



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

“OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS DE
POLÍMERO DE TAMAÑO COLOIDAL
POR UN PROCESO DE POLIMERIZACIÓN
POR DISPERSIÓN ACUOSA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICA
PRESENTA:
ANA LUISA PÉREZ TRUJILLO

ASESORES:
Dr. JAVIER REVILLA VÁZQUEZ
Dr. ADOLFO OBAYA VALDIVIA

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Intercambio de partículas de colímero de tamaño coloidal
en el proceso de polimerización por dispersión acuosa

que presenta a presentarse Jose Pérez Tejada
con número de cuenta 11050229 para obtener el TITULO de:
Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo de Méx., a 10 de noviembre de 199 8

PRESIDENTE Q. Elia Catalina Leon Arias Elia Catalina Leon Arias
VOCAL Q. Rafael García Barrera Rafael García Barrera
SECRETARIO Dr. Javier Revilla Vázquez Javier Revilla Vázquez
PRIMER SUPLENTE I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez Guadalupe Franco Rodríguez
SEGUNDO SUPLENTE M.C. Gloria Cruz Leon Gloria Cruz Leon

AGRADECIMIENTOS

A mis padres María Luisa y J. Juan Roberto y a mi hermana Claudia, con sincero agradecimiento por el apoyo que siempre me han tenido al efectuar este trabajo.

A quien me ha dado todo su amor y comprensión, gracias Víctor Manuel, por tu amor, tu apoyo y tu infinita paciencia.

A las familias Escamilla Pérez y Caballero Escamilla, gracias por estar siempre conmigo.

A Laura, Angélica y Alberto, por el cariño y la amistad de todos estos años.

A mis amigos y colegas, Verónica y Rodrigo, por ayudarme en la realización de este trabajo.

A los profesores Javier Revilla y Adolfo Obaya por su valiosa asesoría.

Al profesor Rafael García Barrera por sus acertadas sugerencias, las cuales contribuyeron a la mejor presentación de este trabajo.

A la profesora Elia Catalina León, por su confianza, su continua disposición y la amistad mutua que ha existido siempre.

Al profesor Arturo Aguirre, por su cooperación y ayuda durante este trabajo.

A Rafael Manzo, gracias por toda la ayuda prestada.

Y a todos aquellos que de una y otra forma me apoyaron para alcanzar esta gran meta.

con todo mi cariño y agradecimiento:

Ana Luisa Pérez Trujillo.

CONTENIDO

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

Breve reseña histórica de los polímeros.....	1
Generalidades sobre los látex.....	3

CAPITULO 1 : MARCO TEÓRICO

1.1 FUNDAMENTOS SOBRE LA POLIMERIZACIÓN POR DISPERSIÓN.....	4
1.2 NECESIDAD DE DISPERSIONES DE POLÍMEROS EN MEDIOS ORGÁNICOS.....	5
1.3 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN HETEROGENEA.....	7
1.4 TERMINOLOGÍA DE POLIMERIZACIÓN POR DISPERSION.....	9
1.5 SURFACTANTES POLIMÉRICOS Y ESTABILIZADORES COLOIDALES..	11
1.6 ESTABILIZACIÓN COLOIDAL.....	12

CAPITULO II : PARTE EXPERIMENTAL

2.1 DESARROLLO METODOLÓGICO.....	14
2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	15
2.3 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y REACTIVOS UTILIZADOS.....	24

CAPITULO III : RESULTADOS Y DISCUSION.....28

CAPITULO IV : CONCLUSIONES.40

BIBLIOGRAFÍA..... .43

APENDICE. TEORÍA DE DISPERSION DE LUZ EN SISTEMAS POLIMERICOS.....46

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo de tesis son los siguientes

- 1 Estudio del proceso de polimerización por dispersión para la obtención de partículas de polímero de tamaño coloidal (látex).
- 2 Utilización de un sistema de dispersión acuoso (alcohol-agua) a fin de tener un proceso ecológico
- 3 Uso de las técnicas de Dispersión de Luz Dinámica para la caracterización de las partículas obtenidas
- 4 Evaluación de diferentes condiciones experimentales, como son concentración de iniciador, concentración de emulsificante y relación de solventes para la obtención de partículas coloidales estables

METAS

- Determinar las condiciones óptimas de proceso para la obtención de partículas coloidales estables mediante un proceso de polimerización por dispersión acuosa utilizando el acetato de vinilo como monómero
- Determinar el efecto que tienen las condiciones de reacción (temperatura, iniciador, adición de monómero y relación de solventes) sobre el proceso de polimerización por dispersión

RESUMEN

La técnica de polimerización por dispersión acuosa (o precipitación) es un proceso relativamente nuevo que ha cobrado gran importancia recientemente, ya que dicha técnica permite obtener partículas de tamaño coloidal, estables y con una distribución de tamaños controlado. Las cuales, pueden ser usadas en el desarrollo de nuevos productos en la industria de recubrimientos (v.g. pinturas automotrices), obteniendo mejores acabados y presentando algunas ventajas.

Con el fin de establecer condiciones adecuadas para la obtención de partículas de polímero de tamaño coloidal, se realizó un estudio basado en la combinación de diversas variables para evaluar su efecto e influencia sobre las características de calidad de las partículas obtenidas (estabilidad y tamaño de partícula). El trabajo experimental se llevó a cabo en el laboratorio de Química Experimental Aplicada en el Campo 1 de la FFS-C.

Esta tesis involucró un estudio preliminar para establecer las condiciones de reacción básicas para el cumplimiento de los objetivos y metas planteados en el presente trabajo; en esta primera etapa se realizaron experimentos que sirvieron de base en las posteriores experimentaciones.

En una segunda etapa, ya con las condiciones básicas establecidas, se procedió a evaluar el efecto de las variables de reacción de forma individual. Primero se trabajó con el porcentaje del iniciador en la polimerización, una vez determinado su efecto, su concentración se mantuvo fija y se procedió a experimentar con otra variable, y así de igual forma con las demás variables, que fueron: solvencia del medio dispersor (relación agua – alcohol), el contenido de monómero y el porcentaje de tensoactivo.

Posteriormente, con todos los resultados se realizó un análisis de la experimentación con la ayuda de diferentes gráficos obtenidos.

En general, se encontraron las condiciones adecuadas para obtener partículas de polímero (v.g. poliacetato de vinilo) de tamaño coloidal estables. Las mejores condiciones encontradas se resumen a continuación :

Etanol	=	21.9 % peso
Agua	=	51.2 %
Acetato de vinilo	=	23.4 %
Iniciador (V-50)	=	0.2 % (1.0 % /monómero)
Estabilizante (S20W)	=	3.3 % (4.5 % /medio continuo)

INTRODUCCIÓN

BREVE RESEÑA HISTORICA SOBRE LOS POLIMEROS

El estudio de los polímeros comienza en el año de 1920 con la aceptación de la hipótesis macromolecular, debido en gran parte a los estudios de Staudinger y a la notable serie de investigaciones efectuadas por Carothers en 1929, quien proporcionó pruebas que verificaban la teoría macromolecular (1). Sin embargo, no fue sino hasta el año de 1930 cuando comenzó a surgir el estudio de los polímeros, aun cuando ya se utilizaban desde mucho tiempo antes.

Las moléculas poliméricas son tan importantes para el hombre, que actualmente las dimensiones industriales de los polímeros han alcanzado una gran magnitud.

Berzelius fue el primero que introdujo el término de polímero, reconociendo el hecho de que dos compuestos pueden tener la misma composición elemental, pero diferentes pesos moleculares. Posteriormente, Carothers generalizó el concepto de polimerización diciendo que es una reacción que posee funcionalidad capaz de llevar a cabo un proceso indeterminado y describe los polímeros en relación con la repetición de sus unidades estructurales. Desde este punto de vista, la polimerización abarca la combinación de un número de moléculas iguales que forman una molécula única; por lo tanto, un polímero es una sustancia formada por este proceso, capaz de ser degradada por una reacción inversa a la anterior.

W H Carothers, de la compañía Du Pont, definió la polimerización de la siguiente manera :
"Cualquier combinación química de varias moléculas en la que se obtiene sólo una molécula"

Un polímero es una molécula de gran tamaño formada por la combinación de unidades químicas más pequeñas y simples que se denominan monómeros. Los polímeros son ligeros, aislantes eléctricos y resistentes a la corrosión, pero tienen baja resistencia a la tensión y no son adecuados a altas temperaturas, aunque en fechas recientes se han desarrollado nuevos polímeros con resistencia a alta temperatura.

Para Carothers, la naturaleza de los grupos terminales del polímero adquiere verdadera importancia y cree que esto no debe pasar inadvertido. Posteriormente, él clasificó las reacciones de polimerización en dos tipos: condensación y adición. En la polimerización por condensación, cada vez que se introduce en el polímero una unidad estructural se elimina una molécula sencilla y por esta razón el polímero no posee estrictamente la misma composición que la molécula monomérica. En la polimerización por adición, la fórmula molecular de la unidad repetitiva es igual a la del monómero del cual procede; pero incluso en este caso, el polímero no tiene una composición exactamente igual, porque se introducen algunos grupos terminales, como pueden ser los provenientes del iniciador.

Las grandes moléculas de los polímeros tienen enlaces covalentes, mientras que las moléculas o segmentos de la misma molécula se atraen entre sí por "fuerzas intermoleculares" también denominadas secundarias o de "van der Waals". En cuanto al grado de polimerización, este es el número de unidades estructurales repetidas en la macromolécula final (representándose por " X_n " en las fórmulas), las unidades estructurales están estrechamente relacionadas con los correspondientes monómeros de que se derivan.

GENERALIDADES SOBRE LOS LÁTEX

En la industria del caucho el término "látex" está limitado, con algunas excepciones a las dispersiones de caucho que se encuentran en la naturaleza y a las dispersiones de polímeros sintéticos en las cuales el polímero ha sido sintetizado, en realidad, en forma de partículas finamente divididas en un medio acuoso. De este modo, es posible establecer una diferencia útil entre los látex por una parte, y las dispersiones preparadas por trituración de polímeros formados previamente, tal como las dispersiones de caucho regenerado.

En el aspecto de la síntesis, el desarrollo de la química y la tecnología del caucho desde el año 1940 ha sido tan rápido que actualmente se dispone comercialmente de un gran número de látex sintéticos de caucho. Sin embargo, muchos de estos látex producidos por diversos fabricantes difieren solo ligeramente en cuanto a composición y comportamiento. En términos de consumo, los látex sintéticos de mayor importancia son los copolímeros del butadieno, ya sea con estireno (SBR) o con acrilonitrilo (NBR), y los de tipo *polichloropreno (neopreno)*.

Casi todos los látex comerciales de caucho sintético se obtienen mediante el mismo método básico de polimerización en emulsión, de lo que resulta que poseen muchas semejanzas en cuanto a sus componentes. Debido al gran número de látex sintéticos y al hecho de que se dispone de todos los detalles de las formulaciones usadas, solamente se indicarán las principales características de su composición. Los componentes básicos de las formulaciones comerciales para obtener hules sintéticos por polimerización en emulsión son: (1) monómero(s), (2) emulsificantes, (3) catalizadores, (4) electrolitos, (5) reguladores de pH y (6) *modificadores de peso molecular (agentes de transferencia)*.

Tanto las partículas del látex natural como del sintético, tienen una forma esférica y por lo que toca a dimensiones son lo bastante similares como para que puedan diferenciarse tomando como base los diámetros de las partículas. Sin embargo, en virtud de que las partículas en cualquier látex no son de tamaño uniforme, sólo puede asignarse un diámetro promedio a las partículas como un todo. Normalmente se han utilizado con éxito tres métodos para determinar el tamaño promedio de partícula: por microscopía electrónica, por dispersión de la luz y por titulación en solución de jabón.

Los látex que tienen estabilidad coloidal pueden definirse como en los que la aglomeración de partículas es extremadamente lenta. En todos los látex comerciales la unión de las partículas se evita o se retarda mediante una película adsorbida de uno o más agentes tensoactivos que rodean las partículas del polímero.

MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 FUNDAMENTOS SOBRE LA POLIMERIZACION POR DISPERSIÓN

El desarrollo de nuevas técnicas para la preparación de dispersiones de polímeros con tamaño de partícula controlado, surgió en gran medida por la necesidad del mejoramiento de los recubrimientos, para lograr esto, se trabajó en líquidos orgánicos a fin de tener un mejor control del tamaño de partícula.

La polimerización por dispersión es una vía alternativa para la preparación de partículas de polímero en el intervalo de 1-20 μm . Este es un proceso simple y eficiente desarrollado originalmente en la industria de recubrimientos, para la producción de partículas poliméricas estables en solventes orgánicos. Durante la polimerización por dispersión el polímero precipita desde la mezcla homogénea inicial donde se encuentra solubilizado el monómero, el iniciador y el estabilizante (4).

Los primeros trabajos efectuados principalmente en un medio no acuoso (tales como hidrocarburos alifáticos), fueron recopilados cuidadosamente por Barret (5).

En los últimos 15 años, varios autores han investigado la polimerización por dispersión de algunos monómeros (particularmente estireno y metil metacrilato) en medios polares (mezclas alcohol /agua) usando estabilizantes estéricos a fin de examinar la influencia de algunos parámetros experimentales sobre el tamaño y la distribución de tamaños de partícula (6) A pesar de que Paine (7) ha propuesto un modelo mecanístico para predecir al tamaño de partícula, el mecanismo involucrado en la polimerización por dispersión es poco entendido hasta la fecha.

La estabilización estérica de dispersiones coloidales ofrece varias ventajas sobre la estabilización electrostática, ya que puede ser usada con gran eficiencia en sistemas acuosos y no acuosos y con altos y bajos contenidos de sólidos.

