



00580

5

UNAM
POSGRADO



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

MAESTRIA EN INGENIERIA
FACULTAD DE QUIMICA

POLIMERIZACION EN EMULSION Y TERMODINAMICA DE
TENSOACTIVOS EN SOLUCION. AGUA-ACETATO DE
VINILO-EMULSIFICANTE(S).

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA
P R E S E N T A :

I.O. OSCAR TORREBLANCA CRUZ

ASESOR: DR. JESUS GRACIA FADRIQUE



MEXICO, D. F.

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

2003

A



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.

PAGINACION

DISCONTINUA

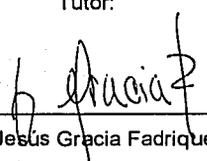
Presidente: Dr. Reynaldo Sandoval González (FQ)
Vocal: Dr. Ricardo Vera Graziano (IIM)
Secretario: Dr. Joaquín Palacios Alquisira (FQ)
1 er. Suplente: Dr. Luis Miguel Trejo Candelas (FQ)
2 do. Suplente: Dr. Enrique Saldívar Guerra (CID GIRSA)

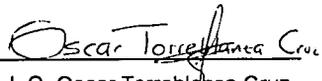
Sitio donde se desarrolló el tema:

*Laboratorio de Superficies,
Facultad de Química, departamento de Físicoquímica,
Universidad Nacional Autónoma de México, U.N.A.M.*

Tutor:

Sustentante:


Dr. Jesús Gracia Fadrique

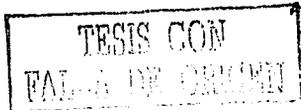

I. Q. Oscar Torreblanca Cruz

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Oscar Torreblanca Cruz

FECHA: 23/ junio/ 03

FIRMA: Oscar Torreblanca Cruz



B

Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial al posgrado de la Facultad de Química por la oportunidad que me otorgó al formarme como Maestro en Ingeniería.

Al los miembros del H. Jurado, por su tiempo y apoyo para mejorar este trabajo.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrige, que por sus valiosos conocimientos, experiencia, paciencia y orientación han sido ingredientes vitales en mi formación como profesional.

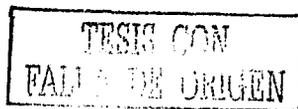
A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEPE) por la beca y apoyos otorgados durante mi estancia en el posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mi estancia en el posgrado.

Al Dr. Leonardo Ríos y a GIRSA por su apoyo al trabajo de tesis al haber donado el acetato de vinilo.

Al Ingeniero Juan Manuel García León y a la Ingeniera Lourdes Yenin Caram Salas por las determinaciones de GPC efectuadas en el Instituto de Investigación en Materiales (IIM, U.N.A.M.).

A la Q. Margarita Portilla por su colaboración en las determinaciones de calorimetría diferencial de barrido (USAI, Facultad de Química).



A mis papás, Elvia y Miguel Angel, por todo su apoyo, comprensión y cariño que me han dado durante toda mi vida. Muchas Gracias.

A mis hermanos Omar y Octavio, por su cariño y comprensión, por su amistad y por ser mis hermanos. Gracias.

A tí, mi Yenín, mi amor, por tu infinito cariño, comprensión, ternura, apoyo y amistad incondicional durante la carrera, durante el posgrado y durante gran parte de mi vida. Te dedico esta tesis con todo mi amor y cariño. Gracias por ser mi inspiración y mi fuerza para lograr y completar este trabajo. Muchas gracias por el apoyo incondicional y por los todos momentos que hemos compartido juntos. Muchísimas Gracias...

Gracias a todos mis compañeros del laboratorio de Superficies: Yenín, Lupita, Glinda, Norma, Miriam, Efrén, Chino, Memo, Víctor y Francisco, por su apoyo y amistad durante mi estancia en el laboratorio.

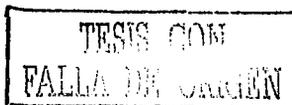
Gracias a Sandra por la aportación de su servicio social a este trabajo de tesis.

Gracias a Lulú por la ayuda y el apoyo durante mi estancia en el laboratorio.

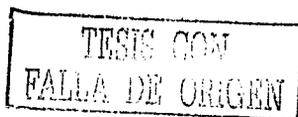
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE	
CAPÍTULO I	1
1.1 Objetivos	1
1.2 Hipótesis	2
Introducción	3
CAPÍTULO II	6
Puntos críticos de solubilidad superior, inferior y emulsiones	6
2.1 Mezclado ideal	6
2.2 Soluciones no ideales	7
2.3 Funciones en exceso de mezclas binarias y miscibilidad parcial	10
2.4 Puntos críticos de solubilidad	12
2.5 Simetrización. Sistema binario con un punto crítico de solubilidad inferior (PCSI)	15
CAPÍTULO III	17
Termodinámica de Superficies	17
3.1 Tensión superficial e interfacial	17
3.2 Ecuación de adsorción de Gibbs	19
3.3 Termodinámica de tensoactivos	23
3.4 Ecuación de adsorción de Gibbs	26
3.5 Isotherma de Langmuir. Contenido termodinámico	27
3.6 Energía Estándar de Adsorción	33
3.7 Energía Estándar de Micelización	34
3.8 Relación energía estándar de adsorción y energía estándar de micelización	35
3.9 Ecuación de estado Langmuir-BET para interfaces líquido-líquido	36

CAPÍTULO IV	37
Generalidades y caracterización de los polímeros	37
4.1 Generalidades de los polímeros	37
4.2 Momentos de la distribución de pesos moleculares	41
4.3 Cromatografía de Permeación en gel de alta resolución (SEC)	44
4.4 Viscosimetría capilar	46
4.5 Modelo Dougherty-Krieger (D-K)	47
4.6 Modelo de Moony	48
4.7 Modelo de Huggins	48
4.8 Análisis térmico diferencial	50
4.9 Dispersión de luz a ángulo fijo	53
CAPÍTULO V	55
Polimerización en Emulsión	55
5.1 Polimerización por radicales libres	55
5.2 Agentes que intervienen en el proceso de polimerización en emulsión	57
5.3 Descripción fenomenológica de la polimerización en emulsión	60
5.4 Operación de un reactor de polimerización en emulsión	64
CAPÍTULO VI	67
Tensoactivos no iónicos	67
6.1 Generalidades	67
6.2 Número de agregación y concentración micelar crítica	73
6.3 Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB)	76
6.4 Punto de enturbiamiento. Sistema agua-tensoactivo no iónico	79
6.5 Definición de solubilización	83
6.6 Definición de microemulsión	84
6.7 Definición de emulsión	84
6.8 Diagramas de fases: agua-aceite-tensoactivo no iónico	86
6.9 Efecto de la temperatura en la dispersión de un sistema agua-aceite-tensoactivo no iónico	87
6.10 Nonil fenol etoxilado	88



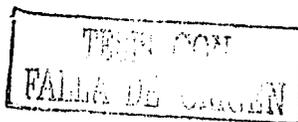
CAPÍTULO VII	90
Desarrollo Experimental	90
7.1 Determinación de puntos de enturbiamiento y solubilización	90
7.2 Polimerización en emulsión del acetato de vinilo	92
7.3 Determinación del peso molecular viscosimétrico	100
7.4 Determinación de pesos moleculares mediante GPC	102
7.5 Determinación de la tensión superficial por el método de presión máxima de burbuja	103
7.6 Determinación de la temperatura de transición vítrea	106
7.7 Distribución de tamaños de partícula	107
CAPÍTULO VIII	108
Resultados y Análisis	108
8.1 Determinación de puntos de enturbiamiento. Sistema Agua-NF12	108
8.2 Simetrización del sistema agua-NF12	110
8.3 Diagramas de fases agua-monomero-tensoactivo y la movilidad de la temperatura mínima de translucidez con la presencia de acetato de vinilo	111
8.4 Sistema agua-acetato de vinilo-NF12. Diagrama Ternario de Enturbiamiento y Solubilización (DTES)	115
8.5 Sistema agua-acetato de vinilo-NF12-NFS10	117
8.6 Polimerización en emulsión del acetato de vinilo en presencia del NF12	118
8.7 Polimerización en emulsión del acetato de vinilo en presencia del NFS10	122
8.8 Polimerización en emulsión del acetato de vinilo en presencia del NF12 y NFS10	124
8.9 Polimerización en emulsión del acetato de vinilo en presencia de NF12, NFS10 y etilenglicol	126
8.10 Polimerización en emulsión del acetato de vinilo con lauril sulfato de sodio	128
8.11 Determinación de pesos moleculares mediante HPLC y viscosimetría capilar	129
8.12 Temperatura de transición vítrea	132
8.13 Distribución de tamaños de partícula	139
8.14 Tensión superficial	145
Discusión de resultados	148



CAPÍTULO IX	152
Conclusiones	152
Recomendaciones futuras	154
CAPÍTULO X	155
Bibliografía	155
CAPÍTULO XI	160
Apéndice	160

Glosario de términos y abreviaturas

a_i	= actividad del componente i
a_k	= actividad del componente k
A	= energía libre de Helmholtz
C	= número de componentes
D	= polidispersidad
G	= energía libre de Gibbs
\bar{G}_i	= energía libre de Gibbs molar parcial del componente i
ΔG_{mez}	= cambio de energía de Gibbs de mezclado
H	= entalpía
\bar{H}_i	= entalpía molar parcial del componente i
ΔH_{mez}	= cambio de entalpía de mezclado
I	= iniciador
k_h	= constante de Huggins
n_i	= número de moles del componente i
M	= monómero
\bar{M}	= peso molecular en g/gmol
\bar{M}_n	= peso molecular promedio en número en g/gmol
\bar{M}_v	= peso molecular viscosimétrico en g/gmol
\bar{M}_w	= peso molecular promedio en peso en g/gmol
\bar{M}_z	= peso molecular promedio z en g/gmol
\bar{M}_{z+1}	= peso molecular promedio z+1 en g/gmol
N	= número de partículas por cm^3



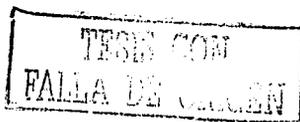
P	= presión
R	= constante universal de los gases
R_p	= rapidez de polimerización
S	= entropía
ΔS_{mez}	= cambio de entropía de mezclado
T	= temperatura
V	= volumen
\bar{V}	= volumen molar de la mezcla
\bar{V}_i	= volumen molar del componente i
ΔV_{mez}	= cambio de volumen de mezclado
W	= trabajo efectuado o recibido por el sistema
% W	= por ciento en peso
x_i	= fracción mol del componente i
x_{cmc}	= fracción mol evaluada en la concentración micelar crítica

Letras griegas

β	= constante hidrofóbica bidimensional
γ_i	= coeficiente de actividad del componente i
γ_{cmc}	= coeficiente de actividad evaluado en la CMC
Γ_i	= concentración de superficie del componente i
η	= viscosidad polímero + disolvente en g/ mL
η_{exp}	= viscosidad específica
η_{red}	= viscosidad reducida
$[\eta]$	= viscosidad intrínseca en g/ mL
θ	= cobertura superficial
μ_i	= potencial químico del componente i
μ_i^0	= potencial químico en el estado estandar del componente i
ϕ	= número de fases presentes en el sistema
ϕ_i	= fracción volumen del componente i
π	= presión de superficie
Π	= presión osmótica

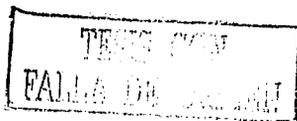
Abreviaturas

cmc concentración micelar crítica



Subíndices

- 1 = disolvente
- 2 = tensoactivo o polímero
- S* = saturación
- s* = superficie



Abstract

Many scientists have developed polymeric latexes by means of the emulsion polymerization process in order to get high-performance materials, but for the time the stability of the water-monomer-surfactant system without chemical reaction have not been considered, which defines the reaction course and the final properties of latex. The emulsion polymerization process of vinyl acetate and the water-monomer-surfactant diagrams is the main study of this work. The link between stability of the water-monomer-surfactant emulsion without chemical reaction and the conventional emulsion polymerization process is the purpose of this thesis. The topology of such system is given by the cloud-solubilization ternary diagram to a constant composition of surfactant: water-vinyl acetate-nonyl phenol with 12 ethylene oxide content (NP12) system, where three main regions are appreciated: microemulsión, emulsion and three aqueous phases in coexistence. The results agree with the original hypothesis that settles down that with the presence of vinyl acetate the cloud-solubilization curve of the water-NP12 system moves toward smaller temperature and concentration and the monomer absence causes that the cloud-solubilization curve of the water-NP12 system returns to its original position. The stability of this system depends directly on the monomer addition rate, due to the high monomer addition rate, the surfactant segregates of the watery phase passing to the monomer phase and that transition generates the polymer coagulation. To a constant monomer addition rate, latexes polymerized with NP12 at 10% in solids content were stable at room temperature while at 20% in solids content surfactant segregation was observed. The emulsion polymerization of the vinyl acetate with the presence of an anionic surfactant generates latexes with great stability and an average particle size of 250 nm. The emulsion polymerization with the anionic and non ionic surfactant mixture: nonil phenol sodium sulphate with 10 ethylene oxide content (NPS10) and nonil phenol with 12 ethylene oxide content (NP12) respectively, generates latexes with more stability regarding the polymerization with each individual surfactant, giving as a result high molecular weight and an increase in the adhesion and film formation by lowering the average particle size of 250 nm to 40 nm. It seems that the anionic surfactant increases the minimum solubility temperature of the water-NP12 system and the anionic-non ionic surfactant mixture generates in the emulsion polymerization process a synergistic effect.



VII

Capítulo I

En este capítulo se establecen los objetivos e hipótesis y se ofrece al lector una introducción del trabajo de tesis.

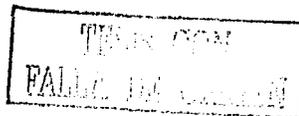
1.1 Objetivos

1. Vincular los procesos de polimerización en emulsión que han sido abordados tradicionalmente mediante las cinéticas convencionales y los diagramas de equilibrio de fases que se han construido sin la consideración de reacción química.
2. Efectuar las reacciones de polimerización en emulsión empleando como escenario el Diagrama Ternario de Enturbiamiento y Solubilización (DTES) agua-acetato de vinilo-nonil fenol etoxilado con 12 moles de óxido de etileno (NF12) a composición constante de emulsificante.
3. Analizar el efecto del par tensoactivo aniónico (nonil fenol etoxilado sulfato de sodio con 10 moles de óxido de etileno (NFS10))-tensoactivo no iónico (nonil fenol etoxilado con 12 moles de óxido de etileno (NF12)) en la estabilidad de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo, bajo el esquema original del DTES agua-acetato de vinilo-NF12.
4. Determinar los parámetros de adsorción y agregación del sistema agua-tensoactivo(s).
5. Caracterizar al homopolímero mediante la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), viscosimetría capilar, Análisis Térmico Diferencial (DSC) y dispersión de luz en ángulo fijo.



1.2 Hipótesis

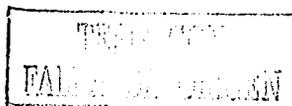
1. Mediante la construcción de los diagramas de fases agua-acetato de vinilo-NF12, se espera predecir la estabilidad del polímero en emulsión durante el transcurso y al final de la reacción.
2. Se espera confirmar que la estabilidad inicial de la emulsión agua-monomero-tensoactivo es un factor que influye directamente en la estabilidad final del latex.
3. Se espera que la estabilidad en la polimerización en emulsión del acetato de vinilo en presencia de NF12, dependa fundamentalmente del equilibrio entre el abatimiento y la recuperación de la curva de enturbiamiento y solubilización del sistema binario.
4. Mediante la implementación del par tensoactivo aniónico-tensoactivo no iónico, se pretende confirmar el impacto sobre las propiedades físicas del polímero y el incremento en la estabilidad del latex.



