)
17. Rubingh, D.N., "Mixed Micelle Solutions" in Solution Chemistry of Surfactants, Ed. by Mittal, K.L., Plenum Press, (1979)
18. Hansen, R.S. and Baikerikar, K.G., Pure and Applied Chem., 48, 435, (1976)
19. Zuidema, H.H. and Waters, G.W., Ind. and Eng. Chem., 13, 5, (1941)

20. Harkins, W.D. and Jordan, H.F., J. Am. Chem. Soc., 52, 1751, (1930)
21. Becher, P., "Emulsions, Theory and Practice", New York, Reinhold, (1965)
22. Nutting, G. and Harkins, W.D., J. Am. Chem. Soc., 61, 1180, (1939)
23. Overbeek, J.T.G., de Bruyn, P.L. and Verhoeckx, F., "Microemulsions" in Surfactants, Ed. by Tadros, Th. F., London, Academic Press, (1984)
24. Carra, S., Morbidelli, M., Storti, G., "Role of Surfactants in Emulsion Polymerization" in Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi, Italian Physical Science, (1985)
25. Caryl, C.R., Ind. and Eng. Chem., 33, 6, 732, (1941)
26. Vincent, B., "Emulsions and Foams" in Surfactants, Ed. by Tadros, Th. F., London, Academic Press, (1984)
27. Hill, T.L., J. Chem. Phys., 20, 1, (1952)
28. Parsons, R., Trans. Faraday Soc., 55, 999, (1959)
29. Lorenz, W., Mückel, F., and Muller, W., Z. Physik. Chem. Neue Folge, Bd. 25, 145, (1960)
30. Parsons, R., J. Electro. Chem., 8, 93, (1964)
31. Volmer, M., Z. Physik. Chem., 115, 235, (1925)
32. Parsons, R., J. Electroanal. Chem., 7, 136, (1964)
33. Damaskin, B.B., Petrii, O. and Batrakov, V.V., "Adsorption of Organic Compounds on Electrodes", New York, Plenum, (1971)
34. Parsons, R., Trans. Faraday Soc., 1518, (1955)
35. Blomgren, E., Bockris, J. O'M., J. Phys. Chem., 63, 1475, (1959)
36. Vanderhoff, J.W., Vitsuske, J.F., Bradford, E.B., and Alfrey, T. Jr., J. Polymer Sci., 20, 9, (1956)
37. Min, T.I., El-Asser, M.S., Vanderhoff, J.W., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 21, 2845, (1983)
38. Ono, H., et al, J. Colloid & Interface Sci., 49, 1, (1974)
39. Ono, H., et al, J. Phys. Chem., 79, 19, (1975)
40. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 5, p 805