Las dispersiones estabilizadas estéricamente son relativamente insensibles a la presencia de electrolitos y a cambios de temperatura. En tanto, el uso de electrolitos a altas concentraciones generará la floculación de dispersiones estabilizadas electrostáticamente. Por ejemplo, la adición de un electrolito como es el NaCl en una dispersión estabilizada electrostáticamente, la coagulará, mientras que para un sistema estabilizado estéricamente puede no flocular las partículas.

Un fenómeno útil e interesante es también la reversibilidad de la floculación de dispersiones estabilizadas estéricamente, ya que aún cuando las partículas floculen por su aglomeración, estas pueden ser resuspendidas en el medio mediante la adición de un no solvente (8).

1.2 LA NECESIDAD DE DISPERSIONES DE POLIMEROS EN MEDIOS ORGANICOS

Como ya fue mencionado, los avances logrados en las técnicas para la preparación de dispersiones de polímeros de tamaño de partícula controlada en líquidos orgánicos, ha sido motivado en gran medida por los requerimientos de la industria de recubrimientos.

Como ejemplo, podemos mencionar que en general, la composición de una pintura protectora requiere un polímero de alto peso molecular como el vehículo orgánico y aditivos formadores de película para poder alcanzar películas más homogéneas y durables.

Un procedimiento alternativo, el cual permite la aplicación de altas concentraciones de polímero, involucra el uso de soluciones de oligómeros (o polímeros de bajo peso molecular), los cuales contienen grupos reactivos, éstos reaccionan entre sí después de la aplicación sobre el sustrato, incrementando el peso molecular por reacciones de entrecruzamiento para crear películas termofijas o de tipo esmalte. Ejemplos típicos de este tipo de polímero son las resinas alquídicas, las cuales contienen principalmente ácido linoléico y otras cadenas de aceites secantes. (9)

Un método diferente que permite superar la desventaja de la alta viscosidad de los polímeros en solución, está dado por el uso de dispersiones de polímero en agua, con partículas de tamaño coloidal (látex). La técnica de polimerización por emulsión, originalmente descubierta en la industria del caucho (10) actualmente proporciona una gran cantidad de dispersiones acuosas de polímeros (11).

La polimerización por emulsión permite la preparación de polímeros de alto peso molecular a altas velocidades de reacción, además que las dispersiones obtenidas pueden ser aplicadas sin las restricciones de viscosidad de los sistemas en solución.

El empleo de agua como medio dispersor, o fase continua, tiene un gran número de ventajas prácticas. Ya que su uso involucra un bajo riesgo de operación, es libre de olor y de efectos tóxicos. Por otra parte, el manejo y la fabricación del equipo empleado en dispersiones acuosas es muy sencillo, ya que permite trabajar rápida y limpiamente. Sin embargo, uno de sus principales problemas es su elevado punto de ebullición, lo que ocasiona tiempos prolongados para lograr una película sobre el sustrato, en donde se requiere un recubrimiento protector. Para obtener el intervalo requerido para la evaporación durante y después de la aplicación de la película protectora, las pinturas se formulan adicionando algunos solventes orgánicos.

Otra desventaja de utilizar agua en la industria de recubrimientos, es ocasionada por el alto punto de congelamiento del agua lo que puede complicar el almacenaje y el transporte de polímeros en emulsión en condiciones extremas; sin embargo, también la temperatura de congelación puede ser disminuida por el uso de aditivos anticongelantes adecuados.

1.3 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN HETEROGENEA

Haciendo una clasificación muy general de los diversos tipos de polimerización en función del número de fases, podemos decir que las reacciones de polimerización se clasifican en homogéneas (polimerización en masa y en solución) y heterogéneas, las cuales describiremos con más detalle a continuación.

Existen dos tipos básicos de polimerización heterogénea, en el primero de ellos, como es el caso de la polimerización en emulsión, la mezcla inicial de reacción consiste de dos fases separadas y la polimerización procede de una manera heterogénea a lo largo de toda la reacción. Para otros procesos, como el caso de la polimerización por dispersión en solventes orgánicos, la mezcla inicial de reacción es un sistema homogéneo pero conforme la polimerización continua, el polímero es precipitado y la reacción procede de una forma heterogénea.

La polimerización por precipitación puede llevarse a cabo en diferentes disolventes: en agua, como es el caso de soluciones acuosas de acrilonitrilo (12), o en precipitantes orgánicos, caso del metilmetacrilato en ciclohexano, ó en un monómero, en el cual el polímero producido es insoluble, como es el caso del acrilonitrilo y del cloruro de vinilo.

La polimerización por emulsión acuosa también es caracterizada por una alta velocidad de polimerización produciendo polímeros de alto peso molecular, los cuales son generados por la segregación de radicales en las partículas de polímero en crecimiento. Aquí, el polímero producido es en forma de látex estable de un fino tamaño de partícula.

Aunque el término de “polimerización por dispersión” ha sido utilizado frecuentemente por diversos autores europeos para describir la polimerización por emulsión en general, este término posee un sentido más estricto, como puede apreciarse en la Tabla 1. El término es referido específicamente al método de preparación de suspensiones acuosas de polímero, particularmente de poli(vinil acetato), el cual es estabilizado por concentraciones altas de polímeros solubles en agua, tales como el alcohol polivinílico (PVA) y dicho término es utilizado por algunos autores hasta la fecha (13).

Las características de los diversos tipos de polimerización heterogénea se resumen en la tabla 1 que se muestra a continuación:

Tabla 1
Tipos de Polimerización Heterogénea

TIPO DE POLIMERIZACION	FASE CONTINUA	CARACTERÍSTICAS	PRODUCTO
Precipitación	Agua, Líquidos Orgánicos	Monómero e iniciador solubles en fase continua; polimerización autoacelerada debido al efecto gel.	Polímero aglomerado o pasta.
Emulsión	Agua	Baja solubilidad del monómero, iniciador soluble en fase continua; surfactantes iónicos/no iónicos; altas velocidades de reacción.	Látex estable (0.1-0.3 μ m)
Dispersión	Agua	Baja solubilidad del monómero, iniciador soluble en fase continua; surfactantes poliméricos; efecto gel.	Grueso (0.5-1.0 μ m) pero estables "emulsiones"
Suspensión (perlas)	Agua	Baja solubilidad del monómero, iniciador soluble en monómero; bajo nivel de surfactante iónico; efecto gel.	Grueso (>5 μ m) suspensión en agua.
Dispersión	Líquidos orgánicos	Monómero e iniciador solubles en fase continua; copolímero dispersante injertado; efecto gel.	Látex estable (0.1-0.5mm); dispersiones arriba de 5 μ m posibles.

Como ya fue mencionado, la polimerización por dispersión en líquidos orgánicos data de fechas recientes. En este sentido el término de "polimerización por dispersión" será utilizado a través del presente trabajo, como varios autores han propuesto (14). Este tipo de técnica usualmente involucra la polimerización de un monómero disuelto en un disolvente orgánico que produce un polímero insoluble, dispersado en la fase continua, en la presencia de un polímero injertado o un copolímero en bloques que actúa como dispersante.

1.4 TERMINOLOGIA DE LA POLIMERIZACIÓN POR DISPERSIÓN

Los avances de la polimerización por dispersión han sido debidos al avance de varias disciplinas, como son la ciencia de los polímeros y la ciencia de los coloides. El término "polímeros coloidales" es ahora frecuentemente usado para describir dispersiones poliméricas de dimensiones coloidales (esto es, en el intervalo de 0.01 a 10 μm) en cualquier medio (15)

Los términos "estabilizante" y "estabilización", son usados en este trabajo, implicando el uso de un método para producir dispersiones poliméricas que son estables hacia los procesos de agregación.

El término "aglomerado" se utiliza algunas veces para denotar la agrupación estrecha de partículas (flóculos). Sin embargo, en este trabajo nos referimos a términos como "floculación", "agregación" y "coagulación", y estos son usados continuamente para describir los procesos de aglomeración de partículas.

El uso de estabilizantes poliméricos, como en nuestro caso, conduce a estabilizar las partículas, evitando así su aglomeración, mediante un mecanismo de estabilización estérica. Napper ha contribuido ampliamente en el entendimiento de este tipo de estabilización. Él estableció la poca importancia de las fuerzas de dispersión de London como la primera fuerza directriz hacia la coagulación para los sistemas estabilizados estéricamente; sin embargo, las fuerzas de dispersión de London son las fuerzas responsables de la coagulación en sistemas estabilizados electrostáticamente.

La idea anterior se basó en los cálculos de valores de fuerzas de dispersión de London entre las partículas coloidales, las cuales son estabilizadas por cadenas poliméricas de pesos moleculares altos, alrededor de 10,000 g/mol. Si las fuerzas de dispersión no son las causantes de la inestabilidad, alguna otra fuerza atractiva deberá ser la responsable de la interacción. Una fuerza tal puede ser atribuida a el hecho de que segmentos de polímero en el medio de dispersión disminuya para una un disolvente teta (τ) Esta atracción de cadenas poliméricas en este disolvente es el responsable de la floculación alrededor del pico theta (τ) (16).

Con surfactantes poliméricos no-iónicos, la estabilización (de tipo estérico) es impartida por la repulsión de las cadenas presentes en la superficie de la partícula. Sobre el contacto, la concentración de estas cadenas de estabilizante en las zonas de interacción se incrementan considerablemente. Ya que al final la concentración de estas mitades de estabilizante es más alta que su concentración inicial, la energía libre del sistema se ve incrementada debido a la mezcla de los segmentos poliméricos. Esta mezcla de energía libre dada por un aumento de las fuerzas repulsivas, imparte estabilidad.

Las moléculas de surfactante sobre las partículas coloidales pueden experimentar algunos cambios de modo que la energía libre de la mezcla es reducida. Cambios orientacionales, movimientos laterales o fenómenos de desorción del estabilizante pueden ocurrir y auxiliar la tensión resultante de estas fuerzas repulsivas. Los movimientos laterales de las cadenas de polímero sobre las superficies de las partículas pueden causar un "sitio descubierto" el cual puede ser un sitio donde la partícula interactúe con otra y ambas coalescan.

Cuando las partículas no son totalmente cubiertas con surfactante pueden adherirse a otra partícula y ocurrir la coagulación. En este caso, los movimientos laterales no son impedidos suficientemente.

La desorción del surfactante polimérico puede ocurrir debido a la interacción de cadenas de estabilizante con dos partículas muy próximas. La tensión causada por la interacción puede ser suficiente para desorber las moléculas de surfactante de la superficie. Si un número significativo de moléculas de surfactante se desorben, el acercamiento entre las partículas ocasionará la coalescencia. De acuerdo con Barret, el problema del movimiento lateral puede ser evitado por la adición de un exceso de surfactante polimérico al sistema coloidal, el cual permitirá la completa protección de las partículas.

Los problemas concernientes a la desorción de los surfactantes poliméricos pueden ser evitados por la selección cuidadosa del surfactante. Es por eso que en el presente trabajo se utilizó un tensoactivo polimérico cuyas características como buen estabilizante son bien conocidas en la industria.

1.5 SURFACTANTES POLIMÉRICOS Y ESTABILIZADORES COLOIDALES

Para ser considerados como un coloide, una gota de líquido o partículas de un sólido en un medio dispersor (líquido o gas) tienen que tener un tamaño de diámetro entre 1 nanómetro (nm) o un micrómetro (μm).

La dispersión más común es un líquido dispersado en otro y esto es llamado emulsión. Una dispersión de un sólido en un líquido se le llama sol, pero cuando el sólido es un polímero, la dispersión es denominada un polímero coloidal.

Por otra parte, también se maneja el término polimerización por dispersión que ha sido utilizado frecuentemente para distinguir entre los dos tipos de sistemas de polimerización heterogénea: emulsión y dispersión. Además de la cinética de polimerización la gran diferencia entre emulsión y dispersión es que en la polimerización por emulsión el monómero y el polímero no son solubles en el medio dispersante, en tanto para el caso de la polimerización por dispersión, al inicio de la reacción el monómero se encuentra solubilizado en la fase continua (medio dispersor).

En la polimerización por dispersión el polímero no es soluble en el monómero pero precipita cuando este alcanza una longitud crítica. Para prevenir la precipitación de las cadenas de polímero estas deben ser estabilizadas con un material con actividad superficial. Frecuentemente estos polímeros son cristalinos, como por ejemplo, el poli tetrafluoroetileno, y las partículas no son tan esféricas ya que hay una amplia variedad de formas.

En la polimerización por emulsión en la fase acuosa, las partículas de polímero y el monómero hinchado pueden ser estabilizadas por grupos superficiales derivados por fragmentos de iniciación, Pero es más comúnmente que las partículas están rodeadas por materiales con actividad superficial para su estabilización.

1.6 ESTABILIZACIÓN COLOIDAL

Los términos floculación y coagulación fueron definidos por Napper, para diferenciar el proceso reversible e irreversible en la agregación de las partículas, respectivamente. Se han encontrado que la velocidad de coagulación disminuye a la mitad después de unos pocos segundos. Esto se basó en los cálculos teóricos (17) y confirmado experimentalmente (18) dado que el intervalo de la constante de coagulación de partícula disminuye a la mitad.

En orden para obtener un coloide estable y para permanecer en una fina división de partículas en la fase continua, éstas tienen que estar estabilizadas. Debido al movimiento Browniano en una dispersión, las partículas están en constante movimiento y chocan unas con otras y contra el muro contenedor debido a las interacciones entre las partículas. Las atracciones de Van der Waals entre las partículas de estas colisiones pueden ser pequeñas; para evitar la coagulación de las partículas, es necesario proveer a las partículas con una interacción repulsiva que contrapesa a la atracción.

La estabilización puede darse con partículas coloidales alrededor de ellas por medio del doble campo eléctrico (estabilización electrostática o químicamente agregado), o por estabilización polimérica.