Introducción

El escenario de toda polimerización en emulsión, contempla el grado de solubilidad de los emulsificantes, la estructura y el estado de asociación de un anfifilo y los estados de tensión interfacial agua-monómero. Estas variables termodinámicas determinan y definen el transcurso y el estado terminal de un proceso de polimerización en emulsión.

La selección del emulsificante o mezcla de emulsificantes, tradicionalmente se ha efectuado de forma empírica³³. Para el caso del poliestireno, diversos autores han reportado correspondencias entre la estabilidad del polímero en emulsión y el Balance Hidrofílico-Lipofílico del emulsificante (*del inglés Hydrophilic Liphophilic Balance, HLB*); varios intentos han fracasado ya que no existe evidencia o correlación entre la estabilidad inicial del monómero emulsificado y la estabilidad durante el proceso de polimerización; el HLB por sí mismo es un parámetro empírico, que depende de la distribución de pesos moleculares del óxido de etileno policondensado en la molécula de anfifilo³. Por otro lado, el estudio de los diagramas de equilibrio de fases de no electrolitos en medio acuoso soportados con tensoactivos no iónicos de tipo etoxilado, dio origen a un nuevo parámetro fundamental que relaciona las propiedades del tensoactivo, el agua y aceite: La temperatura de inversión de fases (*del inglés Phase Inversion Temperature, PIT*). Hasta el momento, no se ha encontrado en la literatura esta visión en sistemas donde la fase dispersa este constituida por un monómero. De aquí la propuesta de reunir dos áreas del conocimiento que hasta el momento han prevalecido aisladas: Los procesos de polimerización en emulsión que han sido abordados mediante las cinéticas convencionales y los diagramas ternarios de equilibrio de fases a composición constante de emulsificante en función de la temperatura, que se han construido sin las consideraciones de reacción química. La solubilidad del monómero en la fase acuosa da origen a dos procesos cinéticos de polimerización



que compiten mutuamente: la nucleación homogénea coagulativa y la nucleación micelar; el tipo de nucleación dependerá fundamentalmente del tipo y concentración del emulsificante(s), de la solubilidad y concentración del monómero y de las condiciones de reacción.

Tradicionalmente, la polimerización en emulsión del acetato de vinilo se ha efectuado con lauril sulfato de sodio. El-Aasser, M. S. *et. al* (20) han reportado que los latexes obtenidos con este material presentan estabilidad a temperatura ambiente, pero es necesario el uso de coloides protectores que incrementen la viscosidad del medio.

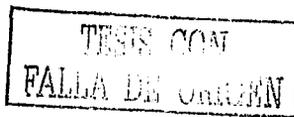
El objetivo del presente trabajo es el estudio de la estabilidad de la emulsión agua-acetato de vinilo-emulsificante(s) durante y al final del proceso de polimerización. La estabilidad parcial que ofrece el uso de un solo emulsificante, especialmente en monómeros solubles en agua, dio origen a la implementación de dos emulsificantes: NFS10 (nonil fenol etoxilado sulfato de sodio con 10 moles de óxido de etileno) de carácter aniónico y NF12 (nonil fenol etoxilado con 12 moles de óxido de etileno) de carácter no iónico. Para el caso del poliestireno, Chern, Chorng-Shyan *et. al.* (14), mostraron que la pareja aniónico-no iónico funciona de forma efectiva durante el proceso de polimerización en emulsión, proveyendo mayor estabilidad al látex sin la necesidad de incorporar al proceso coloides protectores; esto comulga con la experiencia en el uso de dos tipos de emulsificantes. En este trabajo la hipótesis que se plantea es: la relación que existe entre la estabilidad inicial de la emulsión agua-acetato de vinilo-emulsificante(s) y la estabilidad durante y al final del proceso de polimerización, que dependerá directamente de la temperatura y composición del emulsificante en el sistema.

En el presente trabajo se determinaron los diagramas de fases: agua-NF12, la movilidad de la temperatura mínima de translucidez del sistema agua-NF12 con la presencia del acetato de vinilo y la construcción del Diagrama Ternario de puntos de Enturbiamiento y Solubilización (DTES) a composición constante de



emulsificante (sistema agua-acetato de vinilo-NF12); la composición de emulsificante a la cual fue construido el DTES corresponde a la composición del Punto Crítico de Solubilidad Inferior (PCSI) del sistema binario agua-NF12; por debajo del PCSI se obtienen las menores energías interfaciales agua-monómero y el mayor número de agregación del emulsificante no iónico⁴⁹. El DTES es la topología del sistema agua-acetato de vinilo-NF12 en donde se aprecian cuatro regiones: *microemulsión* (región I); *emulsión aceite en agua*, donde el tensoactivo se encuentra localizado en la fase acuosa formando agregados micelares (región II); *emulsión aceite en agua*, donde el tensoactivo se localiza disuelto en la fase oleosa en forma de monómero sin formar agregados micelares en la fase acuosa (región III) y una *región de tres fases* donde conviven tres componentes: agua-monómero-tensoactivo (región IV). Se efectuaron las reacciones de polimerización en emulsión situando al reactor en las condiciones de temperatura y composición definidas por el DTES; para fines comparativos, se fijó la concentración total de sólidos al 30% (en algunos casos se efectuaron reacciones al 10, 20, 30 y 40%), la concentración de iniciador (5×10^{-3} moles/L de agua), el tipo de operación del reactor (intermitente), agitación constante (150 rpm) y atmósfera inerte. El gasto de monómero y la temperatura de reacción son el resultado de la región del DTES que se seleccione para efectuar la reacción (región I, II, III o IV).

Para la caracterización del homopolímero se determinaron: los momentos de la distribución de pesos moleculares (M_n , M_w , M_z , M_{z+1}) mediante cromatografía de permeación en gel (Gel Permeation Chromatography, GPC), viscosimetría capilar M_v , temperatura de transición vítrea T_g , distribución de tamaños de partícula para los latexes con mayor estabilidad a temperatura ambiente y los valores de tensión superficial contra composición de los emulsificantes y sus mezclas.



Capítulo II

Puntos críticos de solubilidad superior, inferior y emulsiones

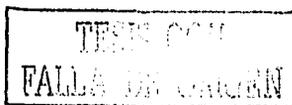
La estabilidad de un sistema disperso es un parámetro fundamental en la formulación de una emulsión. El emulsificante es el agente superficial responsable de impartir estabilidad al sistema mediante la disminución del máximo en la energía libre de Gibbs; de aquí la aplicación a este trabajo de la termodinámica de equilibrio de fases y la estabilidad en un sistema disperso. En este capítulo se abordará la termodinámica clásica del equilibrio de fases, los sistemas con miscibilidad parcial y el criterio de estabilidad para cualquier sistema binario.

2.1 Mezclado ideal

La condición de mezclado ideal establece que si $\Delta G_{mezcla} < 0$ y la segunda derivada de la energía libre en exceso respecto a la composición es mayor a cero entonces el mezclado se efectúa espontáneamente, en todas proporciones y por consecuencia el volumen y la entalpía de mezclado son iguales a cero.

$$\Delta H_{mezcla} = 0 \qquad \Delta V_{mezcla} = 0 \qquad 2.1$$

Las energías de mezclado para una mezcla ideal se pueden expresar en función de la fracción mol del componente i :



$$\Delta G_{mezcla} = nRT \sum_i x_i \ln x_i \quad 2.2$$

$$\Delta S_{mezcla} = -nR \sum_i x_i \ln x_i \quad 2.3$$

La estabilidad de un sistema depende fundamentalmente del criterio de la segunda derivada en donde se obtiene la presencia de máximos y mínimos. Si la segunda derivada es mayor a cero se garantiza que existe un mínimo necesario para que un sistema sea estable (figura 2.2, ecuación 2.14).

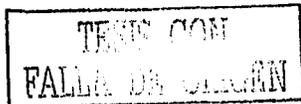
2.2 Soluciones no ideales

La condición de equilibrio termodinámico implica la igualdad de potenciales químicos de cada componente i en cualquiera de las fases presentes.

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \mu_i^{\gamma} \dots \quad 2.4$$

Lewis define una función f , llamada fugacidad, definida arbitrariamente para cualquier componente en cualquier sistema, sólido, líquido o gas, puros o mezclados, ideales o no ideales. El potencial químico del componente i expresado en términos de la fugacidad es:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\circ}} \quad 2.5$$



Donde μ_i° y f_i° son el potencial químico y la fugacidad de i en el estado estándar, son arbitrarios y no se pueden escoger independientemente. Lewis denominó al cociente de fugacidades f_i y f_i° , como la actividad de i :

$$a_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P^\circ, x^\circ)} = \frac{f_{i(\text{real})}}{f_{i(\text{ideal})}} \quad 2.6$$

En una disolución ideal, la fugacidad a presión y temperatura constante es proporcional a la fracción mol del componente i :

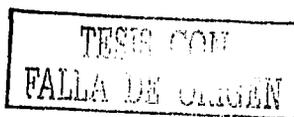
$$f_{i(\text{ideal})} = k_i x_i \quad 2.7$$

Donde k_i es una constante de proporcionalidad que depende de la presión y temperatura y es independiente de x_i . En una disolución real el coeficiente de actividad γ es el parámetro que cuantifica las desviaciones de la idealidad, es decir, la interacción soluto-disolvente.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad 2.8$$

Es importante resaltar que el mayor número de interacciones entre un soluto y un disolvente se favorecen a régimen diluido, γ^∞ .

Una disolución ideal se puede clasificar desde el punto de vista de la ley de Raoult o desde el punto de vista de la ley de Henry ($x \rightarrow 0$). La convención simétrica de normalización, que es obligada en reparto, establece que a medida que la composición de un componente tiende a uno, el coeficiente de actividad tiende a la unidad.



$$\begin{array}{lll}
 \gamma_i \rightarrow 1 & x_i \rightarrow 1 & \\
 \gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty & x_i \rightarrow 0 & i = 1, 2 \quad 2.9
 \end{array}$$

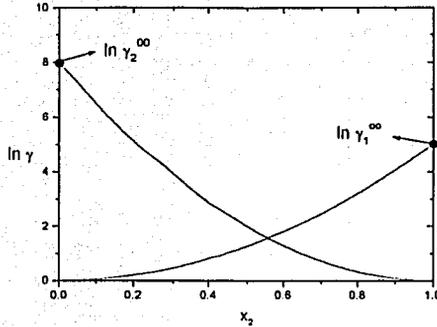


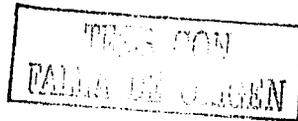
Figura 2.1. Variación del logaritmo natural del coeficiente de actividad con la composición. Convención simétrica.

La convención simétrica es la más usada para representar el comportamiento real de una disolución en donde existe un reparto de los componentes. Como el soluto y el disolvente no están normalizados de la misma forma, esto lleva a la normalización antisimétrica.

$$\gamma_1 \rightarrow 1 \quad \text{si} \quad x_1 \rightarrow 1 \quad 2.10$$

$$\gamma_2^* \rightarrow 1 \quad \text{si} \quad x_2 \rightarrow 0 \quad 2.11$$

Para distinguir entre una convención y otra, se denota con un asterisco a los coeficientes de actividad del componente que se aproxima a la unidad a medida que su fracción mol tiende a cero.



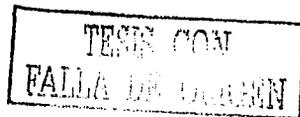
2.3 Funciones en exceso de mezclas binarias y miscibilidad parcial

Las funciones en exceso son propiedades termodinámicas que miden la diferencia entre una propiedad real y una propiedad ideal. A una temperatura dada, la energía libre de Gibbs molar en exceso g^E de una mezcla, depende de la composición de la mezcla final y de forma similar de la presión. En una mezcla binaria las propiedades en exceso se toman con referencia a una disolución ideal en donde el estado estándar de cada componente es el líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla. Cualquier expresión para la energía molar en exceso debe obedecer con las siguientes condiciones de frontera:

$$g^E = 0 \quad \text{si} \quad x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1 \quad 2.12$$

En una mezcla líquida binaria donde los componentes son parcialmente miscibles, a una temperatura y presión dadas, se observa que el sistema es miscible en todas proporciones cuando la curva de ΔG_{mezcla} contra la fracción mol del soluto presenta un mínimo. Para que un sistema líquido binario sea estable se deben cumplir dos condiciones fundamentales: $\Delta G_{mezcla} < 0$ y que la segunda derivada de la energía libre de mezclado contra la composición sea mayor a cero (figura 2.2., ecuación 2.14). Este análisis indica cuándo una mezcla líquida será estable o segregará en dos fases.

$$\left(\frac{\partial^2 g_{mezcla}}{\partial x^2} \right)_{T,P} > 0 \quad 2.13$$



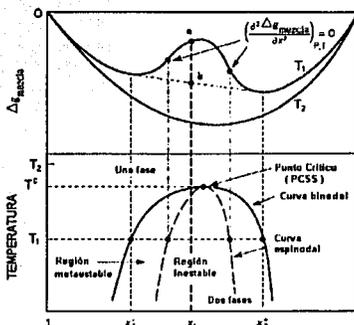


Figura 2.2. Energía libre de Gibbs de mezclado y diagrama T-x de una mezcla a presión constante: T_1 , parcialmente miscible; T_2 totalmente miscible. PCSS: Punto Crítico de Solubilidad Superior.

A temperaturas mayores a la temperatura crítica de la mezcla, $T > T_c$, la disolución es completamente miscible, debido a que en todo el ámbito de composiciones se cumple que:

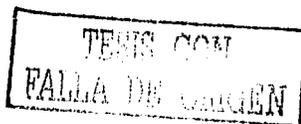
$$\left(\frac{\partial^2 \Delta g_{mezcla}}{\partial x^2}\right)_{T,P} > 0 \quad 2.14$$

si $T < T_c$, la mezcla es parcialmente miscible debido a que:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta g_{mezcla}}{\partial x^2}\right)_{T,P} < 0 \quad 2.15$$

La curva binodal es la frontera entre la región de una fase y la región de dos fases, en donde se cumple que:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta g_{mezcla}}{\partial x^2}\right)_{T,P} = 0 \quad 2.16$$



El criterio de estabilidad se aplica a cualquier sistema binario. Mediante el conocimiento del comportamiento de la energía libre de exceso es posible predecir la estabilidad de una disolución. En un sistema parcialmente miscible, donde la fase dispersa está constituida por aceite y la fase continua es agua, mediante agitación, el sistema es estable por un tiempo pero después segregará en dos fases. Esta segregación se debe justamente a que el sistema presenta un máximo en la energía libre (figura 2.2., punto a). La incorporación de un tensoactivo disminuye ese máximo generando mayor estabilidad.

2.4 Puntos críticos de solubilidad

En la sección anterior se establece que la condición de inestabilidad de una mezcla líquida binaria depende de la no idealidad de la disolución y de la temperatura. El caso más simple corresponde cuando la energía libre de Gibbs en exceso se puede representar por una ecuación de un solo parámetro:

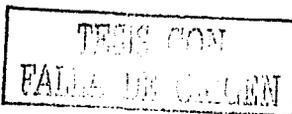
$$g^E = A x_1 x_2 \quad 2.17$$

Aplicando a la ecuación 2.17 el criterio de estabilidad:

$$\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x^2} \right)_{T,P} = -2A \quad 2.18$$

Entonces la temperatura a la cual se obtiene la inestabilidad es:

$$T^c = \frac{A}{2R} \quad 2.19$$



La temperatura T^c es la temperatura crítica de solubilidad; cuando la energía libre de Gibbs en exceso se representa por una ecuación de Margules de un solo parámetro, independiente de la temperatura, T^c es siempre un máximo.