La estabilización electrostática utiliza ambas, estabilización electrostática y estérica para suministrar una repulsión efectiva entre las partículas coloidales. Hay básicamente dos caminos para la estabilización:

1.- La combinación de un surfactante iónico y uno de tipo no iónico pueden dar una combinación de estabilización estérica y electrostática efectiva. Esto no ha sido del todo bien comprendido, de todas maneras esto sucede y muchas veces predomina uno sobre otro dependiendo de las circunstancias.

2.- El uso de polielectrolitos, donde los efectos de repulsión se dan por fuerzas electrostáticas a lo largo de superficies activas de las cadenas poliméricas absorbidas en agregados de la partícula.

En la estabilización estérica, las partículas no coagulan por la unión o desorción de macromoléculas. Una posible combinación de estabilización electrostática y estérica es suministrada por polielectrolitos (estabilización electroestérica) polipéptidos o moléculas proteicas en sistemas biológicos son excelentes ejemplos para tales mecanismos de estabilización.

La estabilización por agotamiento es suministrada por moléculas de polímero sin anclar o sueltas en la fase de dispersión. Moléculas poliméricas las cuales pueden proveer la estabilización por agotamiento, pueden ser homopolímeros, los cuales son solubles en el medio de dispersión y no contienen posibles grupos anclados para unirse o absorberse a las partículas coloidales. Los ejemplos más comunes pueden ser los poli-oxietilenos.

En la estabilización estérica en 1954, Heller y Pugh fueron los primeros en usar el término "Protección estérica" para describir la estabilización de coloides por un material no iónico de superficie activa. La palabra "estérico" como se propuso por estos autores no tiene la misma connotación como generalmente se conoce en química orgánica, pero los efectos estéricos en la estabilización de partículas dispersas tiene en general un origen termodinámico. Heller y Pugh notaron dos importantes factores en sus estudios. Ellos se dieron cuenta de que la presencia de una carga electrostática asociada con las macromoléculas no era crucial, y observaron un dramático incremento en la efectividad del estabilizante con un incremento del peso molecular de un polímero estabilizado. Aunque la teoría de la estabilización estérica de las dispersiones coloidales ha tenido una considerable atención, esto no es del todo entendido teóricamente como la estabilización electrostática.

Se ha encontrado que los estabilizantes estéricos son los copolímeros anfifílicos en bloque o injertados, donde una parte de la molécula del copolímero es soluble en el medio de dispersión y la otra es soluble o químicamente compatible con la fase dispersa. La mitad del estabilizante que alcanza el medio de dispersión tiene que ser mutuamente repulsivos para la completa efectividad del estabilizante en las partículas, ya que se encuentran a una distancia muy próxima una de otra. El surfactante tiene que estar unido, ya sea absorbido parcialmente o fuertemente adsorbidos en la partícula sino puede desorberse de la superficie cuando las partículas experimentan colisiones Brownianas. Cubrir completamente la superficie la partícula con el estabilizante también ayuda a prevenir el escape.

La mayoría de los surfactantes empleados en dispersiones acuosas son no iónicos y han sido surfactantes poliméricos con poli-oxietileno con un grupo hidrofóbico anclado en su estructura (como el arilo o alquilo) a fin de estabilizar efectivamente partículas de poliestireno.

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 DESARROLLO METODOLÓGICO

La investigación experimental se realizó en una primera etapa para la obtención de partículas de tamaño coloidal por un proceso de polimerización por dispersión acuosa. Para esto se evaluaron las condiciones necesarias para la obtención de dichas partículas, llevándose a cabo una serie de experimentos tendientes a evaluar las diferentes variables involucradas en dicho proceso, así como variaciones en condiciones de reacción, para lograr esto el trabajo experimental se dividió en tres etapas:

La primera que fue la etapa preliminar, consistió en realizar estudios evaluando diversos factores (concentración) de iniciador, emulsificante, y variación de la polaridad del medio (relación solvente orgánico/agua) en esta se realizaron estudios de optimización de las variables con lo cual se encontraron las primeras condiciones de la reacción.

En la segunda etapa que fue la etapa confirmatoria, se establecieron las condiciones más adecuadas para la obtención de las partículas coloidales estables, también se ajustaron las condiciones de operación del experimento como son: velocidad de flujo en el condensador, temperatura óptima del baño y la velocidad de agitación.

En la tercera etapa se orientó a la observación de las partículas obtenidas, se midió el tamaño de la partícula y se realizaron una serie de experimentos confirmatorios.

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El procedimiento fue el mismo que se empleó para todos los experimentos realizados en la etapa exploratoria y posteriormente se ajustaron a las cantidades adecuadas para cada experimento en particular

- 1.-Se mezcló el agua y el etanol en un vaso de precipitados, los cuales fueron transferidos al reactor y se inició la agitación.
- 2.-Se agregó el Emulsificante 520w y la agitación continuó.
- 3.-El calentamiento se inició hasta tener reflujo, la temperatura aproximada del baño fue entre 75 -78° C.
- 4.-Cuando comenzó el reflujo, se adicionó el monómero (acetato de vinilo) y se esperó un poco para homogenizar el sistema (aprox 1min.)
- 5.-Enseguida se adicionó el iniciador (V-50 disuelto en 5g. de agua) y se tomó una muestra en el tiempo de inicio de reacción $t = 0$. El peso de la muestra es fundamental en $t = 0$ para la cinética de la polimerización.
- 6.-Posteriormente se tomaron muestras cada 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 min. A todas las muestras se les agregó hidroquinona para detener la reacción e inmediatamente fueron pesadas en una balanza analítica.
- 7.-Se determinó el porcentaje indicado por gravimetría en una estufa 2 h, a una temperatura de 130° C.

Para los cálculos se emplearon las siguientes fórmulas:

$$(\% \text{Conversión}) = \frac{(\% \text{Sol})_t - (\% \text{Sol})_{t=0}}{(\% \text{Sol})_{\text{teórico / final}}} \times 100$$

$$\% \text{ de Sólidos teóricos} = \frac{\text{g. Monómero} + \text{g. Iniciador} + \text{g. Tensoactivo}}{\text{g. Monómero} + \text{g. Iniciador} + \text{g. Tensoactivo} + \text{g. Agua} + \text{g. alcohol}}$$

PARTE I
EXPERIMENTACIÓN EXPLORATORIA
VARIACION EN LOS % DEL INICIADOR EN LA REACCION

En esta parte exploratoria las pruebas que se realizaron involucran la variación de los porcentajes de las cantidades de iniciador, manteniendo las otras variables fijas las cuales son la cantidad de agua, alcohol, monómero, y tensoactivo, esto para determinar los posibles rangos en los que se trabajarían. La experimentación de los porcentajes del iniciador fue a su vez en dos etapas, en la primera los experimentos van de (A) a (D), los cuales tienen un margen de error mayor, mientras que la segunda etapa sólo abarca de (A) a (C) con margen de error menor, los cuales se podrían considerar como confirmatorios.

Las variaciones del iniciador en la parte exploratoria fueron de la siguiente manera:

VARIACIONES EN % DEL INICIADOR			
A	B	C	D
1.0% = 0.32 g	1.5% = 0.48 g.	2.0% = 0.64 g.	2.5% = 0.8 g.

Debido a las variaciones en esta parte exploratoria únicamente se establecen las cantidades finales, para mayor información acerca de las demás cantidades se recomienda consultar el anexo 1.

FORMATO GENERAL DE CANTIDADES UTILIZADAS

INICIADOR =(VARIANTE)
 EtOH = 100 g.
 H₂O = 100 g.
 520w = 9 g.
 ACETATO DE VINILO = 32 g.

PARTE EXPLORATORIA VARIACION % INICIADOR				
	1.0% INICIADOR	1.5% INICIADOR	2.0% INICIADOR	2.5% INICIADOR
TIEMPO	%SOLIDOS	%SOLIDOS	%SOLIDOS	%SOLIDOS
0	6.9785	4.36	4.24	3.18
5	12.953	10.38	11.79	12.38
10	13.6508	8.36	14.70	14.31
15	15.5000	9.64	14.60	14.24
20	21.3027	12.60	15.53	15.83
30	19.3671	15.41	16.48	14.32
45	21.2122	14.10	15.50	13.76
60	20.8897	15.00	15.64	12.74
90	18.9544	16.17	15.22	10.21
120	19.1752	15.75	19.14	19.71
150	19.7739	15.67	13.64	12.63

PARTE EXPLORATORIA % INICIADOR				
	1 0% INICIADOR	1 5% INICIADOR	2.0% INICIADOR	2 5% INICIADOR
TIEMPO min.	% CONVERSION	% CONVERSION	% CONVERSION	% CONVERSION
0	0	0	0	0
5	0.1201	0.3839	0.4923	0.5433
10	0.1300	0.2551	0.6645	0.6649
15	0.1321	0.3367	0.6581	0.6605
20	0.1401	0.5255	0.7172	0.7612
30	0.1402	0.7047	0.7770	0.6656
45	0.1421	0.6211	0.7153	0.6301
60	0.2125	0.6785	0.7240	0.5655
90	0.2221	0.7531	0.6975	0.4053
120	0.3021	0.7264	0.9466	1.0000
150	0.3025	0.7213	0.5970	0.5585

En el experimento "C" se realizó una repetición.

EXPERIMENTO "C" (REPETICION)
VARIACION DE LOS % DE INICIADOR

TIEMPO min.	%SOLIDOS	%CONVERSION
0	4.36	0
5	12.83	53.81
10	12.00	48.53
15	16.69	78.33
20	16.82	79.16
30	15.84	78.93
45	15.09	68.17
60	16.19	74.52
90	14.89	66.89
120	16.41	76.55
150	16.50	75.90

VARIACION DEL INICIADOR PARTE CONFIRMATORIA

En base a los experimentos exploratorios se propusieron las siguientes variaciones en el iniciador, y se establecieron las demás variables de la siguiente forma :

VARIACION DEL INICIADOR		
A	B	C
1% = .32g	1.5% = .48g	2% = .64g

EXPERIMENTO "A"
 CANTIDADES ESTABLECIDAS
 INICIADOR = (VARIABLE)
 EtOH = 60 g.
 H₂O = 140 g.
 520w = 9 g.
 ACETATO DE VINILO = 32 g.

% SOLIDOS

TIEMPO min.	% DE INICIADOR		
	1%	1.5%	2%
0	1.97	1.95	1.97
5	2.04	2.52	3.25
10	2.02	5.01	6.18
15	2.22	6.74	8.81
20	3.13	9.33	12.40
30	6.14	12.66	14.23
45	8.43	12.85	13.59
60	10.40	13.20	14.14
90	11.64	13.16	14.17
120	13.39	13.30	11.58
150	13.97	13.45	12.94

% CONVERSIÓN

TIEMPO min	% DE INICIADOR		
	1%	1.5%	2%
0	0	0	0
5	13	16	20
10	12	31	39
15	14	42	55
20	20	59	78
30	39	77	90
45	53	81	86
60	66	84	89
90	74	83	90
120	85	84	73
150	89	85	82

PARTE II

En segundo lugar se realizaron pruebas que involucraron la variación de los porcentajes de las cantidades de alcohol y agua, manteniendo las otras variables fijas que serían el monómero, el tensoactivo y el iniciador.

Las variaciones de alcohol fueron de la siguiente manera :

VARIACION DE LOS % DE ALCOHOL/AGUA EN LA REACCION						
EXPERIMENTO	A	B	C	D	E	F
ALCOHOL	60%	50%	40%	30%	20%	10%
AGUA	40%	50%	60%	70%	80%	90%

La siguiente tabla muestra los resultados finales.

% SOLIDOS

% DE ALCOHOL/AGUA EN LA REACCION						
EXPERIMENTO	A	B	C	D	E	F
ALCOHOL AGUA	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90
TIEMPO min						
0	2.02	2.09	2.21	2.01	2.18	2.96
5	3.31	3.12	3.41	2.86	2.59	3.58
10	4.14	4.93	4.38	3.89	5.07	7.08
15	5.02	6.48	5.85	4.14	6.77	12.18
20	5.10	9.07	8.15	4.02	8.88	10.06
30	5.77	9.63	9.44	6.57	8.98	10.98
45	5.89	10.30	10.32	7.86	11.21	10.84
60	5.95	11.75	11.65	7.70	11.31	10.97
90	6.01	12.00	12.44	7.67	14.16	11.07
120	5.18	12.75	12.66	8.21	11.34	11.05
150	5.97	12.57	12.56	8.06	11.58	11.12

% CONVERSION

% DE ALCOHOL/AGUA EN LA REACCION						
EXPERIMENTO	A	B	C	D	E	F
ALCOHOL/AGU	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90
A						
TIEMPO min						
0	0	0	0	0	0	0
5	21	20	21	18	16	22
10	26	31	38	24	32	45
15	32	41	37	26	43	77
20	32	58	52	25	56	64
30	36	61	60	42	57	70
45	37	65	66	52	71	69
60	38	75	74	49	72	70
90	38	76	79	49	90	70
120	33	81	80	52	72	70
150	38	80	80	51	74	71

% SÓLIDOS

% DE ALCOHOL EN LA REACCION		
EXPERIMENTO	C	D
ALCOHOL/AGUA	40/60	30/70
TIEMPO min		
0	1.6	1.97
5	2.72	2.04
10	4.37	2.02
15	5.53	2.22
20	7.36	3.13
30	1.64	6.14
45	11.97	8.43
60	12.36	10.40
90	12.98	11.64
120	13.19	13.38
150	13.47	13.97

% CONVERSIÓN

% DE ALCOHOL EN LA REACCION		
EXPERIMENTO	C	D
ALCOHOL/AGUA	40/60	30/70
TIEMPO min		
0	0	0
5	17	13
10	27	12
15	35	14
20	47	20
30	68	39
45	76	53
60	79	66
90	83	74
120	84	85
150	86	89

PARTE III

VARIACION DE LA CANTIDAD DE MONÓMERO

VARIACION DE LA CANTIDAD DE MONÓMERO		
A	B	C
16 g. = 7.10%	32 g. = 13.2%	64 g. = 23.38%

% SÓLIDOS

TIEMPO min	% DE MONÓMERO		
	7.10%	13.2%	23.38%
0	2.09	1.97	2.68
5	2.16	2.04	3.79
10	2.73	2.02	7.07
15	3.04	2.22	10.16
20	3.73	3.13	9.77
30	5.17	6.14	25.54
45	5.97	8.43	22.84
60	6.65	10.40	23.25
90	6.96	11.64	23.33
120	7.15	13.38	23.49
150	7.10	13.97	23.73

% CONVERSIÓN

TIEMPO min.	% DE MONÓMERO		
	7.10%	13.2%	23.38%
0	0	0	0
5	22	13	14
10	28	12	27
15	31	14	39
20	38	20	38
30	54	39	89
45	62	53	89
60	69	66	90
90	72	74	91
120	74	85	91
150	74	89	92

PARTE IV

VARIACION DE LA CANTIDAD DE TENSOACTIVO

VARIACION DE LA CANTIDAD DE TENSOACTIVO				
A	B	C	E	D
2.25 g.	4.5 g.	6.75 g.	9.0 g.	11.25 G.