Existen sistemas que presentan contornos de miscibilidad cerrados o abiertos. Un diagrama T-x puede presentar una temperatura máxima o superior (Punto Crítico de Solubilidad Superior, PCSS) o una temperatura mínima o inferior (Punto Crítico de Solubilidad Inferior, PCSI).

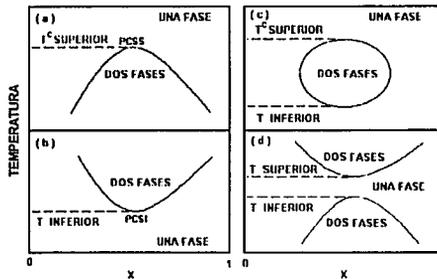


Figura 2.3. Representación esquemática de la estabilidad de un sistema binario.

Algunos sistemas binarios presentan ambas temperaturas críticas superior e inferior. Las temperaturas críticas de disolución superiores son más frecuentes que las inferiores, aunque estas últimas se observan en mezclas de componentes que forman puentes de hidrógeno entre sí por ejemplo, disoluciones acuosas de aminas, tensoactivos no iónicos y disoluciones de polímeros.

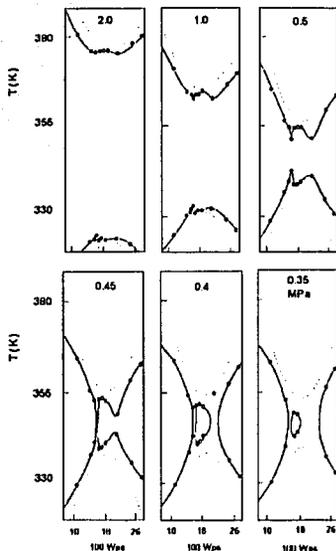


Figura 2.4. Diagrama T-x. Sistema poliestireno-acetona⁴⁸.

Como ya se mencionó, son pocos los sistemas que muestran puntos críticos inferiores, entre ellos destacan los tensoactivos no iónicos en agua. Un diagrama de fases temperatura-composición determina las regiones de estabilidad e inestabilidad del tensoactivo en fase acuosa, de ahí el interés en la polimerización en emulsión por los sistemas agua-tensoactivo no iónico que presentan un PCSI.

2.5 Simetrización. Sistema binario con un punto crítico de solubilidad inferior (PCSI)

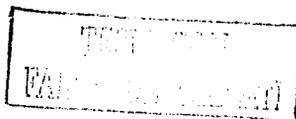
La simetrización de un sistema binario es de gran utilidad si se desea evaluar de forma exacta el punto crítico de solubilidad y las composiciones de cada una de las fases; otra aplicación que surge es el cálculo de los coeficientes de actividad para cualquier soluto mediante la aplicación de ecuaciones simples. Si en un sistema binario los volúmenes molares de cada componente son diferentes entre sí, se observan desviaciones de la idealidad y una consecuencia de ello es la asimetría que presenta la curva de la energía libre en exceso contra la composición. La ecuación de Margules de dos sufijos representa la expresión más simple de la energía libre en exceso, contiene una sola constante, es simétrica y es una función de la fracción mol (ecuación 2.17.). Los modelos que contemplan la expansión de términos adicionales a la ecuación 2.17 complican el proceso de simetrización. Para un sistema binario Malesinska, B. (39) muestra que un contorno asimétrico de coexistencia de curvas (exhibiendo una temperatura crítica de solubilidad inferior) puede simetrizarse, si las composiciones x , son ponderadas mediante dos constantes:

$$z_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \qquad z_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \qquad 2.20$$

donde q_1 y q_2 son constantes para un sistema dado,

$$z_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2 (q_2/q_1)} \qquad z_2 = \frac{x_2 (q_2/q_1)}{x_1 + x_2 (q_2/q_1)} \qquad 2.21$$

x_1, x_2, x_1'', x_2'' son las fracciones de los componentes en las fases en coexistencia y z_1', z_2', z_1'', z_2'' las correspondientes fracciones simetrizadas. De este modo, la



curva de puntos de enturbiamiento es simétrica con respecto a la línea: $z = \frac{1}{2}$, si y solo si, a cualquier temperatura T se cumple que:

$$z_1 = z_2'' \qquad z_2 = z_1'' \qquad 2.22$$

Si se escribe: z_1, z_2, z_1'', z_2'' en función de: $x_1, x_2, x_1'', x_2'', q_2/q_1$ y simplificando:

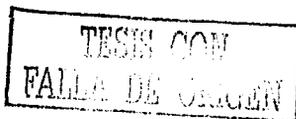
$$\left(\frac{q_2}{q_1}\right) = \sqrt{\frac{x_1 x_1''}{x_2 x_2''}} \qquad 2.23$$

Entonces, en la temperatura de solubilidad crítica:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{x_1^c}{x_2^c} \qquad 2.24$$

Donde x_1^c, x_2^c son las composiciones críticas y el cociente de q_2 en q_1 varía con la temperatura. La función $\frac{q_2}{q_1}(T)$, llamada función asimétrica, es característica de un sistema que exhibe miscibilidad parcial.

En un caso particular q_2/q_1 parece tener un valor constante para toda T y por lo tanto la curva toma una forma simétrica mediante una simple transformación introduciendo el valor de q_2/q_1 , calculado a partir de los datos de miscibilidad.



Capítulo III

Termodinámica de superficies

3.1 Tensión superficial e interfacial

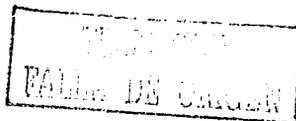
En un líquido las fuerzas de atracción del tipo Van der Waals, son las responsables de la cohesión entre moléculas y la alta energía que existe en una interfase, al no encontrarse completamente equilibradas tienen un efecto de atracción dirigido hacia el seno del líquido, lo que causa el fenómeno denominado *tensión superficial* (interfases líquido-gas) y *tensión interfacial* (interfases líquido-líquido). La tensión superficial se define como una fuerza que actúa en dirección perpendicular a la superficie², se expresa en Ergios/cm², Dinias/cm o mN/m y se simboliza con la letra griega: σ .

La tensión superficial de la mayor parte de los líquidos disminuye a medida que se aumenta la temperatura; la disminución de la tensión superficial se debe al incremento en la energía cinética de las moléculas que contrarresta las fuerzas de cohesión de Van der Waals, hasta que en la temperatura crítica, la tensión superficial es cero⁶¹.

De la primera ley de la termodinámica para sistemas abiertos resulta:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad 3.1$$

donde, μ_i es el potencial químico del componente i en el sistema. Para el caso de sistemas dispersos, es necesario adicionar a la ecuación 3.1 un nuevo término,



σda (trabajo superficial), que adquiere mayor importancia cuando se genera un incremento en el área del sistema:

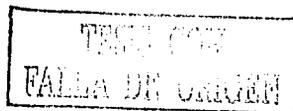
$$dW = -PdV + \sigma da \quad 3.2$$

el término PdV implica un trabajo de expansión por cambio de volumen que favorece la solubilidad, mientras que σda es un trabajo superficial referido a la insolubilidad de las fases; estos términos se encuentran en competencia y se contraponen. Cuando el término volumétrico domina ($dW < 0$) el sistema es estable, mientras que si el término de área prevalece ($dW > 0$) el sistema segrega en dos fases macroscópicas minimizando el área interfacial; esto es equivalente a un sistema cuya fase dispersa es un aceite y la fase continua es agua. La agitación genera un incremento en el área interfacial y el sistema se aprecia como una dispersión de aspecto lechoso; cuando la agitación cesa, la lechosidad desaparece y el sistema regresa a la forma original, la fase superior, aceite y la inferior, agua; para mantener al sistema estable sin agitación continua, es necesario incorporar al sistema un agente tensoactivo, el cual genera una disminución en la tensión interfacial (σ); si la tensión interfacial tiende a cero, entonces el término σda será menor que el término PdV y por consecuencia el sistema será estable; el efecto en la estabilidad que proporciona el emulsificante es la disminución de los máximos en la energía libre de Gibbs provocando que la segunda derivada sea mayor a cero.

La primera ley de la termodinámica para un sistema abierto, modificada con el término de trabajo superficial, es:

$$dU = TdS - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad 3.3$$

De la ecuación 3.3, surge la definición termodinámica de tensión superficial o interfacial:



$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{S, V, n_i} \quad 3.4$$

La presencia de sustancias disueltas provoca diversos efectos sobre la tensión superficial; las disoluciones de electrolitos fuertes generan una tendencia creciente, la adición de moléculas llamadas anfifílicas o tensoactivos, provocan un abatimiento de la tensión superficial. De manera análoga a la ecuación 3.3 se obtienen las siguientes relaciones:

$$dH = TdS + VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad 3.5$$

$$dA = -SdT - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad 3.6$$

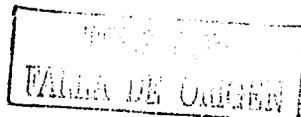
$$dG = -SdT + VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad 3.7$$

que son las diferenciales totales de la entalpia, H , la energía libre de Hemholtz, A y la energía libre de Gibbs, G , en función del trabajo superficial.

3.2 Ecuación de adsorción de Gibbs ^{2, 24}

La tensión superficial e interfacial se pueden explicar como la diferencia de fuerzas sobre una molécula ubicada en la superficie del líquido y una molécula similar en el bulto, de tal manera que las moléculas de soluto que presenten energía de interacción más baja tenderán a acumularse en la superficie.

Uno de los principales objetivos de la fisicoquímica de superficies, es determinar la cantidad de material adsorbido en la interfase. La ecuación de adsorción de Gibbs, mediante la relación de concentraciones de superficie-bulto y la tensión



superficial, permite la determinación de la concentración de superficie y parámetros termodinámicos superficiales: área superficial, concentración de saturación, cobertura, energía estándar de adsorción y micelización.

Sea la primera ley de la termodinámica evaluada para una superficie donde existe intercambio de materia:

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad 3.8$$

Donde el superíndice s denota que la propiedad está evaluada en la superficie. Debido a que la ecuación 3.8 es función únicamente de propiedades extensivas, se puede recurrir a la forma integral:

$$U^s = TS^s - PV^s + \sigma a + \sum_i \mu_i n_i^s \quad 3.9$$

Ahora diferenciando 3.9 para la región superficial:

$$dU^s = TdS^s + S^s dT - PdV^s - V^s dP + \sigma da + a d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i \quad 3.10$$

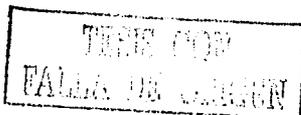
La diferencia de la ecuación 3.10 y 3.8 para un plano de Gibbs es:

$$S^s dT + a d\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i = 0 \quad 3.11$$

y bajo condiciones isotérmicas:

$$d\sigma + \sum_i \left(\frac{n_i^s}{a} \right) d\mu_i = 0 \quad 3.12$$

Sea: $\Gamma_i = \frac{n_i^s}{a}$, la concentración del componente i en la superficie.



$$d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad 3.13$$

y por definición de la presión superficial, π ,

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad 3.14$$

donde σ^0 es la tensión superficial del disolvente puro y σ es la tensión superficial de la mezcla, se obtiene la ecuación 3.15:

$$d\pi = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad 3.15$$

La ecuación 3.15 es la expresión general de la *ecuación de adsorción de Gibbs* que contiene tres funciones fundamentales: la ecuación de estado bidimensional, el potencial químico de bulo o de superficie y la isoterma correspondiente.

En un sistema binario (disolvente-tensoactivo) la ecuación 3.15 se puede expresar como:

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad 3.16$$

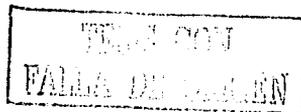
y de la ecuación de Gibbs-Duhem para una mezcla binaria:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad 3.17$$

Sustituyendo 3.17 en 3.16, se obtiene:

$$d\pi = \left[\Gamma_2 - \frac{x_2}{1-x_2} \Gamma_1 \right] d\mu_2 \quad 3.18$$

Como la concentración de emulsificante x_2 es del orden de 10^{-5} a 10^{-8} , entonces el término de la ecuación 3.18 que contiene a x_2 se puede despreciar:



$$d\pi = \Gamma_2 d\mu_2 \quad 3.19$$

En sistemas no ideales, el potencial químico de una mezcla binaria requiere expresarse como:

$$\mu_2^b = \mu_2^{ob} + RT \ln a_2 \quad 3.20$$

Donde μ_2^o es el potencial químico estándar; a_2 es la actividad, que es función de la composición; el superíndice b indica que se refiere al bulto o seno de la disolución. La actividad del segundo componente se puede expresar como el producto de una constante por la composición, a este parámetro se le denomina *coeficiente de actividad*. Por la convención antisimétrica, el coeficiente de actividad es igual a la unidad cuando $x_2 \rightarrow 0$.

$$\mu_2^b = \mu_2^{ob} + RT \ln x_2 \quad 3.21$$

Si se diferencia la ecuación anterior,

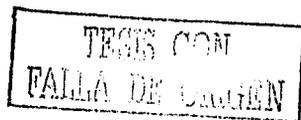
$$d\mu_2^b = RT d \ln x_2 \quad 3.22$$

y se sustituye la ecuación 3.22 en la ecuación 3.19 se obtiene *la ecuación de adsorción de Gibbs* para una mezcla binaria (disolvente(1)-tensoactivo(2)). En el equilibrio: $\mu^b = \mu^s$, por lo que en la ecuación 3.19 se puede sustituir el potencial químico de bulto o de superficie.

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln x_2} \right)_T \quad 3.23$$

La ecuación 3.23 en función de la presión superficial es:

$$\Gamma_2 = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x_2} \right)_T \quad 3.24$$



El cálculo de la concentración de superficie Γ_2 se limita a la evaluación de la derivada de π respecto al $\ln x_2$, a temperatura constante, esta derivada va en aumento a medida que se incrementa la concentración de tensoactivo.

3.3 Termodinámica de tensoactivos

Los tensoactivos son sustancias que abaten la tensión superficial; contienen una porción hidrofílica, atractiva al agua y una porción hidrofóbica, atractiva al aceite. La porción polar es soluble en la fase acuosa, contiene un grupo funcional aniónico o no iónico y la porción lipofílica, soluble en la fase oleosa, está constituida por una cadena hidrocarbonada.

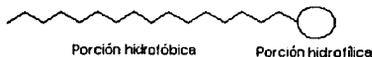


Figura 3.1. Estructura de un tensoactivo

Los tensoactivos se clasifican de acuerdo a su estructura química en: aniónicos (carga negativa), catiónicos (carga positiva), no iónicos (sin carga) y anfotéricos (ambas cargas).

Si se adiciona tensoactivo a la fase acuosa, a concentraciones pequeñas, una porción del anfífilo se disolverá en el seno del líquido y otra se adsorberá en la superficie, con la cadena hidrofóbica alineada a la interfase y la parte hidrofílica incorporada en la fase acuosa (figura 3.2.A).

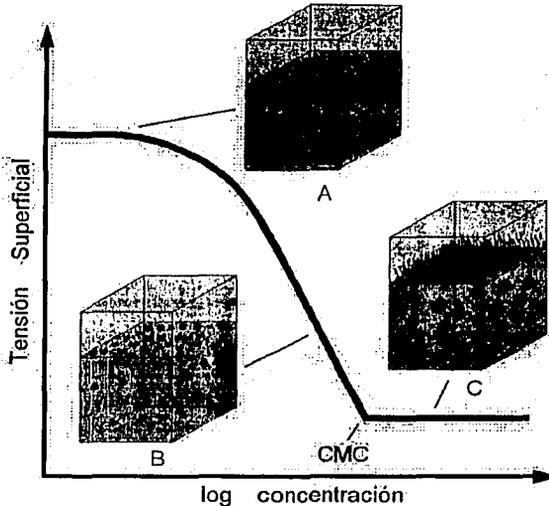
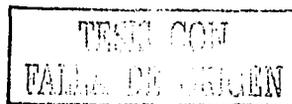


Figura 3.2. Abatimiento de la tensión superficial y formación de agregados micelares.

A medida que se aumenta la cantidad de anfilo, la superficie se recubre con este material, en todo momento existe un equilibrio entre el tensoactivo que se reparte entre el seno del líquido (bulto) y la superficie, la tensión superficial disminuye (figura 3.2.B). Cuando la superficie se ha saturado completamente, el sistema en el bulto tiende al estado de mínima energía agregándose en unidades más complejas llamadas *micelas*. A la concentración en la cual el tensoactivo se asocia para formar agregados coloidales o micelares se le denomina *concentración micelar crítica (CMC)*. En este punto la tensión superficial no cambia con la concentración de anfilo, la superficie está totalmente cubierta y los agregados micelares prevalecen en el bulto (figura 3.2.C). Este trabajo dedica especial atención al estudio del comportamiento del tensoactivo en la polimerización en emulsión donde las micelas son el personaje principal, porque dentro de las mismas ocurre la reacción de polimerización. Las micelas actúan como pequeños



reactores en masa que se hinchan a medida que avanza la reacción. El éxito de la polimerización en emulsión radica en el tipo y concentración del emulsificante o mezcla de emulsificantes empleados.

El límite de la ecuación de adsorción de Gibbs cuando $x_2 \rightarrow x_{cmc}$ y $\pi \rightarrow \pi_s$ permite la evaluación inmediata del parámetro $\Gamma_s RT$.

$$\Gamma_s = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x_2} \right)_{\Delta \text{máxima}} \quad 3.25$$

Γ_s es la concentración de saturación del tensoactivo en la superficie en mol/cm², R la constante de los gases en ergios/mol K y T la temperatura absoluta. En la figura 3.3. se observa la pendiente máxima equivalente a la derivada máxima; en la región de saturación, se observa un cambio de régimen que representa la formación de agregados micelares.

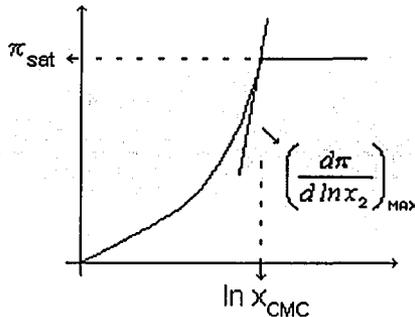


Figura 3.3. Representación esquemática de la derivada máxima.

En condiciones de saturación, la superficie experimenta simultáneamente los siguientes eventos:

$$x \rightarrow x_{cmc} \quad 3.26$$

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_s \quad 3.27$$

$$\pi \rightarrow \pi_s \quad 3.28$$

$$\theta \rightarrow 1 \quad 3.29$$

$$\left(\frac{d\pi}{d \ln x_2} \right) \rightarrow \text{máxima} \quad 3.30$$

3.4 Ecuación de adsorción de Gibbs

La ecuación de adsorción de Gibbs es el resultado del análisis termodinámico de la primera ley para cualquier superficie; contiene tres funciones importantes: la ecuación de estado bidimensional, el potencial químico de superficie o de bulito y la isoterma correspondiente. Para la superficie, por lo general, se elige el estado de referencia de una dina/cm. Por la convención simétrica ($\gamma_2 \rightarrow 1$ cuando, $x_2 \rightarrow 1$), en el bulito el estado de referencia es el componente puro. En la isoterma de adsorción es indistinto sustituir el potencial químico de bulito o de superficie porque en el equilibrio ambos potenciales son iguales: $\mu_i^b = \mu_i^s$. Es importante señalar el tipo de convención y el estado de referencia para la superficie y el bulito. La ecuación de estado bidimensional que se usa es la ideal: $\pi A = RT$. Una vez seleccionados cada uno de los componentes que describen el sistema, entonces se construye la ecuación de estado, al igualar la isoterma con la ecuación de adsorción de Gibbs. La ecuación de estado debe representar el estado ideal y los parámetros que deriven de ella deben ser obtenidos directamente del experimento. La mejor representación de una

ecuación de estado es aquella que mejor ajuste a los datos experimentales; esta reproducibilidad dependerá de la isoterma seleccionada. La isoterma más simple que reproduce un gran número de sistemas es la isoterma de Langmuir. A continuación se presenta el fundamento teórico y las consideraciones hechas para construir este modelo.

3.5 Isoterma y ecuación de Langmuir. Contenido termodinámico

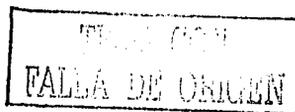
En una disolución diluida de tensoactivo en agua, las moléculas de anfifilo se disolverán en el bullo y tenderán a migrar a la superficie provocando una disminución de la tensión superficial. El modelo más simple que representa el comportamiento de estos materiales en la superficie es la isoterma de Langmuir. El modelo de Langmuir considera que el tensoactivo se adsorbe en la superficie formando una monocapa, con sitios igualmente espaciados con la misma probabilidad de adsorción (misma energía de adsorción) e igualmente activos. Entre las moléculas que se adsorben no existen interacciones que favorezcan la desorción o adsorción.

Entre la superficie y el bullo existe un equilibrio entre el transporte de material que se adsorbe y el transporte del material que se desorbe. La rapidez de adsorción es proporcional a la fracción mol de tensoactivo multiplicado por la fracción de espacios vacíos:

$$v_{ads} = k_{ads} x_2 (1 - \theta) \quad 3.31$$

y la rapidez de desorción es proporcional a la fracción de espacios cubiertos:

$$v_{des} = k_{des} \theta \quad 3.32$$



$$\theta = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_s} \quad 3.33$$

En el equilibrio, la rapidez de adsorción es igual a la rapidez de desorción:

$$k_{ads} x_2 (1 - \theta) = k_{des} \theta \quad 3.34$$

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} x_2 (1 - \theta) = \theta \quad 3.35$$

y se define a $\beta = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$ que representa el reparto del material entre la superficie y el bulto.

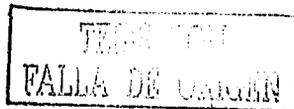
De la ecuación 3.35 despejando θ se tiene:

$$\theta = \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} \quad 3.36$$

La ecuación 3.36 es la *isoterma de Langmuir* que relaciona el bulto con la superficie. Igualando las ecuaciones 3.24 y 3.36 se obtiene:

$$\frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} = \frac{x_2}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx_2} \right)_T \quad 3.37$$

El término de la izquierda de la ecuación 3.37 corresponde a la isoterma que caracteriza al sistema, en este caso Langmuir, mientras que el término de la derecha es la isoterma de adsorción de Gibbs proveniente del análisis termodinámico de la primera ley aplicada a superficies. El término de la derecha proviene de un análisis teórico y es un modelo general sin parámetros empíricos. Integrando la ecuación 3.37 se obtiene:



$$\int_0^{\pi} d\pi = \Gamma_s RT \int_0^{x_2} \frac{\beta}{1 + \beta x_2} dx_2 \quad 3.38$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x_2) \quad 3.39$$

Que es la *ecuación de estado de Langmuir* para una monocapa. La ecuación 3.39 está en función de parámetros que se obtienen directamente del experimento: tensión superficial y composición de bulbo. Las constantes $\Gamma_s RT$ y β se obtienen por ajuste del modelo a los datos experimentales; $\Gamma_s RT$ también puede obtenerse mediante el cálculo de la derivada máxima: $\left(\frac{d\pi}{d \ln x}\right)_{MAX} = \Gamma_s RT$. El parámetro β es equivalente a la constante de Henry en dos dimensiones y representa el carácter hidrofóbico de la molécula en fase acuosa; β señala el reparto de material entre el bulbo y la superficie o la tendencia del tensoactivo de migrar a la superficie. Cuanto más grande sea β , mayor es la actividad superficial del anfifilo.

La *ecuación de estado de Langmuir* se puede expresar en función de la cobertura superficial de la siguiente forma:

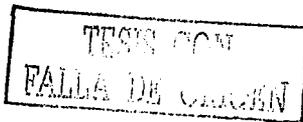
$$1 + \beta x_2 = \frac{1}{1 - \theta} \quad 3.40$$

sustituyendo la ecuación 3.40 en la ecuación 3.39 se obtiene:

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1 - \theta) \quad 3.41$$

Combinando las ecuaciones 3.19 y 3.33 se obtiene la diferencial de la presión superficial en términos de la cobertura:

$$d\pi = \Gamma_s \theta d\mu_2 \quad 3.42$$



De la ecuación 3.41, si se toma la derivada de la presión superficial respecto a la cobertura:

$$\frac{d\pi}{d\theta} = \Gamma_s RT \frac{1}{1-\theta} \quad 3.43$$

y combinando 3.42 con 3.43:

$$\Gamma_s RT \frac{d\theta}{1-\theta} = \Gamma_s \theta d\mu_s^s \quad 3.44$$

En la ecuación 3.44, μ_s^s es el potencial químico de la superficie y se denota así porque está en función de la cobertura. Separando variables se obtiene:

$$d\mu^s = RT \frac{d\theta}{\theta(1-\theta)} \quad 3.45$$

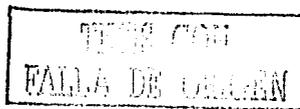
Descomponiendo 3.45 por fracciones parciales:

$$\int_{\mu^{s_1}}^{\mu^s} d\mu^s = RT \int_{\theta=\frac{1}{2}}^{\theta} \left[\frac{d\theta}{\theta} + \frac{d\theta}{1-\theta} \right] \quad 3.46$$

$$\mu^s = \mu^{s_1} + RT \ln \left[\frac{\theta}{1-\theta} \right] \quad 3.47$$

Se obtiene la ecuación 3.47 que es el potencial químico de superficie para la isoterma de Langmuir, cuyo estado de referencia es: $\theta = \frac{1}{2}$, es decir, cuando la superficie alcanza el 50% de cobertura se cumple que: $\mu^s = \mu^{s_1}$.

La isoterma de adsorción de Langmuir (ecuación 3.36) puede expresarse de la siguiente forma:



$$\frac{\theta}{1-\theta} = \beta x_2 \quad 3.48$$

El potencial químico en el bulito se obtiene mediante sustitución de la ecuación 3.48 en 3.47:

$$\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln [\beta x_2] \quad 3.49$$

En el modelo de Langmuir los estados de referencia están dados e implícitos en la propia ecuación de estado y a partir de ella se puede construir el potencial químico de superficie y de bulito.

La diferencia entre la ecuación 3.21 y 3.49 radica en el estado de referencia, en el primer caso el estado de referencia que se sigue es el de la convención antisimétrica ($\gamma_2 \rightarrow 1$ cuando $x_2 \rightarrow 0$), mientras que en el segundo caso el estado de referencia es: $x_2 = \beta^{-1}$ para el bulito y $\theta = 0.5$ para la superficie.

La constante β de la ecuación 3.49 es similar al coeficiente de actividad a dilución infinita del tensoactivo en disolución: γ_2^∞ . Para establecer la relación entre estos estados de referencia se recurrirá a la ecuación 3.36, que se puede expresar de la siguiente forma:

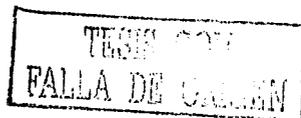
$$\frac{\beta x_2}{\theta} = 1 + \beta x_2 \quad 3.50$$

y sustituyendo 3.50 en 3.39 y tomando el límite cuando $x \rightarrow x_{cmc}$ se obtiene:

$$\pi_s = \Gamma_s RT \ln [\beta x_{cmc}] \quad 3.51$$

Despejando el $\ln \beta$:

$$\ln \beta = \frac{\pi_s}{\Gamma_s RT} - \ln x_{cmc} \quad 3.52$$



La ecuación 3.52 relaciona el logaritmo de la CMC con el logaritmo del efecto hidrofóbico; esta relación está dada por una constante que depende de los parámetros superficiales del sistema. Si se sitúa al sistema justo en la concentración micelar crítica, la superficie se habrá saturado por completo $\theta \rightarrow 1$, mientras que en el bulto el sistema es altamente diluido ($10^{-5} < x_{cmc} < 10^{-8}$). Bajo este razonamiento, si se efectúa un balance entre el bulto y la superficie, éste debe cumplir que $\mu_{cmc}^b = \mu_{cmc}^s$, entonces:

$$\mu^{ob} + RT \ln[\gamma_{cmc} x_{cmc}] = \mu^{ns} + RT \ln[\gamma^s x^s] \quad 3.53$$

donde x_{cmc} y x^s son la fracción mol del tensoactivo en el bulto y en la superficie, evaluados en la CMC, respectivamente; γ_{cmc} y γ^s son los coeficientes de actividad en el bulto y en la superficie, evaluados en la CMC, respectivamente. Por la convención simétrica, $\gamma^s \rightarrow 1$ cuando $x^s \rightarrow 1$, la ecuación 3.53 se reduce a:

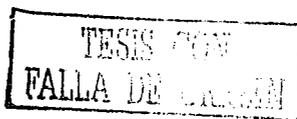
$$\gamma_{cmc} = \frac{1}{x_{cmc}} \quad 3.54$$

Sustituyendo 3.54 en 3.52 se obtiene:

$$\ln \beta = \frac{\pi_s}{\Gamma_s RT} + \ln \gamma_{cmc} \quad 3.55$$

Concentraciones de tensoactivo menores o igual a la concentración micelar crítica representan un sistema a régimen diluido, por lo que el coeficiente de actividad evaluado antes de la CMC es prácticamente igual al coeficiente de actividad evaluado en la concentración micelar crítica ($\gamma_2^o \approx \gamma_{cmc}$), mediante este argumento la ecuación 3.55 puede expresarse de la siguiente forma:

$$\ln \beta = \frac{\pi_s}{\Gamma_s RT} + \ln \gamma_2^o \quad 3.56$$



La ecuación 3.56 representa la relación que guarda el efecto hidrofóbico, β , que se obtiene directamente de los datos experimentales y el coeficiente de actividad a dilución infinita; si se conoce β , π_s y $\Gamma_s RT$ para un sistema dado, mediante la ecuación 3.56 es posible calcular el coeficiente de actividad para un sistema binario agua-tensoactivo.

3.6 Energía Estándar de Adsorción

A dilución infinita, la energía necesaria para que una molécula de tensioactivo se adsorba en una superficie a temperatura constante es la energía libre estándar de adsorción y es el resultado de la igualdad de potenciales químicos bulto-superficie:

$$\mu^b = \mu^s \quad 3.57$$

$$\mu^{ob} + RT \ln x_2 = \mu^{os} + RT \ln \pi \quad 3.58$$

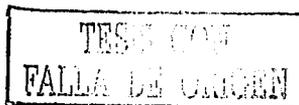
$$-\Delta G_{ads}^o = -(\mu^{ob} - \mu^{os}) = RT \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad 3.59$$

Donde μ^{ob} es el potencial químico de referencia para bulto (cuando $x_2 \rightarrow 1$) y μ^{os} es el potencial químico de referencia para la superficie ($\pi^o = 1 \text{ mN/m}$).