CANTIDADES ESTABLECIDAS

520w = (VARIABLE)

EtOH = 60 g

H₂O = 140 g.

ACETATO DE VINILO = 64 g.

INICIADOR = 0.64 g.

% SOLIDOS

tiempo min.	% DE TENSOACTIVO S20W				
	0,84%	1,67%	2,48%	3,28%	17.5%
0	2,83	1	3,06	2,68	2,25
5	4,07	0,85	3,69	3,79	3,23
10	7,05	1,72	4,76	7,07	6,74
15	9,25	2,37	6,58	9,77	8,2
20	10,75	4,05	9,66	10,16	11,17
30	22,25	8,54	15,94	22,54	12,03
45	24,81	14,24	21,7	22,84	15,86
60	22,06	24,01	22,9	23,25	19,24
90	23,33	22,13	23,47	23,33	20,93
120	24,07	22,55	23,81	23,49	22,45
150	24,65	22,55	23,99	23,89	22,45

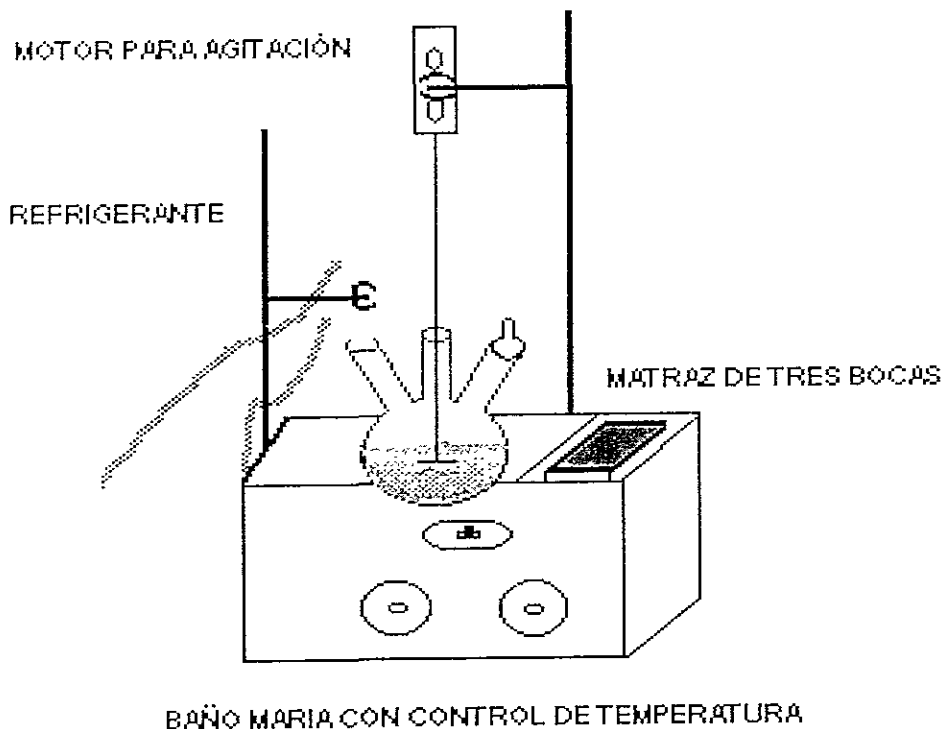
% CONVERSION

tiempo min.	% DE TENSOACTIVO S20W				
	0,84%	1,67%	2,48%	3,28%	17.5%
0	0	0	0	0	0
5	5	3	7	14	2
10	17	3	12	07	13
15	26	5	19	09	18
20	32	12	31	38	27
30	78	30	56	89	29
45	88	59	79	89	41
60	75	80	83	90	51
90	82	84	86	91	56
120	85	84	87	91	61
150	88	85	87	92	61

2.3 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y REACTIVOS UTILIZADOS

Para el desarrollo experimental se montó el equipo para el experimento como lo muestra la figura. Para lo cual se necesitó un reactor pequeño que consistió en un matraz de tres bocas de 1 Lt. al cual se le colocó un agitador con aspas de teflón conectado a un motor, un condensador y un tapón septum, por medio del cual se extraían las muestras para su posterior análisis. El matraz se encontraba dentro de un baño con control de temperatura y agitación, manteniendo una temperatura entre 75- 78° C.

MONTAJE DEL EQUIPO



Los reactivos que se emplearon fueron :

- Agua destilada (medio dispersor)
- Etanol (medio dispersor)
- Emulsificante S20W (tensoactivo)
- Acetato de vinilo (monómero)
- V-50 (iniciador) (2,2Azobis (2-amidopropano) dihidrocloro)
- Hidroquinona (inhibidor de reacción)

TABLA GENERAL DE CARACTERISTICAS

REACTIVO	CARACTERISTIC A	COMPOSICION	APARIENCIA	PUNTO DE EBULLICION
Agua	Medio	H ₂ O	Líquido incoloro. inodoro e insípido Altamente polar	p.eb = 92 °C
Etanol	Medio	C ₂ H ₅ OH	Líquido incoloro . olor etéreo. Compuesto orgánico con uno o más radicales hidroxilo	p eb = 78.3 °C
Emulsificante S20w	Tensoactivo	H ₂ C=C(CH ₃)COO-(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃	Solución al 60% en agua	No reportado
Acetato de Vinilo	Monómero	CH ₂ COOCH CH ₂	Líquido incoloro, estabilizado con inhibidores de hidroquinona. Soluble en la mayoría de solventes orgánicos	p.eb = 73 °C
V-50	Iniciador	(2,2 Azobis (2-amidopropano) dihidrocloro)	Granulos Blancos	p eb = 167.7 C
Hidroquinona	Inhibidor	C ₆ H ₄ (OH) ₂	Cristales blancos : insolubles en agua alcohol y ester	p eb = 285°C

COMENTARIOS

En la parte experimental ya con todos los reactivos necesarios se trabajó en la primera etapa, la cual consistió en encontrar las mejores condiciones para la obtención de partículas estables de poliacetato de vinilo.

Para la toma de muestra se presentó el problema de la evaporación, esto se evitó con la ayuda de un tapón septum que permitía tomar las muestras sin que se efectuara esta; para la obtención de las muestras se utilizó para esto una jeringa de 5.00 mL., con un pedazo de tubo de vidrio, de tal forma que se pudiera tomar muestras de la parte intermedia de la solución.

Para pesar las muestras se hicieron unos recipientes de papel aluminio.

En cuanto a los tiempos para la extracción de muestras, una de las primeras reacciones fue para establecer los intervalos de tiempo en los cuales se tomarían las muestras, en esta reacción de sondeo se observó que el punto máximo de polimerización estaba aproximadamente entre 2.00 hrs y 2.30 hrs. Por esto se estableció que el muestreo sería a los 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150. Minutos.

Todos los cálculos están realizados en base a la cantidad de monómero (acetato de vinilo) lo que da un peso de 250g que equivalen al 100% peso.

La parte experimental del iniciador se puede dividir en dos partes, preliminar y final, en la parte preliminar se buscaron las mejores condiciones para el iniciador, dejando fijas las demás variables. En la etapa preliminar se realizaron una serie de experimentos en los cuales se evaluaron porcentajes en 1%, 1.5%, 2%, y 2.5% disuelto en 5g. de agua.

De los resultados finales del iniciador se puede deducir por las características del latex y las condiciones de las partículas que el mejor porcentaje de iniciador es el de 1%, que es con el cual se trabajo en las reacciones posteriores.

En la parte donde se involucraban los porcentajes de alcohol/agua se trabajó en 6 experimentos finales en porcentajes de 60/40%, 50/50%, 40/60%, 30/70%, 20/80% y 10/90%, relación alcohol/agua, manteniendo las otras variables fijas, los resultados de estos experimentos se presentan en las gráficas 4a y 4b, donde se pueden visualizar para su análisis. En el análisis general de las muestras se presento que las mejores cualidades fue las de 30/70%, corroborado por el análisis de tamaño por dispersión de luz.

En la muestra 60/40% no se presentó la dispersión y en la de 50/50% la calidad de esta era muy deficiente, las mejores calidades de muestra se encontraron en la de 40/60% y en la de 30/70%, debido a esto se realizaron repeticiones en estas muestras para asegurarnos de cual fue la mejor en sus propiedades, y fue elegida la de 30/70% con mejores condiciones en la reacción.

La tercera parte de los experimentos se realizó con la variación de los porcentajes del monómero en esta parte las demás variables se quedaron fijas que fueron el iniciador y la mezcla de alcohol/agua. Para poder comparar los resultados de esta parte experimental los datos finales se encuentran en las gráficas 3a y 3b, en las cuales se puede apreciar que las mejores condiciones de reacción se obtienen en el trabajo que involucra el uso de un 23.38% de monómero.

En la última etapa experimental se trabajó con la variación del tensoactivo, congelando todas las demás variables establecidas, a fin de que no se tuvieran problemas. Las cantidades de tensoactivo evaluada fueron de 2.25g, 4.5g, 6.75g, y 11.25g., estos resultados son expuestos en las gráficas finales 4a y 4b, para una mejor apreciación de los resultados experimentales. En base a los resultados obtenidos se estableció como resultado final el utilizar 14% en peso del tensoactivo.

En toda el desarrollo experimental la agitación se mantuvo constante, la temperatura también se conservó el promedio establecido, así como la temperatura de secado de las muestras para su posterior análisis.

En cuanto a la utilización de los reactivos, cabe aclarar que el uso de alcohol/agua, que es un medio polar, no contamina el ambiente y además el uso de alcohol etílico implica un menor costo, ya que puede ser empleado el alcohol grado industrial, que es económico y esto no afecta la reacción.

En la revisión bibliográfica se encontraron varios artículos que apoyan la parte experimental de esta tesis, los cuales se mencionan al final de la misma para todos aquellos que estén interesados en tener un mejor conocimiento de esta técnica y para trabajos posteriores.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos a lo largo del trabajo de investigación, así como la discusión de los mismos .

TABLA 1a
VARIACION DE % SÓLIDOS vs % INICIADOR

TIEMPO	VARIACION DE % DE INICIADOR		
	1% Iniciador	1.5% Iniciador	2.0% Iniciador
0	1.97	1.95	1.97
5	2.04	2.52	3.25
10	2.02	5.01	6.18
15	2.22	6.74	8.81
20	3.13	9.33	12.40
30	6.14	12.16	14.23
45	8.43	12.85	13.59
60	10.40	13.20	14.14
90	11.64	13.16	14.17
120	13.39	13.30	11.58
150	13.97	13.45	12.95

Se puede observar en el gráfico 1a, que el incremento del porcentaje de iniciador influye directamente en el porcentaje de sólidos, debido a una mayor cantidad de polímero formado. Esto involucra, que cuando aumenta el porcentaje de iniciador aumenta la generación de radicales libres, incrementando el número de partículas formadas. La velocidad de propagación permite generar un mayor número de cadenas de polímero.

Gráfico 1a % de sólidos

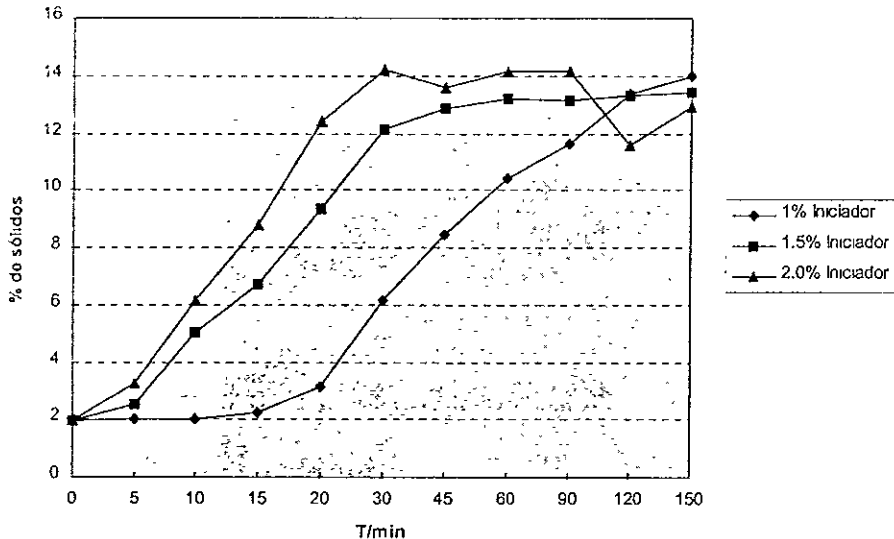


TABLA 1b
VARIACION DE % CONVERSION vs % DE INICIADOR

TIEMPO	VARIACION DE % DE INICIADOR		
	1% Iniciador	1 5% Iniciador	2.0% Iniciador
0	0	0	0
5	13	16	20
10	12	31	39
15	14	42	55
20	20	59	78
30	39	77	90
45	53	81	86
60	66	84	89
90	74	83	90
120	85	84	73
150	89	85	82

Dado que el porcentaje de conversión fue calculado en forma gravimétrica, es decir por la cantidad de sólidos de polímero formados, la variación de la conversión es función de la cantidad de iniciador utilizado. La conversión se ve favorecida con el aumento de la cantidad de iniciador, debido a esto los radicales libres presentes en el sistema aumentan, lo cual acelera la velocidad de polimerización del monómero. Efectuando un análisis de los resultado y con la ayuda de el análisis de dispersión de luz dinámica para la medición del tamaño de partícula promedio, se determinó que el utilizar 1% de iniciador era el valor más adecuado para proseguir con la siguiente etapa experimental

Gráfico 1b % de conversión

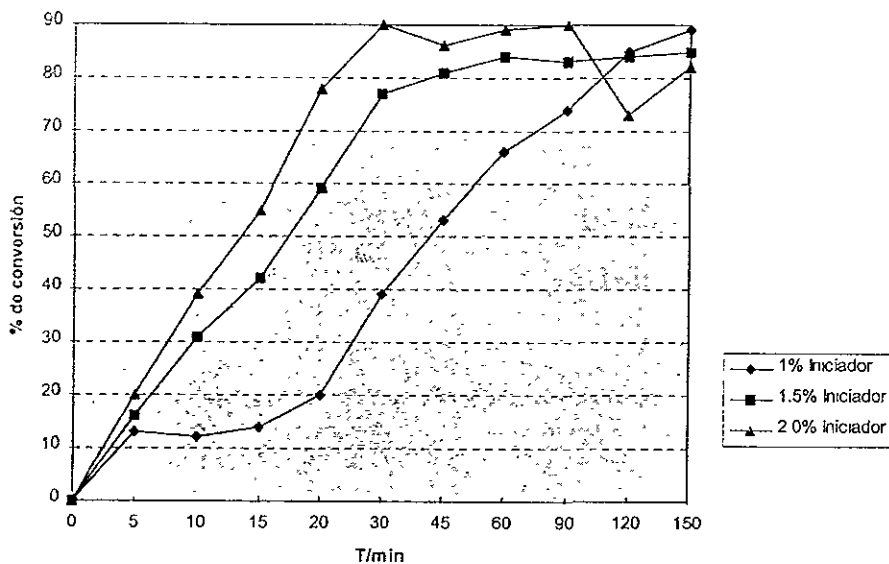
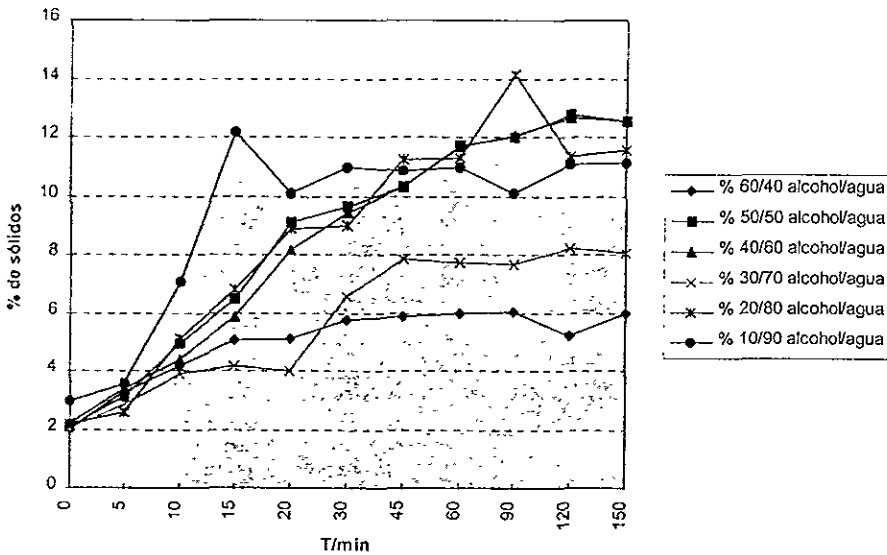


TABLA 2a
VARIACION DE % SOLIDOS vs % ALCOHOL/AGUA

TIEMPO	VARIACION DEL % DE ALCOHOL/AGUA					
	% 60/40	% 50/50	% 40/60	% 30/70	% 20/80	% 10/90
0	2.01	2.09	2.21	2.01	2.18	2.96
5	3.31	3.12	3.41	2.86	2.59	3.58
10	4.14	4.93	4.38	3.89	5.07	7.08
15	5.02	6.48	5.85	4.14	6.77	12.18
20	5.10	9.07	8.15	4.02	8.88	10.06
30	5.77	9.63	9.44	6.57	8.98	10.98
45	5.89	10.3	10.32	7.86	11.21	10.84
60	5.95	11.75	11.65	7.70	11.31	10.97
90	6.01	12.00	12.04	7.67	14.16	10.07
120	5.18	12.75	12.66	8.21	11.34	11.05
150	5.97	12.57	12.56	8.06	11.58	11.12

Observando los resultados en la gráfica 2a se observa que aún cuando existe una variación en el porcentaje de sólidos formados en función de la relación alcohol/agua utilizada no existe una clara tendencia. Las pruebas experimentales mostraron que para ciertas relaciones, las partículas formadas no son tan estables, presentando la separación de fases o la formación de precipitados, debido a una mala estabilidad de las partículas en el medio dispersor, o bien que la polimerización no se llevo a cabo en su totalidad. Para poder seleccionar cual de las relaciones era la más adecuada, se procedió a caracterizar los latex obtenidos mediante la técnica de dispersión de luz dinámica para medir el tamaño de partícula promedio obtenido, así como la estabilidad de las partículas formadas.

Gráfico 2a % de sólidos



Cuando se realizaron las pruebas alcohol/agua se realizó el análisis de tamaño de partícula para esto se llevaron a cabo histogramas de distribución, lo que facilita la interpretación de los resultados.

La prueba marcada con el número 3 que corresponde a la relación alcohol/agua 60/40 en donde se observa una gran polidispersidad en la distribución de tamaños de partícula, inclusive con tamaños que están fuera del rango de sensibilidad del equipo (partículas mayores a 1 micra), lo que es indicativo de una aglomeración de las partículas, por lo tanto las partículas no son estables. Lo que fue corroborado en la dispersión resultante, puesto que al transcurso del tiempo la dispersión presentó una separación de fases, para finalmente mostrar un precipitado, gracias a este histograma y a las características visuales que presentó este experimento se descartó esta relación alcohol/agua para trabajar con ella.

LATEX A.B. PRUEBA 3 800kHz CELDA

VOLUME-Weighted NICOMP DISTRIBUTION Analysis (Solid Particles)

NICOMP SUMMARY:

Peak Number 1:	Mean Diameter = 169.5 nm	Volume:	0.65 %
Peak Number 2:	Mean Diameter = 465.0 nm	Volume:	1.69 %
Peak Number 3:	Mean Diameter = 2208.6 nm	Volume:	97.66 %

Diameter (nanometers)	Volume: Relative
150.0	0.007
169.3	0.006
191.1	0.006
215.8	0.000
243.6	0.000
274.9	0.000
310.4	0.003
350.4	0.005
395.5	0.012
446.5	0.016
504.0	0.017
568.9	0.005
642.2	0.000
724.9	0.000
818.3	0.000
923.8	0.000
1042.8	0.000
1177.1	0.000
1328.8	0.000
1500.0	0.000
1693.3	0.297
1911.4	0.618
2157.7	1.000
2435.7	0.729
2749.5	0.410
3103.7	0.011
3503.6	0.000

Mean Diameter = 2166.4 nm Fit Error = 11.289 Residual = 0.000

NICOMP SCALE PARAMETERS:

Min. Diam. = 150 nm	Plot Size = 39
Smoothing = 3	Plot Range = 100

Run Time = 2 Hr 2 Min 23 Sec	Wavelength = 632.8 nm
Count Rate = 0 KHz	Temperature = 23 deg C
Channel #1 = 64488.3 K	Viscosity = 0.933 cp
Channel Width = 140.0 uSec	Index of Ref. = 1.333

GAUSSIAN SUMMARY:

Mean Diameter = 2209.0 nm	Chi Squared = 1528.041
Std. Deviation = 1233.6 nm (55.8 %)	Baseline Adj. = 0.019 %
Coeff. of Var'n = 0.558	Mean Diff. Coeff. = 3.55E-08 cm2/s

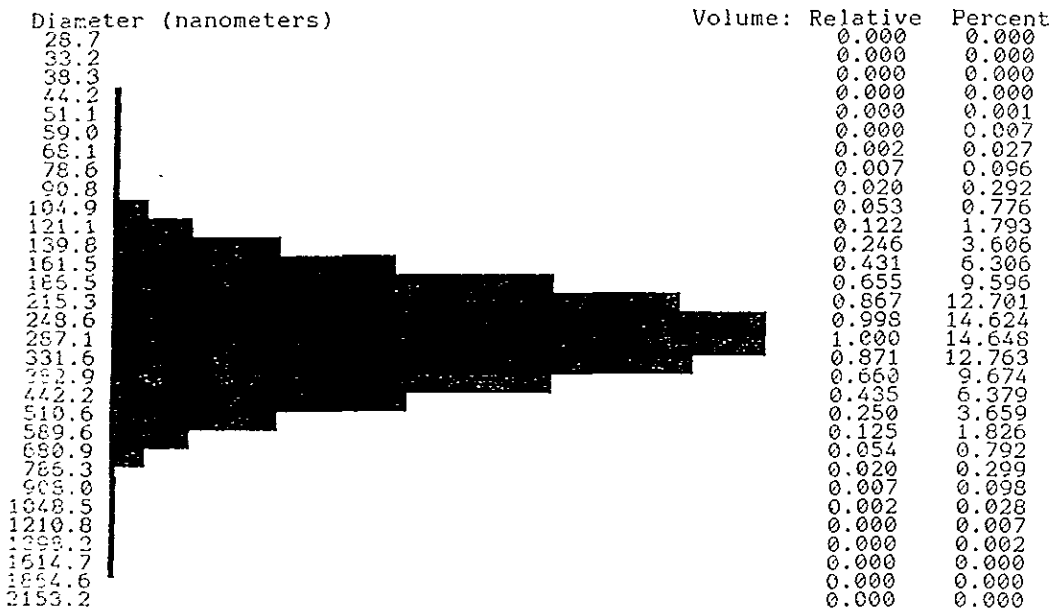
El histograma marcado con el número 4 que corresponde a la relación alcohol/agua 10/90, en donde se observa que el tamaño de partícula se encuentra dentro del intervalo 100-600 nanómetros, cayendo en el rango coloidal, sin embargo también este latex, o mejor dicho dispersión de partículas, presenta una distribución de tamaño de partícula muy abierta, ya que presenta partículas de diferentes diámetros (40-90nm), (104-680nm), (908-1864nm), debido a esto se consideró excesivamente polidispersa, y como el objetivo era obtener partículas de diámetros similares, la relación no es recomendable para llevar a cabo los siguientes experimentos

LATEX A B. PRUEBA 4 800kHz CELDA

VOLUME-Weighted GAUSSIAN Analysis (Solid Particles)

GAUSSIAN SUMMARY:

Mean Diameter = 288.3 nm Chi Squared = 0.368
 Std. Deviation = 111.1 nm (38.5 %) Baseline Adj. = 0.017 %
 Coeff. of Var'n = 0.385 Mean Diff. Coeff. = 1.61E-08 cm2/s



Cumulative Results:

25 % of distribution < 191.82 nm
 50 % of distribution < 249.08 nm
 75 % of distribution < 323.32 nm
 99 % of distribution < 614.42 nm

Run Time = 0 Hr 41 Min 42 Sec Wavelength = 632.8 nm
 Count Rate = 1212 Khz Temperature = 23 deg C
 Channel #1 = 13213.9 K Viscosity = 0.933 cp
 Channel Width = 31.0 uSec Index of Ref. = 1.333

El histograma marcado con el número 5 que corresponde a la relación alcohol/agua 30/70 presentó una distribución de tamaño de partícula cerrada, entre 200 a 300 nanómetros de diámetro, lo que además de caer en el rango coloidal muestra una cierta tendencia a la monodispersidad y lo más importante es que es un fuerte indicio de la buena estabilidad de las partículas obtenidas. Tomando como base estos resultados, se eligió esta relación alcohol/agua 30/70, como la relación a utilizar para los futuros experimentos.

LATEX A.B. PRUEBA 5 800 kHz CELDA

VOLUME-Weighted NICOMP DISTRIBUTION Analysis (Solid Particles)

NICOMP SUMMARY:

Peak Number 1: Mean Diameter = 273.8 nm Volume: 100.00 %

Diameter (nanometers)	Volume: Relative
169.0	0.000
169.1	0.000
211.6	0.301
236.7	0.649
264.8	1.000
296.3	0.863
331.5	0.562
371.0	0.154
415.1	0.000

Mean Diameter = 278.1 nm Fit Error = 24.877 Residual = 51.792

NICOMP SCALE PARAMETERS:

Min. Dian. = 20 nm Plot Size = 42
Smoothing = 3 Plot Range = 100

Run Time	= 2 Hr 1 Min 49 Sec	Wavelength	= 632.8 nm
Count Rate	= 683 KHz	Temperature	= 23 deg C
Channel #1	= 48930.1 K	Viscosity	= 0.933 cp
Channel Width	= 34.0 uSec	Index of Ref.	= 1.333

GAUSSIAN SUMMARY:

Mean Diameter	= 350.0 nm	Chi Squared	= 407.603
Std. Deviation	= 241.7 nm (69.1 %)	Baseline Adj.	= 0.011 %
Coeff. of Var'n	= 0.691	Mean Diff. Coeff.	= 1.33E-08 cm2/s

TABLA 2b
 VARIACION DE % CONVERSION vs % SOLVENCIA DEL MEDIO

TIEMPO	VARIACION DEL % DE CONVERSION DE ALCOHOL/AGUA					
	% 60/40	% 50/50	% 40/60	% 30/70	% 20/80	% 10/90
0	0	0	0	0	0	0
5	21	20	21	18	16	22
10	26	31	28	24	32	45
15	32	41	37	26	43	77
20	32	58	52	25	56	64
30	36	61	60	42	57	70
45	37	65	66	52	71	69
60	38	75	74	49	72	70
90	38	76	79	49	90	70
120	33	81	80	52	72	70
150	38	80	80	51	74	71

El criterio que se utilizó para escoger las condiciones adecuadas fue que la conversión estuviera ligada con las características físicas de calidad que se necesitaban en la reacción, por lo cual los experimentos que presentaron mejores cualidades en el tamaño de partícula de muestra fueron las de relación 40/60% y 30/70%, debido a esto se realizaron repeticiones de estas muestras para asegurarnos de cual fue la mejor en sus propiedades, y fue elegida la de 30/70% como la de mejores condiciones en la reacción, apoyado esto por los análisis de tamaño de partícula.