De la ecuación bidimensional ideal para superficies:

$$\pi = \Gamma_s RT \theta \quad 3.60$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{x_2} \right) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \Gamma_s RT \left(\frac{\beta}{1 + \beta x_2} \right) = \Gamma_s RT \beta \quad 3.61$$



y sustituyendo en 3.59 se tiene:

$$-\Delta G_{ads}^0 = RT \ln(\Gamma_s RT \beta) \quad 3.62$$

que corresponde a la forma de Langmuir para ΔG_{ads}^0 . La energía estándar de adsorción depende directamente de la pendiente máxima $\Gamma_s RT$ y de la constante hidrofóbica, β . Cuanto más hidrofóbico sea un tensoactivo, mayor será la actividad superficial y por consiguiente, β .

3.7 Energía Estándar de Micelización

En la región de saturación la energía necesaria para formar un agregado micelar corresponde a la energía libre de micelización, ΔG_{mic}^0 .

$$-\Delta G_{mic}^0 = RT \ln x_{cmc} \quad 3.63$$

La ecuación 3.63 indica que si un tensoactivo es más hidrofóbico la CMC se alcanzará a menores concentraciones y por lo tanto la energía estándar de micelización será mayor.

3.8 Relación energía estándar de adsorción y energía estándar de micelización

La energía estándar de adsorción y la energía estándar de micelización son parámetros fundamentales en la descripción termodinámica de un anfifilo. Estos parámetros traducen en términos energéticos el valor del efecto hidrofóbico y la capacidad de agregación micelar, lo cual permite comparar y establecer relaciones de estados correspondientes entre distintos materiales. Estos valores se encuentran vinculados y son el resultado del mismo tratamiento sobre dos condiciones de frontera diferentes. La región a dilución infinita y la zona de saturación²⁹. De la ecuación 3.36 y 3.39 se tiene:

$$\pi = \Gamma_s RT (\ln \beta x_2 - \ln \theta) \quad 3.64$$

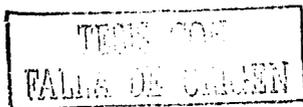
de la ecuación 3.51 se obtiene la descripción de la constante β en términos de condiciones a saturación y en función de la energía estándar de micelización.

$$RT \ln \beta = \frac{\pi_s}{\Gamma_s} - \Delta G_{mic}^o \quad 3.66$$

Sustituyendo la ecuación 3.66 en 3.62 se obtiene:

$$-\Delta G_{ads}^o = RT \ln [\Gamma_s RT] + \frac{\pi_s}{\Gamma_s} - \Delta G_{mic}^o \quad 3.67$$

La ecuación 3.67 representa la relación que guardan ambas energías bulto-superficie e indica que ΔG_{ads}^o y ΔG_{mic}^o no se encuentran aisladas y se entrelazan con parámetros que se obtienen directamente del experimento.



3.9 Ecuación de estado Langmuir-BET para interfases líquido-líquido

Como una extensión al modelo de Langmuir, Gracia-Fadrique, J. (26) propone una isoterma capaz de representar la adsorción sobre una superficie en forma de monocapa; a diferencia de la isoterma de Langmuir, la isoterma *Langmuir-BET* cumple que $0 < \theta \leq 1$.

$$\theta = \frac{\beta x_2}{(1-x_2)(1-x_2 + \beta x_2)} = 1 \quad 3.68$$

Igualando la isoterma de adsorción de Gibbs con la isoterma de *Langmuir-BET*:

$$\frac{x_2}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx_2} \right) = \frac{\beta x_2}{(1-x_2)(1-x_2 + \beta x_2)} \quad 3.69$$

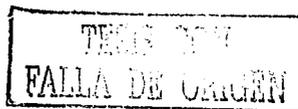
Se obtiene por integración la ecuación de estado correspondiente.

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^{x_2} \frac{\beta dx_2}{(1-x_2)(1-x_2 + \beta x_2)} \quad 3.70$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \frac{\beta x_2}{1-x_2} \right] \quad 3.71$$

Que es la ecuación de estado de *Langmuir-BET*. Los parámetros $\Gamma_s RT$ y β se obtienen directamente de los datos experimentales. De la ecuación 3.68 para $0 \leq x_2 \leq x_{cmc}$ la constante β puede obtenerse de forma directa evaluando $\theta = 1$:

$$\beta = \left(\frac{1-x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \quad 3.72$$



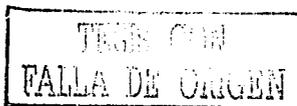
Capítulo IV

Generalidades y caracterización de los polímeros

4.1 Generalidades de los polímeros

Se llama *polímero* (del griego *poli*: muchos y *mero*: unidad) a la macromolécula compuesta de n unidades repetitivas unidas por enlaces covalentes, que pueden experimentar deformaciones grandes y reversibles. Estas macromoléculas forman cadenas hasta de 10,000 unidades repetitivas y pueden alcanzar pesos moleculares de millones de g/gmol. Las unidades pueden acoplarse de diversas maneras dando lugar a distintos tipos de macromoléculas con estructura en cadena. La más simple es la estructura *lineal*, donde las unidades se conectan unas con otras en una secuencia lineal formando una larga cadena. Otra posibilidad es el *polímero ramificado*. Las ramificaciones pueden ser largas o cortas. Cuando las ramas de distintos polímeros se interconectan, se forman estructuras entrecruzadas (redes tridimensionales). Los dendrímeros son polímeros muy ramificados (tipo árbol).

Por su estructura los polímeros se clasifican en: lineales, ramificados, entrecruzados, en peine, en escalera y en estrella. Las diversas estructuras originan distintas propiedades físicas, mecánicas y fisicoquímicas. La síntesis se efectúa dependiendo del uso y aplicación que se requiera. Los homopolímeros contienen un solo tipo de unidad repetitiva, mientras que los copolímeros contienen dos o más tipos de unidades repetitivas en la cadena.



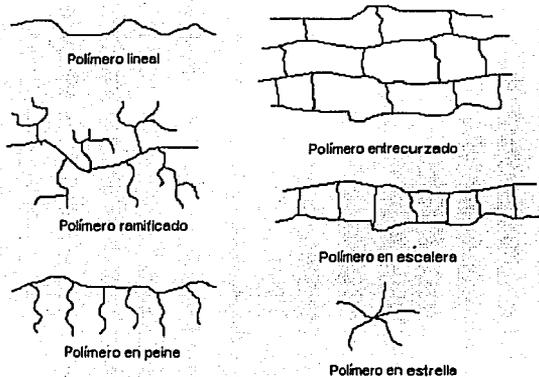
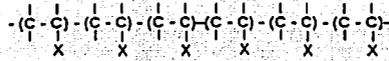
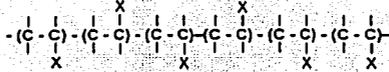


Figura 4.1. Estructuras típicas de polímeros

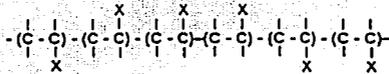
Por su tacticidad los polímeros se clasifican en: isotácticos, sindiotácticos y atácticos. La tacticidad es un tipo de isomerismo o configuración y es una propiedad que define el grado de cristalinidad en un polímero. En un polímero amorfo las cadenas presentan una conformación al azar y por lo general son materiales atácticos, mientras que en los polímeros que presentan alto grado de cristalinidad las cadenas se ordenan y se empaquetan, de tal forma que producen difracción de luz.



Polímero isotáctico



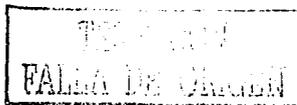
Polímero sindiotáctico



Polímero atáctico

Figura 4.2. Representación esquemática de la tacticidad en las cadenas poliméricas.

La estructura y tacticidad de un polímero son variables que afectan directamente a las propiedades finales del material: cristalinidad, resistencia a la tensión, compresión, dureza, propiedades térmicas, adhesión e intemperismo, entre otras. Los intervalos de variación de las propiedades físicas, fisicoquímicas y reológicas de los polímeros, dependen del orden y naturaleza de las unidades repetitivas, de los tipos de enlaces intramoleculares y de las fuerzas intermoleculares. Debido al tamaño de las moléculas poliméricas, las fuerzas intermoleculares (generalmente fuerzas de dispersión y puentes de hidrógeno) juegan un papel importante en las propiedades respecto a las moléculas orgánicas de bajo peso molecular. Algunas de estas propiedades son exclusivas de los polímeros (por ejemplo, la elasticidad del caucho) y son consecuencia directa del tamaño, forma y estructura de la cadena. Algunos polímeros muestran muy poca tendencia a cristalizar o a alinear sus cadenas de una forma ordenada. Los polímeros solo cristalizan si sus cadenas presentan una estructura regular e incluso en estas condiciones cristalizan de forma limitada. El resto del material se localiza de forma amorfa. Para aquellos que cristalizan el grado de cristalinidad varía entre un 30 y un 95% y estos valores dependerán de las condiciones de cristalización y de la irregularidad



estructural. Los polímeros cristalinos no funden a una temperatura determinada, sino en un intervalo que dependerá del peso molecular, sin embargo, la literatura suele dar un valor preciso de T_m , que se refiere a la temperatura más alta del intervalo de fusión. La fusión es una transición de primer orden y se produce con un incremento en el volumen, la entropía y la entalpía. A temperaturas por debajo del intervalo de fusión, los polímeros semicristalinos son materiales duros y tenaces. Debido a la irregularidad estructural muchos de estos materiales permanecen completamente amorfos después de un enfriamiento. Cuando se enfría el fundido de un polímero no cristalizabile, la movilidad de las cadenas disminuye; por debajo del punto de fusión y a medida que disminuye la temperatura, las cadenas se hacen menos móviles hasta alcanzar la transición vítrea; la temperatura a la que se produce esta transición aparentemente de segundo orden es la *temperatura de transición vítrea* (del inglés, *Glass Transition Temperature, T_g*). En la T_g ocurre un cambio en la capacidad calorífica del material. La entalpía no sufre un cambio abrupto y se considera que el $\Delta H = 0$.

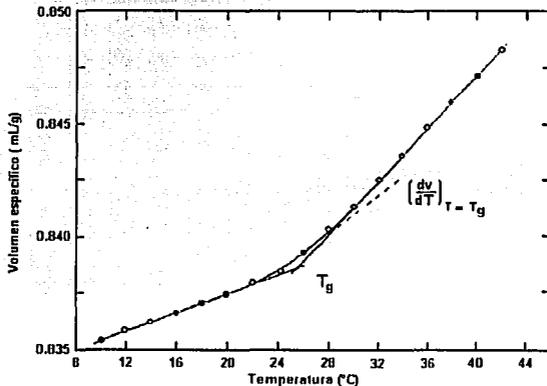
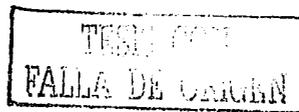


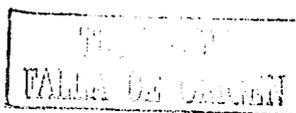
Figura 4.3. Representación esquemática de la variación del volumen específico de los polímeros con la temperatura.



La figura 4.3 muestra esquemáticamente la variación del volumen específico de un polímero con la temperatura. La región del fundido se encuentra a temperaturas superiores a T_m , para polímeros semicristalinos, o superiores a T_g , para polímeros amorfos. A temperaturas por debajo de T_g los polímeros amorfos son materiales duros y tenaces, resistentes a deformaciones y no necesariamente frágiles. A temperaturas por encima de T_g las cadenas poliméricas se encuentran en un estado viscoelástico; en estas condiciones presentan deformaciones viscoelásticas y mayor flexibilidad. Cuando se cruza la región de transición vítrea ocurren cambios importantes en las propiedades mecánicas. La transición vítrea tiene lugar en las regiones amorfas de los polímeros semicristalinos siempre a temperaturas menores respecto a la temperatura de fusión ($T_g < T_m$). Aunque esta propiedad depende del grado de cristalinidad. Los cambios que sufren los polímeros al ser calentados se pueden evaluar mediante análisis térmico y determinar los parámetros físicos que caracterizan al material.

4.2 Momentos de la distribución de pesos moleculares

Los polímeros están constituidos por la unión química de n unidades repetitivas para formar una larga cadena. Se denominan polímeros sintéticos a los obtenidos en el laboratorio y biopolímeros (o biomacromoléculas) a los que se producen biológicamente por la naturaleza. En contraste con lo que ocurre en la naturaleza, la formación de polímeros sintéticos por radicales libres está regida al azar; como resultado, las cadenas que se obtienen son de longitud variable y por lo tanto estos materiales están constituidos por una mezcla de cadenas homólogas de distinto peso molecular, es decir, presentan una distribución de pesos moleculares, son polidispersos y no se pueden caracterizar con un solo



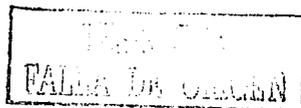
valor de peso molecular. Este promedio estadístico puede ser representado por diversas formas: el promedio en número es la suma de todos los pesos moleculares de las cadenas presentes en una muestra, dividida por el número total de cadenas. Cada molécula contribuye a la media con la misma magnitud. Si N_i es el número de moléculas con peso molecular M_i , el número total de moléculas es $\sum N_i$, el peso total de la muestra es $\sum N_i M_i$, y el peso molecular numeral promedio es:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad 4.1$$

Otra forma de expresar el peso molecular promedio es como un promedio en peso, donde cada cadena contribuye en base a la relación entre su peso particular y el peso total:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad 4.2$$

\bar{M}_w es más sensible a las especies de alto peso molecular. Por consiguiente en un polímero disperso, \bar{M}_w es siempre mayor que \bar{M}_n y por lo tanto el cociente de ambos es siempre mayor que la unidad y se denomina *índice de polidispersidad*, D . Este parámetro se utiliza como una medida del ancho de la curva de distribución de pesos moleculares, porque cuanto más ancha es la distribución mayor es la diferencia entre los promedios. Un polímero perfectamente monodisperso presenta un índice de polidispersidad igual a uno. Dos muestras del mismo polímero, ambas con el mismo peso molecular promedio en peso, pueden presentar diversas propiedades fisicoquímicas si difieren en su distribución de pesos moleculares. Existen otros promedios que caracterizan a un polímero, entre ellos se encuentran: peso molecular promedio viscosimétrico, \bar{M}_v , peso



molecular promedio z , \bar{M}_z , y peso molecular promedio $z+1$, \bar{M}_{z+1} . La forma general de expresar los diversos momentos de la distribución de pesos moleculares es mediante la siguiente expresión:

$$\bar{M}_{pq} = \frac{\left[\frac{\sum N_i M_i^p}{\sum N_i M_i^q} \right]^{\left(\frac{1}{p-q} \right)}}{4.3}$$

Donde p y q son exponentes que definen cada momento. En la siguiente tabla se resumen los valores y el correspondiente peso molecular:

\bar{M}_{pq}	p	q
\bar{M}_n	1	0
\bar{M}_w	2	1
\bar{M}_v	$1 + \alpha$	1
\bar{M}_z	3	2
\bar{M}_{z+1}	4	3

Tabla 4.1 Momentos de la distribución de pesos moleculares.

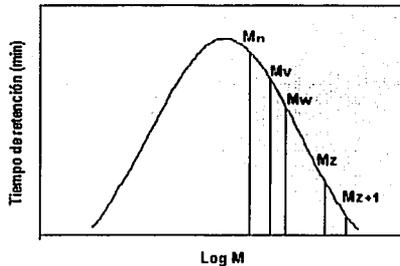
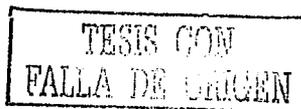


Figura 4.4. Distribución de pesos moleculares y los diversos momentos de la distribución.

Los momentos de la distribución se pueden determinar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

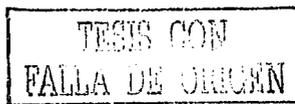


4.3 Cromatografía de permeación en gel de alta resolución (SEC) ⁴⁷

La cromatografía de exclusión de tamaños (del inglés Size Exclusion Chromatography, SEC), también llamada cromatografía de permeación en gel, ha sido una de las técnicas más importantes en la determinación de la distribución de pesos moleculares y la polidispersidad de un polímero. Esta técnica se basa en la separación de moléculas mediante el tamaño efectivo en disolución, la separación se efectúa con una columna empacada con poros de un tamaño promedio en particular. Cada molécula polimérica presentará en disolución un volumen hidrodinámico distinto, por lo que las cadenas poliméricas de bajo peso molecular entrarán a los poros de la columna (permeación), mientras que los altos pesos moleculares que no ingresen serán excluidos. Las moléculas grandes se moverán rápidamente a través de la columna hasta aparecer primero en el cromatograma. Las cadenas que son muy pequeñas permearán en la columna porosa, se moverán más lentamente y aparecerán en el cromatograma hasta el final. Algunas de las características que presenta esta técnica son: *bandas delgadas que promueven la fácil detección*; los volúmenes de retención de todos los solutos que salen de la columna son pequeños; *tiempos de separación cortos* sin gradientes de elusión es otra ventaja de SEC; todos los componentes son eluidos rápidamente y sin problema; *tiempos de separación predecibles* es otra característica de SEC porque al inicio y al final de cada cromatograma los tiempos de separación se conocen y son constantes para condiciones particulares de operación. Todos los componentes eluyen en un volumen de retención entre la exclusión y la permeación, de esta forma es posible inyectar una serie de muestras diferentes en un tiempo determinado sin traslapar un cromatograma con otro, permitiendo el uso de la inyección automática; *elusión predecible*, de acuerdo al tamaño molecular, SEC ofrece una ventaja en la identificación de componentes desconocidos, porque la retención está determinada estrictamente por el tamaño

molecular y de esta forma es posible predecir para un soluto su estructura; *Mínimo problema en el daño de la columna* es otra ventaja que esta técnica ofrece debido al no acumulamiento de materiales retenidos provenientes de impurezas del disolvente o de la muestra, aunque los microgeles que se forman en toda reacción pueden dañarla, por este motivo la muestra debe filtrarse antes de ser procesada. Algunas de las desventajas de esta técnica son: *solubilidad del polímero en un disolvente* es una de las limitantes de esta técnica porque se debe elegir el disolvente adecuado para hinchar adecuadamente al polímero y evitar que el disolvente dañe la columna; *capacidad límite de pico* es la más seria desventaja de SEC, sólo pocas bandas pueden ser separadas, debido a la relativa baja resolución o a la poca retención, por lo que este método es incapaz de separar mezclas complejas con tamaños similares; *inaplicabilidad a algunas muestras*, particularmente a aquellas en donde los componentes son de tamaño similar, por ejemplo, mezclas de isómeros.

En general, un cromatógrafo de líquidos cuenta con los siguientes accesorios: un sistema de bombeo de alta presión que succiona la fase móvil y la hace pasar a través de la columna empacada; un sistema de inyección de muestras, un detector y un integrador. Es necesario calibrar el equipo con un estándar de un material con peso molecular conocido, usualmente poliestireno. Una vez efectuada la calibración se selecciona el flujo de la fase móvil y la temperatura de operación de la columna, así como el número de muestras a inyectar y el tiempo de residencia. El polímero disuelto y filtrado se inyecta. Es importante seleccionar el disolvente apropiado que disuelva al polímero y sea compatible con el tipo de columna. El límite de detección de la columna dependerá del tipo y tamaño de poro; para la detección de bajos pesos moleculares es necesario una columna con un tamaño de poro pequeño. El equipo debe acoplarse a un sistema de detección que realiza de forma automática la integración. Las determinaciones de pesos moleculares mediante esta técnica son relativos al estándar en cuestión, por lo que no se considera un método absoluto.



4.4 Viscosimetría capilar

La resistencia de un sistema disperso a fluir es una de las propiedades más importantes en la caracterización de un fluido, sin embargo, es difícil poder predecir el comportamiento reológico de estos sistemas debido a la gran cantidad de variables que influyen: la viscosidad de la fase continua, η_0 , incluyendo aditivos; la fracción volumétrica de la fase dispersa ϕ ; la viscosidad de la fase dispersa η ; la naturaleza del(los) agente(s) emulsificante(s) y tensión interfacial agua-fase dispersa y la distribución de tamaños de partícula.

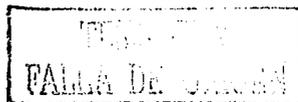
La ecuación clásica más simple que relaciona la viscosidad de una suspensión con la del líquido que suspende y la fracción volumétrica es la ecuación de *Einstein*:

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi \quad 4.4$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[\frac{1}{1-\phi} + \frac{3}{2} \frac{\phi}{(1-\phi)^2} \right] \quad 4.5$$

La ecuación 4.5 es la expresión general de 4.4; el cociente de η y η_0 se denomina la *viscosidad relativa*. La ecuación anterior está limitada a valores de ϕ menores al 2% por lo que no es funcional.

Varios autores han intentado modificar la ecuación de Einstein introduciendo potencias y nuevos parámetros, de tal forma que el intervalo de aplicación fuese mayor. En los intentos observaron que conforme se incrementa la fracción volumétrica, los sistemas dispersos sufren el fenómeno de inversión de fases. Este fenómeno coincide justamente con la disminución de la viscosidad debido a que el porcentaje de la fase dispersa se intercambia para formar la fase continua.



A la concentración ϕ que tiene lugar la inversión de fases se le denomina *fracción volumétrica de empaquetamiento*, ϕ_m .

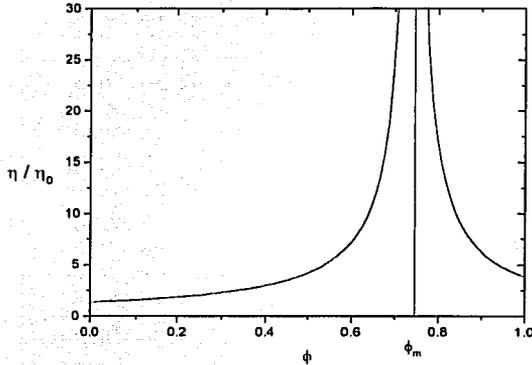
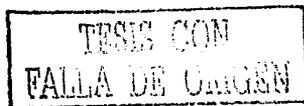


Figura 4.5. Viscosidad relativa en función de la fracción volumétrica para un sistema disperso. Se observa que cuando se alcanza la fracción volumétrica de empaquetamiento la viscosidad decae.

A dicha concentración las interacciones físicas y químicas involucradas en la dispersión adquieren mayor importancia, por lo que es necesario emplear ecuaciones que contemplen dichas interacciones en sus variables. Entre las ecuaciones existentes derivadas de la ecuación de *Einstein* se tienen:

4.5 Modelo Dougherty-Krieger (D-K):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right]^{[\eta] \phi_m} \quad 4.6$$



Que es una de las ecuaciones más conocidas en la reología de dispersiones porque contiene parámetros importantes como: la fracción volumétrica de empaquetamiento ϕ_m y la viscosidad intrínseca $[\eta]$. El límite cuando $\phi \rightarrow 0$ comulga con la región lineal:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [\eta]\phi \quad 4.7$$

4.6 Modelo de Mooney:

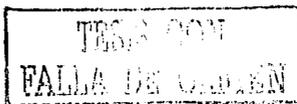
$$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp \frac{k}{\left[1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right]} \quad 4.8$$

4.7 Modelo de Huggins³⁰:

$$\eta_{reducida} = [\eta] + k_h [\eta]^2 c \quad 4.9$$

Donde k_h es la constante de Huggins; ésta constante representa una medida de la afinidad del disolvente con el polímero. En un buen disolvente el valor de k_h es alrededor de 0.3 y de 0.5 a 1 en disolventes teta. Es necesario tomar en consideración que estas generalizaciones no aplican con disoluciones extremadamente diluidas y con agregación de cadenas. En ambos casos los valores tienden a ser más altos. Para la mayoría de los polímeros la constante de Huggins es independiente del peso molecular, pero existe una dependencia para polímeros que se asocian en disolución.

Estos modelos describen las desviaciones al comportamiento ideal de la viscosidad en un medio disperso en función de la fracción volumétrica.



En disoluciones poliméricas la viscosidad intrínseca está relacionada con el peso molecular viscosimétrico del polímero, mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad 4.10$$

Donde K y α son constantes específicas para cada polímero; éstas constantes van a depender del tipo de disolvente y de la temperatura. K relaciona las interacciones que existen entre cadenas poliméricas y α involucra la conformación del ovillo en el espacio.

La determinación del peso molecular se efectúa mediante el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Huggins, expresada de la forma:

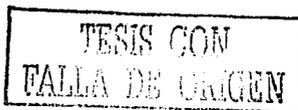
$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Ac + Bc^2 \quad 4.11$$

En donde η y η_0 son el tiempo en que tarda en fluir la disolución polimérica y el disolvente puro, respectivamente. A y B son constantes para cada polímero y c es la concentración de la disolución medida en gramos de polímero por mililitros de disolvente. La ecuación 4.11 expresa la viscosidad relativa en función de la concentración; si la concentración tiende a cero, la viscosidad es la del disolvente puro, por lo tanto el término unitario es necesario para que se cumpla esta condición. Reacomodando los términos de 4.11 se tiene:

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \frac{1}{c} = A + Bc \quad 4.12$$

Y por definición la viscosidad intrínseca es:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left\{ \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \frac{1}{c} \right\} = A \quad 4.13$$



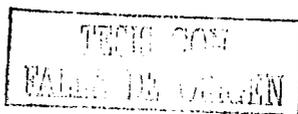
Al efectuarse el ajuste de los datos experimentales se debe considerar que en la ecuación 4.11 el eje de las ordenadas debe interceptar en uno. Del ajuste se obtienen las constantes A y B que corresponden a la viscosidad intrínseca y a la constante de Huggins, respectivamente. Este procedimiento disminuye considerablemente el error experimental; la ecuación 4.13 relaciona el inverso de la concentración, una variación en la concentración incrementará el error experimental y por consecuencia que la evaluación de la viscosidad intrínseca sea imprecisa. Comparando las ecuaciones 4.9 y 4.11 es posible obtener la constante de Huggins:

$$k_h = \frac{B}{[\eta]^2} \quad 4.14$$

4.8 Análisis térmico diferencial

El análisis térmico diferencial es una técnica en donde la temperatura de una muestra, comparada con la de un material térmicamente inerte, se registra a medida que se calientan o enfrían a rapidez constante. La calorimetría diferencial de barrido (*del inglés Diferencial Scanning Calorimeter, DSC*) es una técnica de análisis térmico diferencial para la caracterización de materiales poliméricos. Mediante esta técnica se determina la energía entre una sustancia y un material de referencia sometidas a un programa de temperatura controlada. El DSC mide todos los eventos entálpicos, reacciones químicas y transiciones físicas. Las pérdidas o ganancias de materia durante la reacción o transición, cambia la capacidad calorífica y produce errores. El análisis es cuantitativo.

En la figura 7.8 se muestra un esquema de un equipo de DSC. Consiste en una balanza donde se colocan la muestra y el material de referencia, dentro de un calorímetro; se programa la temperatura en el intervalo deseado. El equipo mide



la diferencia de energía que existe por el calentamiento y enfriamiento controlados entre el polímero y la muestra de referencia.

Con los resultados obtenidos se traza una curva de entalpía contra temperatura donde se observan los eventos térmicos principales. Si ocurre un evento endotérmico ($\Delta H > 0$) como una fusión, aparece un pico con un mínimo, si ocurre un evento exotérmico ($\Delta H < 0$) como la cristalización o una oxidación, ocurre un pico con un máximo. En transiciones aparentemente de segundo orden como la T_g aparece una discontinuidad en la línea base del termograma. Los materiales volátiles presentes en la muestra provocan una variación en la línea base hacia la dirección endotérmica, debido a que la capacidad calorífica disminuye al ocurrir una disminución en la masa de la muestra; por eso es importante que las muestras estén perfectamente secas y no presenten disolventes volátiles que puedan inferir en las curvas. Una curva típica de un polímero orgánico se muestra en la siguiente figura.

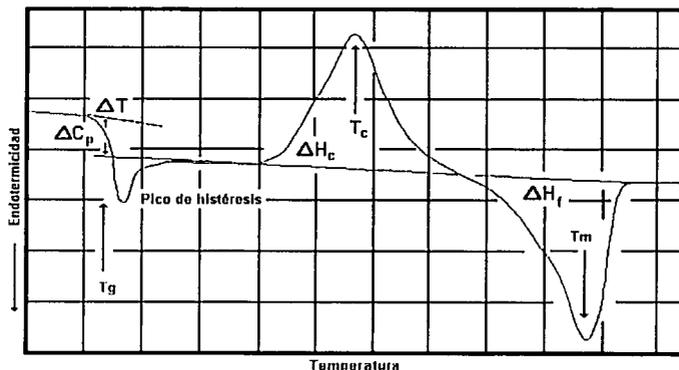


Figura 4.6. Eventos térmicos observados por DSC.

Las curvas obtenidas en el DSC dependen de la historia térmica de la muestra, por lo tanto, deben ser tratadas de igual forma para poder obtener resultados reproducibles. Para obtener mejores valores de T_g , el aparato se debe calibrar con sustancias de puntos de fusión conocidos; el indio es una buena opción. La determinación de T_g por este método requiere de muestras pequeñas y es rápido, debido a que se efectúa en pocas horas dependiendo del rango de temperatura y el número de muestras.

El estudio vítreo es una característica de cada polímero. Aquellos materiales flexibles, con menos grupos voluminosos o con heteroátomos en sus cadenas, podrán girar o permanecer flexibles a temperaturas menores que otros que no tengan estas propiedades. El poliacrilato de etilo, por ejemplo, presenta una temperatura de transición vítrea de -22°C , en cambio, polímeros con grupos grandes o grupos muy polares son vítreos a temperatura ambiente y para reblandecerlos se requiere altas temperaturas, como es el caso del poliestireno ($T_g = 100^\circ\text{C}$). La transición vítrea de polímeros relativamente grandes no depende del peso molecular, sin embargo, cuando la cadena polimérica es corta, se puede apreciar que la T_g disminuye considerablemente, debido a que los extremos de cadena se pueden mover libremente respecto a cualquier otro segmento. La T_g de un homopolímero se puede modificar, introduciendo otro monómero a la cadena polimérica, es decir, efectuando una reacción de copolimerización. Mediante la copolimerización de dos más monómeros es posible variar las propiedades finales del material y de esta forma se pueden obtener polímeros "a la medida". En los polímeros al azar y mezclas de polímeros compatibles, existe una sola T_g . Este valor se encontrará entre las T_g 's de los homopolímeros correspondientes. En los polímeros en bloque o mezclas de polímeros no compatibles, se pueden apreciar las T_g 's de los homopolímeros; este mecanismo permite estimar la compatibilidad de mezclas poliméricas o la formación de bloques o polímeros al azar.

4.9 Dispersión de luz a ángulo fijo

El principal método en la determinación del peso molecular promedio en peso es mediante dispersión de luz, así mismo, la dispersión de neutrones a ángulo pequeño y la dispersión de rayos X.