Gráfico 2b % de conversión

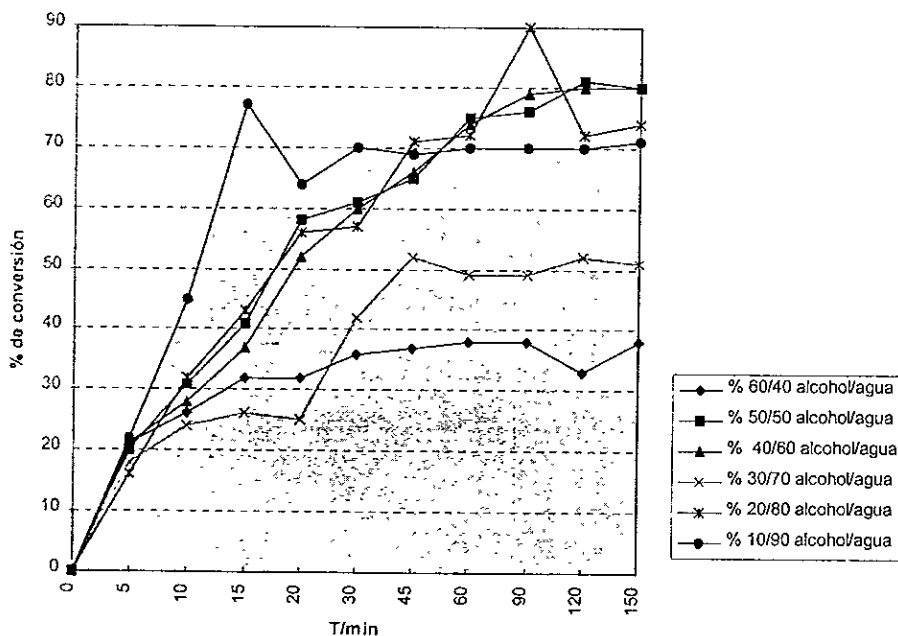


TABLA 3a
VARIACION DE % DE SOLIDOS vs % MONÓMERO

TIEMPO	VARIACION DEL % DE MONÓMERO		
	7.10% Monómero	13.26% Monómero	23.38% Monómero
0	2.09	1.97	2.68
5	2.16	2.04	3.79
10	2.73	2.02	7.07
15	3.04	2.22	10.16
20	3.73	3.13	9.77
30	5.17	6.14	25.54
45	5.97	8.43	22.84
60	6.65	10.40	23.25
90	6.96	11.64	23.33
120	7.15	13.39	23.49
150	7.10	13.97	23.73

Se puede observar que a mayor porcentaje de monómero aparece una mayor cantidad de sólidos, esto resulta obvio debido a que al tener una mayor concentración de acetato de vinilo la cantidad de polímero resultante se ve incrementada por lo que se analizó el porcentaje de conversión logrado en la reacción, lo cual se muestra en la gráfica 3b.

Gráfico 3a % de sólidos

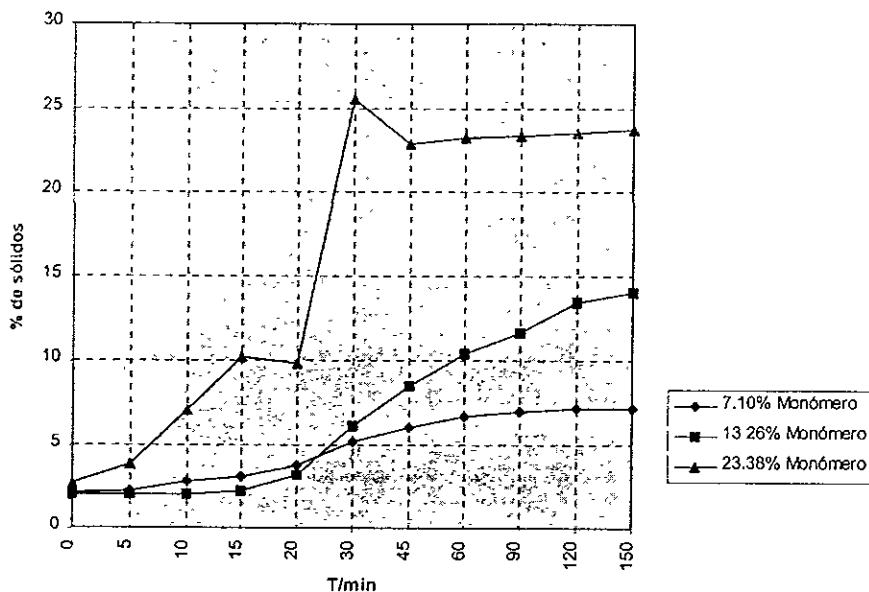


TABLA 3b

VARIACION DE % CONVERSIÓN vs % MONÓMERO

TIEMPO	VARIACION DEL % DE MONÓMERO		
	7.10% Monómero	13.26% Monómero	23.38% Monómero
0	0	0	0
5	22	13	14
10	28	12	27
15	31	14	39
20	38	20	38
30	54	39	89
45	62	53	89
60	69	66	90
90	72	74	91
120	74	85	91
150	74	89	92

Los resultados muestran que conforme se tiene una mayor cantidad de monómero en el sistema, la conversión final es mayor, lográndose conversiones superiores al 90%, indicio de que la velocidad de polimerización no se ve inhibida a lo largo de toda la reacción, y mostrando un fuerte aumento en la conversión después de 20 minutos de reacción, debido muy probablemente a fenómenos de difusión, mejor conocidos como efecto gel o Tromssdorf. En base a estos resultados se eligió el porcentaje más alto de monómero con el cual se trabajaría en los siguientes experimentos.

Gráfico 3b % de conversión

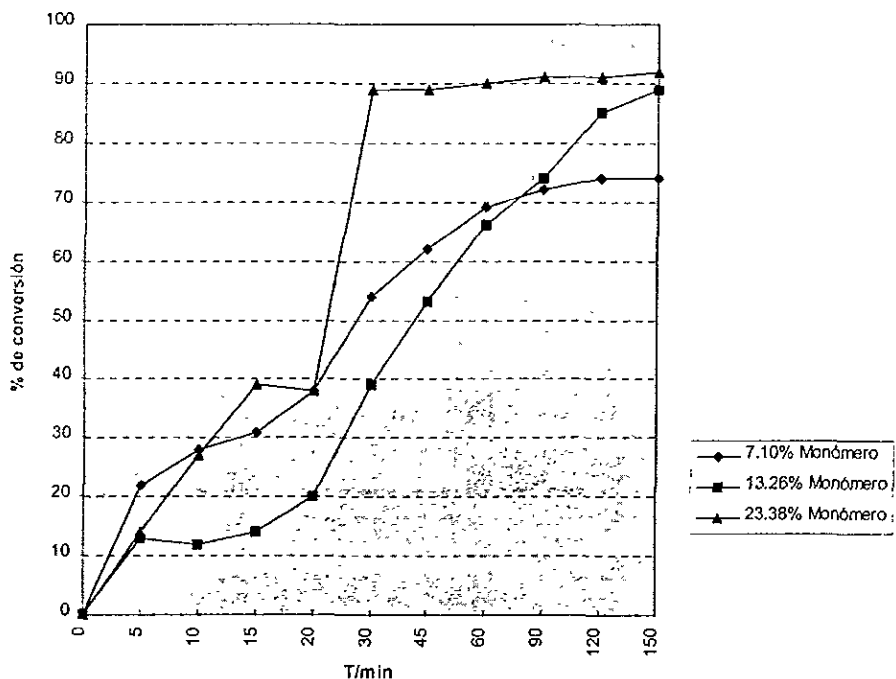


TABLA 4a
VARIACION DE % SÓLIDOS vs % TENSOACTIVO

tiempo	VARIACION DEL % DE TENSOACTIVO				
	0,84% S20W	1,67% S20W	2,48% S20W	3,28% S20W	17,5% S20W
0	2,83	1	3,06	2,68	2,25
5	4,07	0,85	3,69	3,79	3,23
10	7,05	1,72	4,76	7,07	6,74
15	9,25	2,37	6,58	9,77	8,2
20	10,75	4,05	9,66	10,16	11,17
30	22,25	8,54	15,94	22,54	12,03
45	24,81	14,24	21,7	22,84	15,86
60	22,06	24,01	22,9	23,25	19,24
90	23,33	22,13	23,47	23,33	20,93
120	24,07	22,55	23,81	23,49	22,45
150	24,65	22,55	23,99	23,89	22,45

Observando los resultados en la gráfica 4a se ve que la cantidad de polímero formado es muy semejante para todos los experimentos, lo que es indicativo de que la cantidad de estabilizante no tiene una gran influencia sobre la cinética de reacción; sin embargo, la estabilidad de las partículas está determinada por la concentración de tensoactivo, en nuestro caso es de tipo no-iónico, la estabilización resultante es estérica, donde la cantidad de estabilizante tiene un rendimiento máximo, lo que se observa claramente al ver que se tiene un mayor porcentaje de sólidos con 3.28% de tensoactivo y no con el 17,5%, ya que el contar con una mayor cantidad de tensoactivo es posible formar un mayor número de partículas y por lo tanto un mayor número de sitios de reacción; sin embargo, cabe recordar que para una polimerización por dispersión la generación de sitios de reacción está determinada principalmente por la solubilidad de las cadenas de polímero en el medio, la cual es función de la capacidad de disolución del medio dispersor. Tomando como base los resultados obtenidos se escogió la cantidad de tensoactivo igual al 3.28% que es la que da a la partícula una mejor estabilidad, presentando mejores condiciones generales en el porcentaje de sólidos y tiempo de polimerización.

Gráfico 4a % de Sólidos

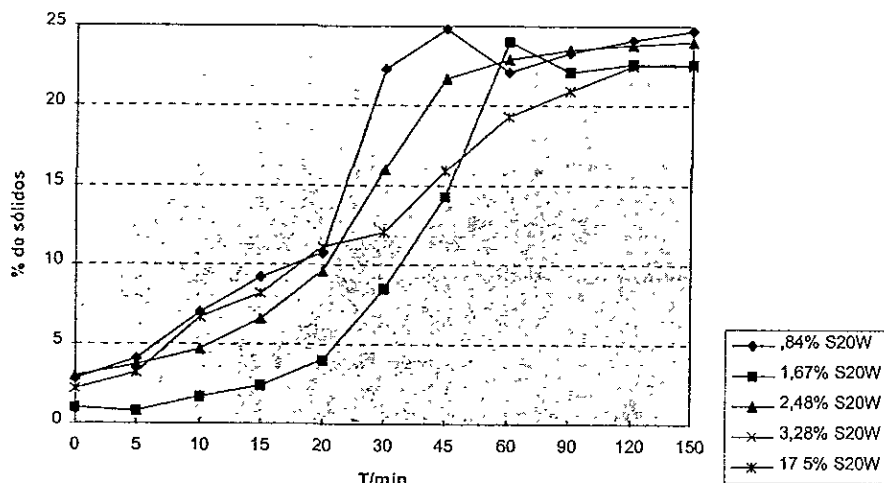
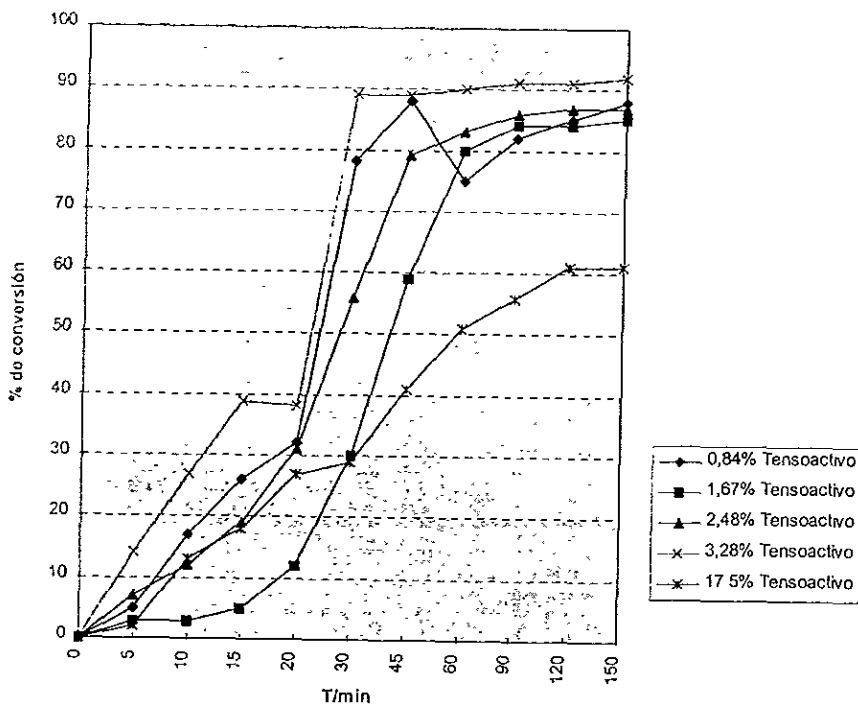


TABLA 4b
VARIACION DE CONVERSION vs % TENSOACTIVO

tiempo	VARIACION DEL % DE TENSOACTIVO				
	0,84% S20W	1,67% S20W	2,48% S20W	3,28% S20W	17.5% S20W
0	0	0	0	0	0
5	5	3	7	14	2
10	17	3	12	27	13
15	26	5	19	39	18
20	32	12	31	38	27
30	78	30	56	89	29
45	88	59	79	89	41
60	75	80	83	90	51
90	82	84	86	91	56
120	85	84	87	91	61
150	88	85	87	92	61

En el gráfico 4b se puede observar más claramente que teniendo un 3,28% de tensoactivo se obtiene una mayor conversión, indicando que las partículas están bien estabilizadas, además de tener una velocidad de reacción mayor, por lo que se eligió esta cantidad de tensoactivo como la cantidad idonea.

Gráfico 4b % de conversión



EXPERIMENTO FINAL/CONFIRMATORIO

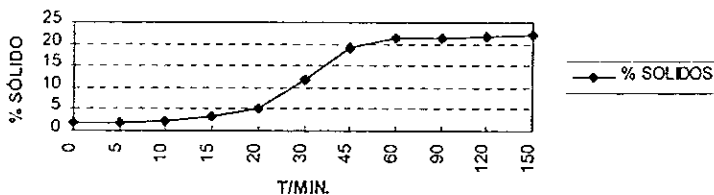
En este experimento se tomaron en cuenta los resultados de todas las variables en la parte experimental

CANTIDADES UTILIZADAS

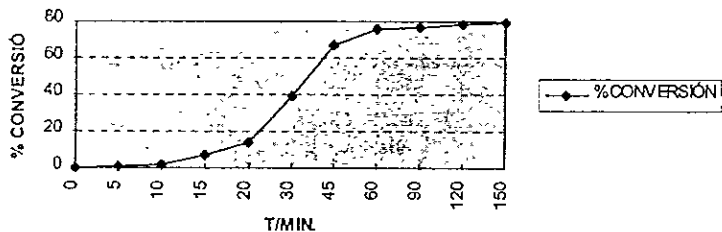
INICIADOR = 0.64 g. = 0.23 %
 EtOH = 60 g. = 21.92 %
 H₂O = 140 g. = 51.16 %
 520w = 9.0 g. = 3.28 %
 ACETATO DE VINILO = 64 g. = 23.38 %

EXPERIMENTO FINAL		
TIEMPO min.	%SOLIDOS	%CONVERSIÓN
0	1.74	0
5	2.01	1.04
10	2.28	2.1
15	3.61	7.31
20	5.24	13.68
30	11.74	39.09
45	18.98	67.36
60	21.16	75.89
90	21.27	76.31
120	21.87	78.68
150	21.96	79.00

% SÓLIDOS



% CONVERSIÓN



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Se alcanzó el objetivo principal, que era la obtención de partículas de polímero de tamaño coloidal por medio de una polimerización por dispersión.
- Se determinaron las condiciones de operación que permiten obtener una dispersión estable y de tamaño de partícula coloidal, esto gracias a la ayuda de los histogramas para obtener la distribución de tamaño de partícula, los cuales se encuentran en el apéndice.
- Las mejores condiciones encontradas para la obtención de dichas partículas coloidales se mencionan a continuación :

CANTIDADES ESTABLECIDAS

EtOH = 60 g. = 21.92 %
H₂O = 140 g. = 51.16 %
ACETATO DE VINILO = 64 g = 23.38 %
INICIADOR = 0.64 g = 0.23 %
S20w = 9.0 g. = 3.28 %

- En lo que respecta a la técnica de polimerización por dispersión se encontró que es posible llevarla a cabo en un laboratorio escolar con recursos sencillos.
- El trabajar con un monómero que no se encuentra reportado en experimentos anteriores y en un medio altamente polar da pie a la publicación de esta investigación.

**REFERENCIAS
Y
ARTÍCULOS COMPLEMENTARIOS**

REFERENCIAS

1. COPTO LOPEZ FRANCISCO. Uso de polimeros en un proyecto de recuperaci3n secundaria Tesis. Ingeniero Qu3mico. UNAM M3xico1969.
2. HERRERA VILLEGAS, GABRIELA. Pol3meros en la industria farmac3utica cosm3tica y alimentaria. Tesis. Facultad de qu3mica. UNAM. M3xico. 1985.
3. RODRIGUEZ, FEERDINEND. Principios de sistemas de pol3meros. M3xico 1989.
4. MALCOM P. STEWENS. Polymer chemistry: an Introducci3n. Cap3tulo. Dispersi3n alternativa. 1970.
5. JOHN WILEY & SONS. Dispersion polimerization in organic media. Edited by K.E.J Barret. New York, 1975
6. PAINE, A J et al. Dispersion polymerization of Styrene in polar Solvents. 6. Influence of reaction Parameters on particle Size and Molecular Weight in Poly(N-vinylpyrrolidone)- Stabilized Reactions. American Chemical Society. (1990) vol. 23,3104-3109.
7. PAINE, A.J. Dispersion polymerization of styrene in Polar Solvents. 7. A Simple Machanistic Model To Predict Particle Size. American Chemical Society (1990), vol 23, 3109-3117
8. M.S, EL AASSER AND R.M. FICH, "Future Directions in Polymer Colloids" NATO ASI Series E: No.138, 1987
9. M.S, EL AASSER AND R.M. FICH, "Future Directions in Polymer Colloids" NATO ASI Series F: No.110, 1987.
10. KAWAGUCHI S. AND WINNIK M. A. Dispersion Copolimerization of n-Butyl Methacrylate with Poli(ethylene oxide) Macromonomes in Methanol-Water.,(1995), vol 28, 1159-1116.
11. SHEN,S. SUDOL, D. AND EL-AASSER M. S. Dispersion polymeritazion of Methyl Methacrylate: Mechanism of Parricle Formation, Journal of polimer Science (1993), 1087-1100.
12. WINZOR CATHERINE L. Et al. Stabilization of dispersion Polymerization by Poly (styrene-b-Ethylene oxide) Copolymers, Euro Polymer Journal (1994), vol.30, 121-128.

13. S. KOBAYASHI, H UYAMA, Y. MATSUMOTO, Y. YAMAMOTO. Size control of poly(methyl methacrylate) particles by dispersion polymerization in polar media. Makromol Chemical (1992), vol.193, 2355-2362.
14. OBER K. CH AND LOK, K.P. Formation of large Monodisperse Copolymer particles by Dispersion polymerization. Macromolecules. American Chemical Society (1987), vol.20, 268-273.
- 15 URIBE VELASCO, M. Los polímeros síntesis y caracterización México 1968.
16. JOHN WILEY & SONS. "Dispersion polimerization in Organic Media" Edited by K E.J Barret, New York, 1975.
- 17 SHEN, SHIJI. PHD Preparation and Morphological Characterization of Microscopic Composite Particles. Lehigh University Colloid and Surface (1991). vol.17, 1-11.
18. SEIGOU, KAWAGUCHI AND M. A. WINK. Dispersion Copolymerization of n-butyl Methacrylate with Poly(ethylene oxide) Macromonomers in Methanol - water.comparación de experiment with Theory. Macromolecules.(1995). vol.28, 1159-1166.

ARTÍCULOS COMPLEMENTARIOS

- Tseng, C.M. et al. Uniform polymer Particles by Dispersion Polymerization in Alcohol. *Journal of polymer Science*. (1986), vol.24, 2995-3007.
- Bromley, C. W. A. The preparation of sterically Stabilised Aqueous Latices using polyethylene oxide. *Colloid and Surfaces*. Elsevier Science Publisher B.J. (1986), vol.17, 1-11
- Dawins, J. V. And Taylor G. Surface Layer Thickness in Non-aqueous Polymer Dispersion Stabilised by AB Block Copolymers of Polystyrene and Poly(dimethyl siloxane) *J.C.S Faraday* (1980), vol.76, 1263-1274.
- Procházka, O. And Stejskal, J. Spherical particles obtained by dispersion polymerization: model calculations. *polymer* (1992), vol. 33, No.17, 3658-3663.
- Dawkins, J.V. Shakir, S.A and Croucher T.G., Non-Aqueous poly(methyl Methacrylate) Dispersions: Radical Dispersion Polymerization in the Presence of the Diblock Copolymer Poly(styrene -b-methyl Methacrylate). *Euro Polymer Journal* (1987), vol.23, No.2, 173-175.
- Dawkins, J.V. and Taylor G., Nonqueous poly(methyl methacrylate) dispersion: radical dispersion polymerization in the precense of AB block cololymers of polystyrene and poly(dimethyl siloxane). *Euro Polymer Journal* (1979). vol.24 No.2, 123-130.
- Williamson B. et al. The preparation of micro-size polymer Particles in Nonpolar Media. *Journal of Colloid and Interface Science* . (1987), vol. 119, 559-564.
- Egan , L.S. Wimmik, M.A. Fluorescence Studies of Polymer Blends: Anchoring stabilizer Chain in non-Aqueous Dispersion. *Polymer Engineering and Science*. (1986), vol. 26, 15-27
- Egan. L.S Wimmik, M.A. Synthesis and Characterzation of Fluorescently Labell Poly(vinyl Acetate)particles. *Journal of Polymer Science*. (1986), vol. 24, 1895-1913.
- Riess, G. A new Approach to polymer Dispersions: Use of Block and Graft Copolymers as Surfactants. *International Conference in Organic Coating Science and Technology*. Edited by Angelosy Patsis (1985).
- Palluel, A.L. et al., Novel Aqueous Dispersion Polymers. *Makromol Chemical. Makromol Symposium*. (1985).

APENDICE

TEORÍA DE DISPERSIÓN DE LUZ EN SISTEMAS POLIMÉRICOS

INTRODUCCIÓN

La técnica de dispersión de luz (estática) fue, por varias décadas una de las más usadas para la obtención del peso molecular promedio pesado de una muestra de polímero en solución. Adicionalmente, esta técnica permite obtener el radio de giro de las moléculas de polímero y el segundo coeficiente virial de la solución.

A partir del desarrollo de la técnica de dispersión de luz dinámica, y sobre todo a partir del uso generalizado que se le ha dado a los correladores digitales, esta técnica ha aumentado considerablemente su campo de acción; además de reducir drásticamente los tiempos para la obtención del tamaño promedio característico de un sistema polimérico y su distribución, la variedad de problemas susceptibles de analizarse mediante esta técnica, se ha incrementado substancialmente.

La técnica de dispersión de Luz Dinámica, llamada también Velocimetría Doppler con Laser ó Espectroscopia de Correlación de Fotones, permite determinar el coeficiente de difusión de partículas disueltas o suspendidas en un fluido.

Sin embargo, esta técnica, se ha ampliado para poder determinar adicionalmente al coeficiente de difusión, el coeficiente de sedimentación de partículas disueltas o suspendidas en un fluido; mediante el conocimiento de los coeficientes de difusión y de sedimentación es posible determinar, en forma absoluta, el peso molecular de la muestra bajo análisis (esto se hace mediante el uso de la ecuación de Svedberg).

Otro nuevo campo de aplicación natural para este tipo de técnica es de los copolímeros, los cuales consisten de cadenas poliméricas formadas por dos o más diferentes tipos de monómeros. Este tipo de sistemas presenta la dificultad de que, debido al hecho de que la composición química de la muestra es polidispersa, el perfil de la intensidad de la luz dispersada se modifica produciendo los valores llamados valores aparentes del peso molecular; el hecho llamarles valores aparentes es debido a que el peso molecular obtenido depende del solvente usado. Para corregir por este tipo de efectos, se requiere del conocimiento de los dos primeros momentos de la distribución en composición química, lo cual permite obtener la *función de distribución real de pesos moleculares*. En base a un modelo de copolimerización lineal, es posible obtener información sobre la función de distribución condicional para la composición química de la muestra. Usando estos momentos, las expresiones para la función de correlación de la intensidad de la luz dispersadas son corregidas y en consecuencia se puede obtener la función de distribución real de los pesos moleculares.

También es posible, usando esta técnica, obtener los módulos elásticos de soluciones poliméricas semi-diluidas. Cuando en una solución polimérica semi-diluida se ejerce una perturbación externa de tipo armónica, hay un desfaseamiento entre la señal que perturba la muestra y la respuesta del sistema. En base a un modelo visco-elástico lineal, es posible calcular la dependencia del campo eléctrico dispersado en función de la deformación de la muestra. Con este resultado se calcula la función de correlación cruzada del campo eléctrico dispersado y la señal que alimenta el elemento excitador, lo cual permite el cálculo de los módulos elásticos en función de la frecuencia.

TEORÍA DINÁMICA DE DISPERSIÓN DE LUZ

Dispersión de la luz ha sido una técnica tradicional para el estudio de tamaño y el peso molecular de moléculas de polímeros en solución. Desde los trabajos pioneros de Rayleigh (1,2) a finales del siglo pasado (1871-1881) hasta nuestros días, pasando por contribuciones tan importantes como las de Mie (3), Smoluchowski (4), Einstein (5), Debye (6,7), etc., esta técnica ha sido reconocida como una valiosa herramienta para el análisis del tamaño, forma, peso e interacción de partículas grandes disueltas o suspendidas en un líquido.