Se dice que un objeto refleja la luz cuando es de mayor tamaño que la longitud de onda que se emite. La luz será dispersada cuando el objeto se asemeje en tamaño a la longitud de onda del haz incidente. Un ejemplo de esto es el color azul del cielo; la luz que cruza la atmósfera se dispersa por la acción de microesferas de 50 micras de diámetro. El fenómeno de dispersión de luz es causado por las fluctuaciones en el índice de refracción del medio. La ecuación básica usada en dispersión de luz en disoluciones de polímeros fue desarrollada por Debye y Zimm; ellos remplazaron las fluctuaciones en el índice de refracción del mismo disolvente por los cambios causados en las moléculas de polímero; los resultados finales relacionan la intensidad de dispersión observada con la presión osmótica Π .

$$\frac{H_c}{R(\theta)} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c} \right)_T \quad 4.15$$

Donde $R(\theta)$ es la razón de Rayleigh y es igual a:

$$R(\theta) = \frac{I_\theta w^2}{I_0 V_s} \quad 4.16$$

Donde I_θ representa la intensidad de luz observada a un ángulo θ dispersada de un volumen V_s . Si la distancia de la fuente es w y la intensidad de la luz incidente es I_0 , la constante óptica H está dada por:

$$H = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N_A \lambda^4} \quad 4.17$$

Donde n_0 representa el índice de refracción a una longitud de onda λ y N_A es el número de Avogadro. La derivada debe ser determinada para cada par polímero-disolvente. Entonces H es una constante para un polímero y un disolvente en particular.

Capítulo V

Polimerización en emulsión

5.1 Polimerización por radicales libres^{9, 10, 43}

Según el tipo de mecanismo que gobierna, los procesos de polimerización se pueden clasificar en: polimerización por pasos o policondensación, polimerización por coordinación y polimerización por reacción en cadena o poli adición. El primer mecanismo se caracteriza por la polimerización de monómeros poli funcionales, e implica en la mayoría de los casos la eliminación de moléculas pequeñas como subproductos; el segundo mecanismo se caracteriza por la polimerización de monómeros mediante metales de coordinación del tipo Ziegler-Natta y/o metalacenos, el tercer mecanismo implica la polimerización de monómeros con enlaces insaturados, que al abrirse, forman cadenas que unen los átomos de los monómeros precursores (polimerización vinílica).

La polimerización por radicales libres (polimerización en cadena) se inicia con la formación de una especie activa R^* , la cual se produce a partir de un iniciador / capaz de generar un radical libre, un catión o un anión. Generalmente en la polimerización en emulsión la especie activa es un radical libre R^* . El radical libre se adiciona al monómero M , rompiendo el enlace π del grupo vinilo, formando un centro reactivo, M^* , que a su vez se propaga al irse adicionando a nuevas moléculas de monómero (figura 5.1.).

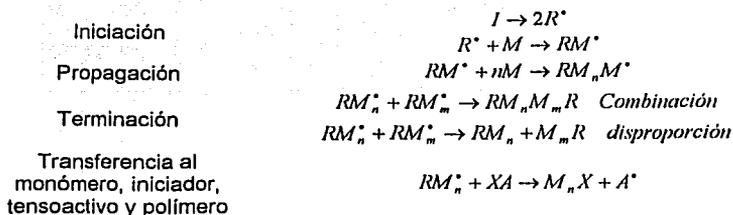


Figura 5.1. Mecanismo de polimerización por radicales libres.

La terminación ocurre de dos formas: cuando dos cadenas de polímero se unen para formar una cadena más larga (terminación por combinación) y cuando dos cadenas poliméricas terminan para formar dos cadenas aisladas, una de ellas saturada y la otra insaturada (terminación por disproporción).

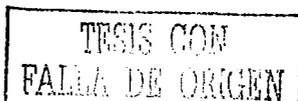
La polimerización por radicales libres se puede llevar a cabo por diferentes técnicas: suspensión, masa, solución y emulsión. La polimerización en emulsión se utilizó por primera vez en la segunda guerra mundial para producir caucho sintético. Desde entonces este proceso ha tenido un avance importante, desde la producción del caucho sintético, hasta la polimerización de acetato de vinilo, cloropreno y copolimerizaciones de butadieno con estireno y acrilonitrilo, acrilatos y metacrilatos, entre otros. Los productos obtenidos mediante esta técnica se han dirigido a satisfacer las necesidades del mercado de polímeros de ingeniería, espumas, pinturas, recubrimientos, adhesivos, aditivos para recubrimientos, selladores, entre otros.

5.2 Agentes que intervienen en el proceso de polimerización en emulsión ³⁷

En este proceso intervienen básicamente el disolvente (agua), el monómero o mezcla de monómeros, el(los) agente(s) emulsificante(s), el iniciador (soluble en la fase acuosa) y en ocasiones algunos ingredientes como son: agentes de transferencia de cadena, coloides protectores y amortiguadores de pH. El monómero o mezcla de monómeros se dispersa en una fase continua acuosa, estabilizados por un emulsificante o mezcla de emulsificantes en forma de agregados micelares, que después de reaccionar forma un producto llamado *látex* (dispersión coloidal de un líquido altamente viscoso en medio acuoso). El tipo de monómero(s), iniciador, emulsificante(s) o coloide protector, la forma y condiciones de operación afectan determinadamente la rapidez de reacción y las características finales del polímero. Una vez terminada la polimerización se puede adicionar al látex aditivos de proceso para un uso específico como son: antioxidantes, absorbedores de luz ultravioleta, retardadores a la flama, funguicidas, modificadores reológicos, entre otros.

Fase continua

El material que se requiere en mayor cantidad constituye la fase continua. La mayoría de las veces la fase continua está formada por agua. En términos generales, la fase continua debe ser inerte e inmiscible con los monómeros, manteniendo una baja viscosidad del sistema y como agente de transferencia de calor. Es el medio de transferencia del monómero, que viaja desde las gotas hasta la partícula mediante un mecanismo difusivo; en la fase continua, el iniciador



se descompone generando sitios activos que forman oligómeros y en el bulto ocurre el intercambio dinámico entre las diversas interfases del sistema.

En la síntesis por emulsión estabilizada por aniones, los cationes multivalentes (calcio, magnesio, sulfatos, etc.) presentes en el agua pueden influir en la nucleación de las partículas y en la estabilidad del látex. El oxígeno disuelto en el agua también es indeseable, porque al ser un aceptor de radicales libres, retarda e incluso puede inhibir completamente la polimerización.

Fase dispersa

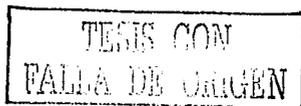
La fase dispersa está constituida por el material que se encuentra en menor proporción respecto a la fase continua y por lo general, es insoluble en ella. La dispersión en gotas mediante agitación y la estabilidad por el emulsificante(s) es necesaria para evitar la separación de fases. En sistemas dispersos (emulsiones, suspensiones, agregados micelares y polímeros en solución) a medida que se aumenta la concentración de la fase dispersa la viscosidad del sistema se incrementa. En la polimerización en emulsión la fase dispersa está constituida por el monómero. El monómero puede ser insoluble o parcialmente soluble en la fase acuosa y esta solubilidad es un factor determinante en el proceso de polimerización.

Emulsificante

El emulsificante provee las condiciones necesarias para la nucleación y estabilidad coloidal a las partículas en crecimiento; la estabilidad que proporciona el emulsificante es el resultado de la adsorción en la interfase polímero-agua. Las funciones primordiales de estos materiales anfífilos son: estabilizar las gotas de monómero dispersas en el medio acuoso, solubilizar al monómero (dentro de la micela) y, finalmente, estabilizar a las partículas de látex que se forman y crecen durante la polimerización. Los emulsificantes determinan el tamaño y distribución de tamaños de partículas del látex. En la mayoría de las polimerizaciones en emulsión, la concentración de tensoactivo se encuentra varias veces por arriba de la CMC, asegurando la existencia de suficientes agregados micelares donde se llevará a cabo la polimerización y al mismo tiempo, suficientes unidades monoméricas de tensoactivo que aseguren la estabilidad de las partículas en crecimiento. En general, a mayor cantidad de tensoactivo, mayor será el número de micelas y al alcanzar la concentración micelar crítica el número permanece constante; la cantidad de anfífilo, generalmente, se usa en un rango de 1-6% en peso respecto al monómero.

Iniciadores

Para que la reacción de polimerización se efectúe es necesario un agente iniciador. Un iniciador es la sustancia generadora de radicales libres, los cuales se producen por descomposición térmica, por radiación UV o por reacción redox. El iniciador es el agente que provee la energía de activación necesaria para que se lleve a cabo la reacción. Por lo general, en la polimerización en emulsión el iniciador se descompone en la fase acuosa, porque se requiere que las partículas



poliméricas se formen en las micelas y no en las gotas de monómero; esto distingue la polimerización en emulsión de la polimerización en solución.

Los iniciadores térmicos solubles en agua frecuentemente usados son los que contienen grupos *peróxido* (-O - O-) o el grupo *azo* (-N = N-), como son los persulfatos, peróxidos y azo compuestos. La temperatura de descomposición para el caso de los iniciadores tipo peróxido, de sales de sodio, potasio y amonio es de 50 a 90°C.

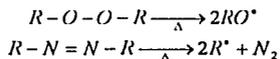


Figura 5.2. Descomposición térmica del iniciador para formar radicales libres

5.3 Descripción fenomenológica de la polimerización en emulsión ^{25, 28, 37, 44}

Después de alcanzar la concentración micelar crítica el emulsificante disminuye la tensión superficial hasta un valor límite, formando agregados tipo micelas; las cadenas hidrofóbicas del anfifilo se dirigen hacia el interior de la micela conteniendo al monómero, que su vez se encuentra formando gotas en la fase acuosa estabilizadas por el tensoactivo. Las gotas de monómero son próximas a una micra, mientras que las micelas en promedio son de 10 nm.

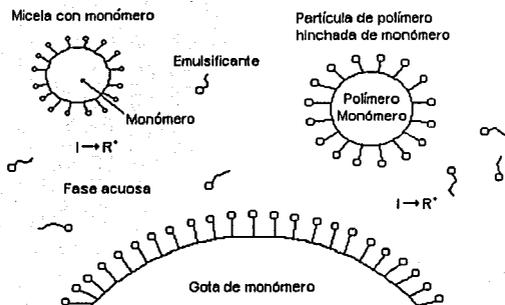


Figura 5.3. Esquema representativo de la polimerización en emulsión

En el sistema ideal, se supone que la descomposición del iniciador para formar los centros activos (radicales libres) tiene lugar en la fase acuosa, su concentración permanece constante a lo largo de toda la polimerización y que en muy poco tiempo estos radicales se encontrarán con micelas hinchadas de monómero en donde se iniciará la polimerización. Smith e Ewards²⁸ proponen tres intervalos que prevalecen en la polimerización en emulsión, siendo esta teoría válida sólo para monómeros poco solubles en agua como es el caso del estireno.

a) *Intervalo I*

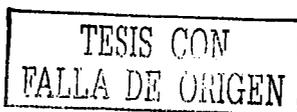
Después de generarse el centro activo, la polimerización comienza. Durante el intervalo I se promueve la nucleación de las micelas hinchadas de monómero. El número de partículas se incrementa en función del tiempo. De acuerdo con la teoría de Smith Ewards²⁸, la polimerización en emulsión de monómeros poco solubles en agua, como es el caso del estireno, promueve la nucleación micelar y la rapidez de polimerización es proporcional al número de

partículas presentes, determinadas por el tipo y cantidad de emulsificante. En monómeros solubles en agua como es el caso del acetato de vinilo, existe una competencia entre nucleación micelar y nucleación homogénea y este fenómeno dependerá de la forma de operación, condiciones de operación y tipo o tipos de emulsificantes empleados.

En la nucleación micelar los radicales libres generados en la fase acuosa reaccionan con el monómero soluble en el agua para formar oligómeros, que emigran por difusión a la micela hinchada. Dentro de las micelas nucleadas (partículas), la polimerización se efectúa aumentando rápidamente el peso molecular; desde el inicio de la reacción se genera una gran viscosidad que impide la movilidad de las cadenas poliméricas y el transporte de monómero hacia el interior. La generación de calor dentro de las partículas se disipa por la fase acuosa. El emulsificante adsorbido sobre las partículas funciona como un coloide protector evitando la coagulación.

b) Intervalo II

A medida que las partículas crecen, se reduce la concentración de emulsificante disuelto en la fase acuosa y en las micelas sin nuclear, éstas últimas se desintegran para restaurar el equilibrio y estabilizar a las partículas nucleadas. Cuando se alcanza cierta conversión (10-20%) las micelas desaparecen, puesto que la concentración de tensoactivo se ha reducido por debajo de la CMC y la tensión superficial en esta etapa va en aumento. Todo el emulsificante en el sistema es adsorbido sobre la interfase partícula-agua. En este punto el número de partículas permanece constante (10^{15} partículas / mL aproximadamente) y la propagación sólo ocurre dentro de las mismas. Dentro de las partículas en todo momento existe el *efecto gel*, debido a la alta viscosidad que se presenta desde el inicio de la reacción. A medida que la conversión avanza, los radicales libres



tienen menos movilidad dentro de la fase polimérica, por lo que la cinética de reacción está controlada en todo momento por la difusión. La adsorción y desorción de radicales libres es otro factor importante que interviene principalmente en la variación del peso molecular y es provocado por agentes de transferencia de cadena, algunos monómeros y emulsificantes.

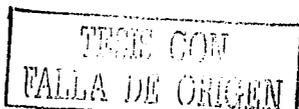
Mediante el transporte por difusión el monómero se repone de las gotas a la fase acuosa y de ahí a la partícula, asegurando un equilibrio constante.

c) Intervalo III

Aproximadamente a una conversión del 60% todas las gotas desaparecen y el monómero libre es entonces esparcido o difundido en las partículas del látex alcanzando el grado de polimerización deseado. Al final de la reacción el monómero remanente se hace reaccionar mediante un aumento de temperatura o mayor tiempo de polimerización.

Nucleación homogénea

Existen desviaciones al modelo de nucleación micelar y durante el transcurso de la polimerización se pueden presentar ciertas condiciones que favorecen otros tipos de mecanismos de reacción: transferencia al monómero, al iniciador, al disolvente y al tensoactivo, entre otras. La solubilidad del monómero es un factor crítico que decide el sitio donde se llevará a cabo la polimerización; si el monómero es muy soluble en agua preferentemente se dará la nucleación homogénea. En la nucleación homogénea los radicales libres generados en la fase acuosa reaccionan con el monómero soluble en el agua, para formar



oligómeros. Cuando el oligómero crecen hasta cierta longitud crítica de cadena y se insolubiliza en la fase acuosa, puede ocurrir dos vertientes: a) El oligómero se estabiliza con el emulsificante disuelto en el agua para formar una partícula en crecimiento; esta partícula no se diferencia de las partículas generadas por el mecanismo de nucleación micelar. b) El emulsificante libre y disuelto en el agua, no logra estabilizar las cadenas primarias, promoviéndose la coalescencia y por consiguiente la coagulación.

El tipo de emulsificante es una variable que determina el mecanismo, la morfología y las propiedades finales del látex, como el tamaño de partícula, formación de película, adhesión, etc.

5.4 Operación de un reactor de polimerización en emulsión

La forma de operación de un reactor tiene efectos importantes en las propiedades finales del polímero. Los tipos principales de operación son: lotes y semi lotes, cada uno con sus ventajas y desventajas.

Operación por lotes

En la polimerización por lotes se carga al reactor el agua, el emulsificante, el monómero, el iniciador y los aditivos necesarios. De esta forma solo se pueden controlar la temperatura, la velocidad de agitación y el tiempo de reacción.