Cuando se hace incidir radiación electromagnética sobre una molécula, el cuanto original con energía $\delta\omega$ y frecuencia ω es absorbido por el centro dispersor, o sea por la molécula y se produce una emisión simultánea de otro cuanto con energía $\delta\omega'$ y frecuencia ω' ; este es el proceso básico de dispersión

Si la frecuencia del cuanto dispersado es menor que la frecuencia del cuanto incidente ; $\omega' < \omega$, el proceso de dispersión es llamado "Dispersión de Stokes" lo cual da lugar a que el sistema absorba una energía $\delta(\omega - \omega')$. En el caso contrario : $\omega < \omega'$ el proceso de dispersión es llamado "Dispersión de anti-Stokes" emitiendo el sistema un cuanto de energía $\delta\omega'$ y haciendo una transición a un estado menor de energía.

Estos pequeños corrimientos en la frecuencia de la radiación incidente (que corresponde a la llamada dispersión inelástica) pueden, actualmente, ser medidos debido a los recientes avances en las técnicas laser. Debido a la disponibilidad de fuentes laser de alta potencia, es posible medir los bajos niveles de intensidad de la luz dispersada inelástica, lo cual ha ampliado enormemente el campo de acción de la técnica de dispersión de luz laser. El estudio de la estructura y la dinámica de una diversidad de sistemas como por ejemplo : sólidos, soluciones de polímeros sintéticos, cristales líquidos, geles, soluciones de bio-polímeros, membranas, suspensiones coloidales, etc., ha sido posible debido a este hecho

El análisis del corrimiento de la frecuencia de la luz dispersada, su distribución angular de intensidades y su polarización, permite obtener información sobre la estructura y la dinámica de tales sistemas.

Aún cuando la teoría de la dispersión de la luz puede ser desarrollada en base a la teoría cuántica del campo, la mayoría de los resultados de ésta difieren poco y en muchos casos son idénticos a la teoría clásica de dispersión de luz.

Por esta razón, trabajaremos en el marco de la teoría electromagnética clásica haciendo énfasis en la información que el espectro de dispersión de luz nos da sobre el sistema físico bajo consideración.

Para la teoría electromagnética clásica, el fenómeno de dispersión se da cuando un campo electromagnético incidente acelera las cargas en el volumen dispersor, produciendo que dichas cargas radien luz

Dividamos el volumen dispersor en elementos de volumen pequeños comparados al cubo de la longitud de onda de la onda incidente . Los átomos en estas subregiones experimentan aproximadamente el mismo campo eléctrico. Hay que hacer notar que en estos pequeños elementos de volumen el número de partículas dispersoras tiene que ser grande debido a que es necesario efectuar un promedio sobre las diferentes posiciones de las partículas en la subregión . Debido al hecho que la correlación entre diferentes puntos del medio dispersor solo se extiende a distancias moleculares, la luz dispersada proviene de diferentes subregiones no es coherente ; en consecuencia, la intensidad dispersada total vendrá dada por la suma de las contribuciones de las intensidades de las distintas subregiones.

Si cada subregión es ópticamente idéntica a las demás (o sea que tienen la misma constante eléctrica), solo habrá luz dispersada en la dirección del haz incidente. Esto es así debido a que las ondas dispersadas por cada subregión son idénticas excepto por un factor de fase el cual depende de la posición relativa de cada uno de estos elementos de volumen ; en consecuencia, para cada subregión existe otra cuyo campo dispersado es idéntico en amplitud pero opuesto en fase, produciendo de esta manera una cancelación en todas direcciones excepto en la dirección de la radiación incidente.

Si sucede que las regiones son ópticamente diferentes, o sea que tienen diferentes constantes dieléctricas, entonces las amplitudes de las ondas dispersadas para cada subregión no son idénticas y no hay cancelación completa .

Desde el punto de vista termodinámico, la luz dispersada es una consecuencia de fluctuaciones locales en la constante dieléctrica del medio (5). Debido a que la constante dieléctrica depende de la posición y orientación de las moléculas, estas fluctuaciones provienen del incesante movimiento de estas (translación, rotación y más altos modos normales de movimiento).

Vamos a suponer que el medio dispersor es homogéneo, isotrópico, no conductor, no magnético, no absorbente y neutro (o sea que las densidades de carga y corriente son cero). Con esta hipótesis, las ecuaciones de Maxwell toman la forma :

$$\nabla \cdot D = 0 \qquad \nabla \times H = \frac{1}{c} \frac{\delta D}{\delta t} \qquad \dots \dots \dots \text{.. (AI-a,b)}$$

$$\nabla \cdot B = 0 \qquad \nabla \times E = - \frac{1}{c} \frac{\delta D}{\delta t} \qquad \dots \dots \dots \text{(AI_-c,d)}$$

en donde E es el campo eléctrico, D es el campo de inducción eléctrica, H es el campo magnético, B es el vector de intensidad del campo magnético y c es la velocidad de la luz en el medio.

Debido a que, como ya mencionamos, la luz dispersada proviene de las fluctuaciones en la constante dieléctrica, el conjunto de ecuaciones de Maxwell constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales estocásticas cuya solución puede separarse en dos contribuciones: una la cual es llamada la parte sistemática y contiene la información sobre la onda reflejada y refractada, y la otra llamada estocástica o fluctuante y que es la responsable del proceso de dispersión.

Debido a que no es el propósito de este anexo no es detallar los métodos matemáticos para resolver este conjunto de ecuaciones diferenciales estocásticas, simplemente se escribe su resolución.

El campo eléctrico dispersado en la posición R al tiempo t tiene la forma

$$E_r(R, t) = \frac{E_o k_r^2}{4\pi\epsilon_o R} \delta\epsilon_{ir}(q, t) e^{i(k_r R - \omega t)} \dots\dots\dots (A1-2)$$

sea que el campo eléctrico dispersado sigue a las fluctuaciones del tensor dieléctrico en el espacio (q, t)

en esta expresión hemos introducido el llamado "vector de dispersión" definido como :

$$q \equiv k_i - k_f$$

cuya magnitud puede ser expresada en función del ángulo de dispersión entre la dirección del haz incidente y la dirección a la cual la luz dispersada es detectada

$$q = 2k \sin(\Theta/2) = 4\pi n / \lambda_o \sin(\Theta/2)$$

DISPERSIÓN DE LUZ POR MACROMOLÉCULAS

Hemos obtenido una expresión general para el campo eléctrico dispersado en la región de radiación, producido por fluctuaciones en la constante dieléctrica del medio. Como relacionar las fluctuaciones en la constante dieléctrica con las propiedades de los dispersores, es el siguiente paso en la teoría de la dispersión de luz, y es esto lo que nos permite la obtención de la estructura dinámica de macromoléculas en solución.

Como ya lo mencionamos, son los movimientos térmicos de las macromoléculas en solución los responsables de las fluctuaciones en el tensor dieléctrico, y en consecuencia del campo eléctrico dispersado variará en forma aleatoria.

El problema de evaluar los cambios en el campo eléctrico de la luz dispersada (cambios en la polarización, corrimientos en la frecuencia, distribución angular de intensidades, etc.) debido a su interacción en el sistema dispersor, puede ser descrito en términos de funciones de correlación temporal de las variables dinámicas, las cuales en nuestro caso corresponden a las componentes del campo eléctrico dispersado.

Al promedio temporal del producto de campos eléctricos dispersados, evaluados en tiempos diferentes se le conoce como función de correlación (o para ser más correcto. Función de auto-correlación) temporal de campo eléctrico dispersado.

Haciendo uso de la ecuación AI-2 podemos obtener la función de la correlación temporal que se mide en el laboratorio. Esta tiene una forma :

$$I_1(q,t) = (I_0 K_T^4 / (\epsilon_0 R)^2) (N) |\delta\alpha_{q1}|^2 (e^{-q^2 D t}) P(q) \dots\dots\dots (AI-4)$$

siendo P(q) llamado el factor de estructura o factor de forma definido por :

$$P(q) = I / n^2 [\sum_{l,m=1}^n e^{-i q \cdot r_{lm}} \cdot (b_m(t) - b_l(0))] \dots\dots\dots (AI-5)$$

aquí la doble suma va sobre los segmentos de la misma molécula.

De la expresión (AI-4) notamos que :

1 - La intensidad de la luz dispersada $I_1(q,t)$ es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que es justamente la atenuación esperada para una onda esférica.

2 - depende inversamente como λ^4 lo cual indica, por ejemplo, que la luz azul se dispersa más que la roja : también indica que las ondas de radio no se dispersan tanto como la luz visible en consecuencia es más fácil hacer experimentos de dispersión de luz con luz visible que con ondas de radio o infrarrojas las cuales tiene una longitud de onda mayor que la luz visible.

3 - El cambio de frecuencia ocurre solo si el tensor de fluctuaciones dieléctricas varía con el tiempo. Supongamos que el volumen dispersor hay "N" moléculas de polímero las cuales son lineales, idénticas y tienen un número de segmentos o monómeros "n". Cada segmento de la cadena es escogido de tal forma que tenga un tamaño máximo l el cual es pequeño comparado con q^{-1} , o sea $q l \ll 1$. Esta condición asegura que cada segmento de la cadena puede ser considerado como un dispersor puntual.

Lo cual se puede escribir como :

$$I_1(q,t) = (I_0 K_T^4 n^2 v^2 c / (2 \pi \epsilon_0 R)^2 N_A) (c M_1 / c) c M (e^{-q^2 D t}) P(q) \dots\dots\dots (AI-6)$$

en donde, como antes, "n" es el índice de refracción del sistema, y v es el incremento en el índice de refracción definido como :

$$V \equiv (\partial n / \partial c)_0 \dots\dots\dots (AI-7)$$

La ecuación (AI-6) muestra los factores relevantes en la función de correlación del campo eléctrico dispersado. notamos depende cuadráticamente del incremento en el índice de refracción. Dicho incremento, el cual es medido con un refractómetro diferencial, juega un papel importante en la intensidad del campo dispersado. Observamos que $I_{\perp}(q,t)$ depende linealmente del producto de la concentración de la solución y del peso molecular del polímero.

Respecto al comportamiento dinámico de la función de la correlación, vemos que tiene un decaimiento exponencial en el tiempo el cual es gobernado por el coeficiente de difusión de la partícula. Sin embargo, la expresión (AI-6) solo es válida para soluciones diluidas de polímeros.

Vamos a introducir en nuestras ecuaciones los efectos de polidispersabilidad en el peso moléculas. La ecuación (AI-6) puede generalizarse al caso de una muestra de polímero la cual es polidispersa en peso molecular de la siguiente forma: supongamos que la muestra está formada por una colección de fracciones monodispersas, cada una caracterizada por una concentración "c_i", por lo tanto para la fracción "i" tenemos:

$$I_{\perp}(q,t) = (I_0 K_r^4 n^2 v^2 c / (2 \pi \epsilon_0 R)^2 N_A) \sum_i (c_i M_i / c) (e^{-q^2 D_i t}) P_i(q) \dots\dots\dots (AI-8)$$

en donde hemos introducido

$$c = \sum_i c_i \dots\dots\dots (AI-9)$$

y la suma en (AI-8) y (AI-9) es sobre el número total de fracciones monodispersas que forman la muestra. Es importante aclarar que la ecuación (AI-8) hemos supuesto que el incremento en el índice de refracción es independiente del peso molecular ⁽¹⁰⁾. Este hecho ha sido confirmado experimentalmente y es ampliamente aceptado.

La ecuación (AI-8) puede reescribirse para el caso de una distribución continua de tamaños de partícula, basta reemplazar c_i/c por f_w(M)dM y la suma por una integral:

$$I_{\perp}(q,t) = (I_0 K_r^4 n^2 v^2 c / (2 \pi \epsilon_0 R)^2 N_A) \int M f_w(M) (e^{-q^2 D(M)t}) P(q,M) dM \dots\dots\dots (AI-10)$$

en donde f_w(M)dM es la fracción en peso de partículas con peso molecular en el intervalo [M, M+dM]. En la ecuación (AI-15) hemos hecho implícita la dependencia del coeficiente de difusión y del factor de estructura con el peso molecular.

Para ángulos pequeños (q → 0) y moléculas de forma arbitraria, el factor de estructura P(q) puede ser escrito ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ como:

$$I_{\perp}(q,t) = K^* n^2 v^2 c \int M f_w(M) (e^{-q^2 D(M)t}) [1 - 1/3 q^2 R_g^2 + \dots] dM \dots\dots\dots (AI-11)$$

en donde

$$K^* = (I_0 K_r^4 / (2 \pi \epsilon_0 R)^2 N_A) \dots\dots\dots (AI-12)$$

y R_g^2 es el radio de giro cuadrático medio definido como el momento inercia de la partícula respecto al centro de masa por unidad de masa.

AI-4 DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA

En la sección anterior mostramos como la distribución angular de la intensidad de la luz dispersada $I_1(q)$ da información sobre el promedio M_w del peso molecular, el promedio $(R_g^2)_z$ del radio del giro y el segundo coeficiente virial β de la solución.

Analizamos ahora la información que puede ser obtenida de la función de correlación temporal (14, 15, 16, 17). De las ecuaciones (AI-10) y (AI-12) obtenemos

$$I_1(q,t) = (I_0 K_r^4 n^2 v^2 c / (2 \pi \epsilon_0 R)^2 N_A) \sum_i (c_i M_i / c) (e^{-\Gamma_i t}) P_1(q) \dots\dots\dots (AI-13)$$

en donde

$$\Gamma_i = q^2 D_i \dots\dots\dots (AI-14)$$

recordemos que la suma va sobre el número que especies que forman la muestra polidispersa. Usando la relación de Einstein para el coeficiente de difusión, podemos escribir (18)

$$D = k_B T / \zeta \dots\dots\dots (AI-15)$$

siendo el coeficiente de fricción de Stokes entre la moléculas y el solvente, el cual es dado (para la condición de frontera de adherencia) (19) por :

$$\zeta = 6\pi\eta R_h \dots\dots\dots (AI-16)$$

en donde η es la viscosidad del solvente y R_h es el radio hidrodinámico de la partícula (el radio hidrodinámico es el radio que debe tener una esfera dura para que tenga el coeficiente de fricción de la partícula).