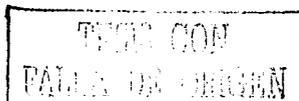
La operación por lotes limita la capacidad de controlar la morfología, tacticidad, distribución de tamaños de partícula y el peso molecular del polímero o copolímero. La generación de calor es una variable importante en este tipo de



reactor, es necesario contar con un sistema adecuado de transferencia de calor en el reactor para evitar que la rapidez de reacción se acelere debido al aumento de temperatura. La remoción de calor se efectúa con chaquetas de recirculación que contienen agua fría o directamente en la reacción con flechas y propelas de agitación instaladas con un intercambiador de calor. En la industria, la polimerización en emulsión por lotes es un proceso poco usual debido a la dificultad en el control de las propiedades del polímero y a la alta generación de calor.

Operación en semi lotes

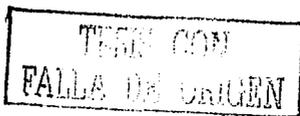
La operación en semi lotes consiste en cargar al inicio de la reacción parte de los ingredientes y el resto adicionarlos lentamente durante la polimerización. Es posible operar este tipo de reactor variando la forma de carga y adición de los componentes. Las diversas modalidades de operación en un reactor en semi lotes afecta directamente a las propiedades y estabilidad del polímero en emulsión. Una de las características principales de este tipo de proceso es el control sobre el curso de la polimerización; mediante la dosificación del monómero, es posible controlar la generación de calor, la morfología, la tacticidad, la deriva de composición, etc. Este tipo de reactor se puede operar de diversas formas: el monómero se puede dosificar puro o previamente emulsificado; El iniciador o parte del emulsificante se pueden dosificar junto con el monómero; Se puede cargar al reactor parte de los reactivos y generar una semilla, como base para formar el látex. En la adición por emulsión el tensoactivo es dosificado durante el periodo de crecimiento de las partículas, mientras que en la adición del monómero puro, el tensoactivo se introduce totalmente antes de la polimerización; en general, es conveniente agregarlo durante la reacción, en flujo separado, para tener un mejor control en la distribución de tamaño de partícula. En este tipo de reactor, la



rapidez de polimerización máxima R_p^{\max} se alcanza cuando se llega a la concentración de saturación de las partículas hinchadas de monómero: $[M]_p^{\max}$. Lo que implica un control absoluto en la dosificación de monómero, R_m . Si la rapidez de adición de monómero es mayor a la rapidez de polimerización R_p , entonces la concentración de monómero dentro de las partículas será igual a la concentración de saturación de monómero en las partículas, lo que implica que existe un exceso de monómero en el seno de la reacción, propiciando la formación de gotas; en estas condiciones se cumple que la reacción alcanza la rapidez de polimerización máxima, efectuándose como si fuera por lotes en lugar de semi lotes.

Si la rapidez de adición de monómero es menor a la rapidez de polimerización máxima, entonces existe una carencia de monómero en el seno de la reacción (condiciones *starved*). Para obtener ventaja total sobre el proceso de polimerización es necesario trabajar en condiciones *starved*, controlando la adición de monómero, la generación de calor y rapidez de polimerización.

Los procesos por semi lotes, por su versatilidad, se utilizan a gran escala en la industria química. Se pueden preparar diferentes polímeros en emulsión utilizando un mismo reactor, solo cambiando los flujos de entrada, el tipo y rapidez de agitación.

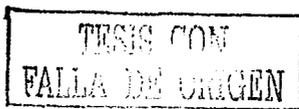


Capítulo VI

Tensioactivos no iónicos

6.1 Generalidades ^{12, 50, 54}

Los tensioactivos no iónicos son compuestos orgánicos tradicionales en la industria textil, en la fabricación de pinturas y adhesivos. Existen fundamentalmente tres tipos: los ésteres de poli alcoholes de ácidos grasos, copolímeros etileno propileno y ésteres de sorbitán. La policondensación con óxido de etileno provee a la molécula afinidad al agua (porción hidrofílica), proporcionándole la capacidad de formar puentes de hidrógeno y solvatarse. La solubilidad caracteriza a estos materiales en función del número de óxidos de etileno contenidos en su molécula. Productos que contienen bajo porcentaje de óxido de etileno son insolubles en agua, pero solubles en disolventes orgánicos. A medida que la longitud de la cadena hidrofílica crece, la molécula se insolubiliza en la fase orgánica y se hace más soluble en la fase acuosa³. El proceso de policondensación deriva en una distribución de pesos moleculares del etoxilado en la molécula, dando como resultado una variación de lote a lote en las propiedades físicas. Estos materiales muestran una solubilidad inversa en agua, siendo menos solubles a medida que se incrementa la temperatura³⁸.



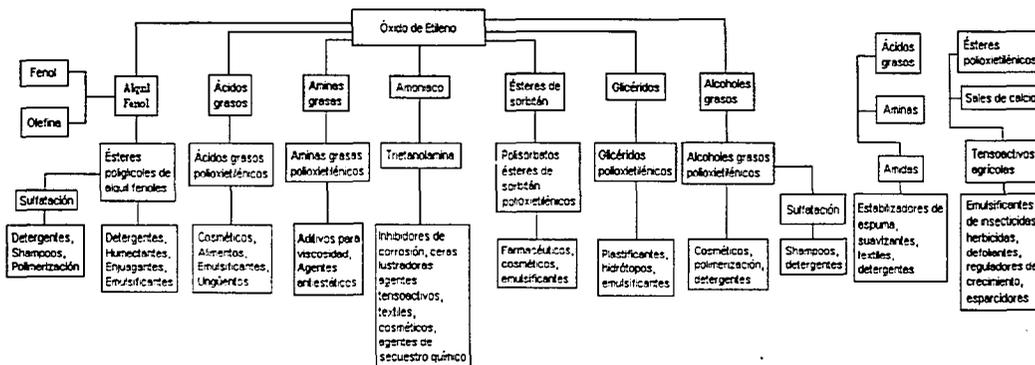


Figura 6.1. Diversos materiales fabricados a partir de la policondensación de óxido de etileno.

TESIS CON
 FALTA DE CUBRIR

Los tensoactivos no iónicos abaten más la tensión superficial a medida que se disminuye el contenido de óxido de etileno (OE) en su molécula; la concentración micelar crítica (CMC) se alcanza a concentraciones más bajas de tensoactivo, mientras que la actividad superficial va en aumento. A régimen diluido, la energía estándar de adsorción aumenta a medida que la porción hidrofílica disminuye.

Esto significa que el término $\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0}$ crece en la medida x_{cmc} disminuye. En la región de saturación la energía estándar de micelización aumenta cuando $\ln x_{cmc}$ crece. Al disminuir el número de óxido de etileno (OE_i) en la molécula de tensoactivo, la actividad superficial va en aumento favoreciendo la adsorción. El tensoactivo viaja con mayor rapidez a la superficie, saturándola y alcanzando la CMC a concentraciones menores. Un aumento en la temperatura implica la deshidratación de la cadena hidrofílica o la pérdida de óxidos de etileno provocando que el carácter hidrofílico cambie a hidrofóbico, por lo que se deduce que existe una correspondencia inversamente proporcional entre temperatura y número de moles de óxido de etileno.

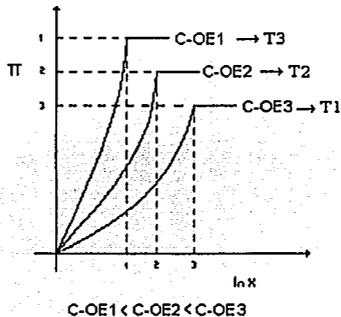


Figura 6.2. Presión superficial en función del logaritmo natural de la fracción mol para un tensoactivo etoxilado, en donde $\ln x_{cmc}^1 < \ln x_{cmc}^2 < \ln x_{cmc}^3$, $\pi_1^1 > \pi_2^2 > \pi_3^3$, $C-OE1 < C-OE2 < C-OE3$ y $T1 < T2 < T3$.

El comportamiento típico de los tensoactivos no iónicos etoxilados en fase acuosa es descrito por la ecuación de estado superficial Langmuir-BET para interfaces fluidas, propuesta por Gracia-Fadrique, J. (26).

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \left(\frac{1 - x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \frac{x_2}{1 - x_2} \right] \quad 6.1$$

Donde el término $\left(\frac{1 - x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2$ corresponde a la constante de Henry, β , en dos dimensiones.

que en condiciones de saturación, cumple que:

$$\begin{array}{ll} \theta \rightarrow 1 & \pi \rightarrow \pi(cmc) \\ x \rightarrow x_{cmc} & \Gamma \rightarrow \Gamma_s \end{array} \quad 6.2$$

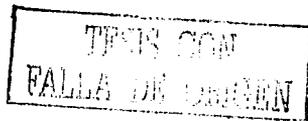
Donde θ es la cobertura superficial restringida a una monocapa, x_{cmc} es la concentración micelar crítica expresada en fracción mol, $\pi(cmc)$ es la presión superficial evaluada en la CMC y Γ_s , es la concentración de saturación de la superficie. Para propósitos prácticos y para concentraciones micelares típicas ($10^7 < x_{cmc} < 10^3$) la ecuación 6.1 se reduce a:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \frac{x_2}{x_{cmc}^2} \right] \quad 6.3$$

Y evaluando la ecuación 6.3 en la concentración micelar crítica:

$$\pi(cmc) = -\Gamma_s RT \ln x_{cmc} \quad 6.4$$

La ecuación 6.4 relaciona la presión superficial y la fracción mol de tensoactivo evaluados en la CMC; explica el comportamiento de los tensoactivos no iónicos



etoxilados en solución y el porqué la mayoría de los anfífilos hidrofóbicos muestran bajas concentraciones micelares y altas presiones superficiales y viceversa. Para una familia homóloga de tensoactivos, Gracia-Fadrique, J. (26) demuestra que el logaritmo natural del coeficiente de actividad evaluado en la CMC disminuye linealmente a medida que se incrementa el contenido en óxido de etileno.

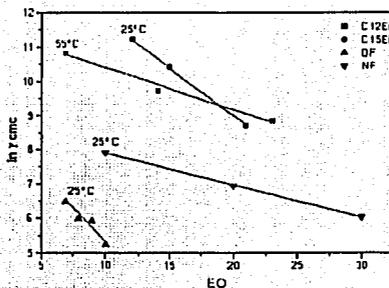


Figura 6.3. Logaritmo del coeficiente de actividad evaluado en la CMC en función del número de óxidos de etileno. Polioxietilén hexadecanol (◻), dodecanol (◐), nonil fenol (◑) y octil fenol (◒).

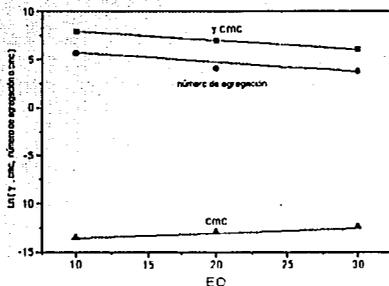


Figura 6.4. Logaritmo del coeficiente de actividad evaluado en la CMC, número de agregación y CMC contra el número de óxido de etileno para el nonil fenol etoxilado a 25 °C.

Para el nonil fenol etoxilado (figura 6.4.) se observa que el coeficiente de actividad evaluado en la CMC y el número de agregación disminuyen linealmente con el contenido en óxido de etileno mientras que la concentración micelar crítica va en

aumento. Un aumento en el contenido en óxido de etileno implica una disminución en la temperatura de la mezcla. La ecuación Langmuir-BET en términos del coeficiente de actividad evaluado en la CMC toma la siguiente forma:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \frac{1}{\gamma_{cmc}} \left(\frac{1 - x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \frac{x_2}{1 - x_2} \right] \quad 6.5$$

Donde $\beta = \frac{1}{\gamma_{cmc}} \left(\frac{1 - x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2$

El término: $1 - x_{cmc} \cong 1$ debido a que $10^7 < x_{cmc} < 10^3$, entonces la ecuación 6.5 evaluada en la CMC se reduce a:

$$\pi(cmc) = -\Gamma_s RT \ln(\gamma_{cmc} x_{cmc}) \quad 6.6$$

La ecuación 6.6 contiene un nuevo parámetro que describe la no-idealidad en las vecindades de la concentración micelar crítica; esta ecuación describe el comportamiento de cualquier tensoactivo etoxilado y predice que a concentraciones micelares pequeñas (alta actividad superficial) implica un aumento en la presión superficial y concentraciones micelares altas (baja actividad superficial) conduce a una disminución en la presión; el término $\Gamma_s RT$ es prácticamente constante a una temperatura dada; para algunos sistemas la evaluación de la constante β es suficiente para describir el comportamiento del sistema.

6.2 Número de agregación y concentración micelar crítica ³⁸

Para un tensoactivo no iónico etoxilado, a diferencia del número de agregación (NA), la concentración micelar crítica (CMC) disminuye conforme aumenta la temperatura⁴⁰ (figura 6.5), el emulsificante disminuye su solubilidad en medio acuoso debido a la ruptura entre los puentes de hidrógeno del etoxilado con el agua, aumentando la actividad superficial y alcanzando más rápido la CMC.

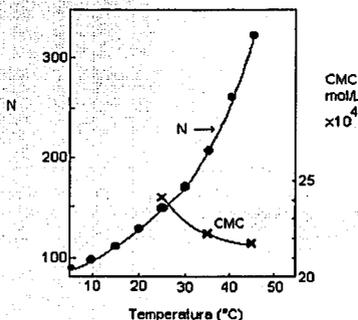


Figura 6.5. Número de agregación NA y concentración micelar crítica CMC en función de la temperatura para el octil fenol de 10 moles de óxido de etileno en KBr 0.025 M.

En la figura 6.5 se observa el incremento exponencial del número de agregación con la temperatura y este comportamiento es contrario a la CMC.

El número de agregación es el número de monómeros de anfífilo que constituyen una micela, generalmente, disminuye a medida que se incrementa la cantidad de óxido de etileno y aumenta, a medida que se incrementa la temperatura.

Para una familia homóloga de nonil fenol etoxilado (NFE_j) y lauril etoxilado (LE_j) de j moles de óxido de etileno (OE), el NA disminuye drásticamente a medida que se incrementa la cantidad de OE en su molécula. A temperatura constante y al aumentar el número de OE, la actividad superficial del tensoactivo disminuye⁴⁹.

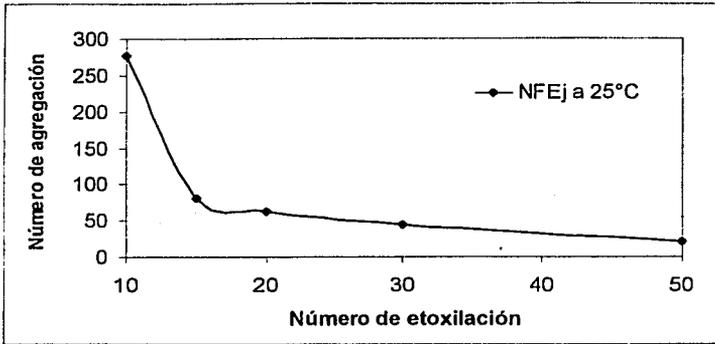


Figura 6.6. Número de agregación en función del número de etoxilación para el nonil fenol etoxilado.

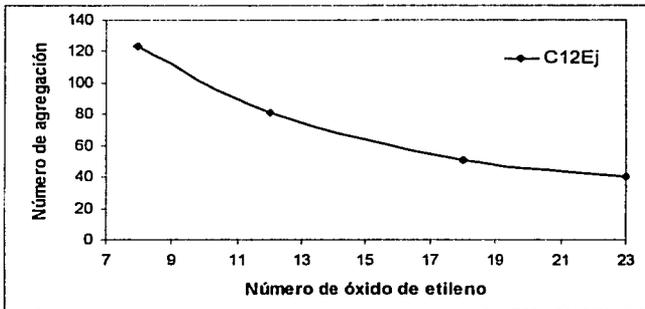


Figura 6.7. Número de agregación en función del número de etoxilación para el lauril etoxilado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

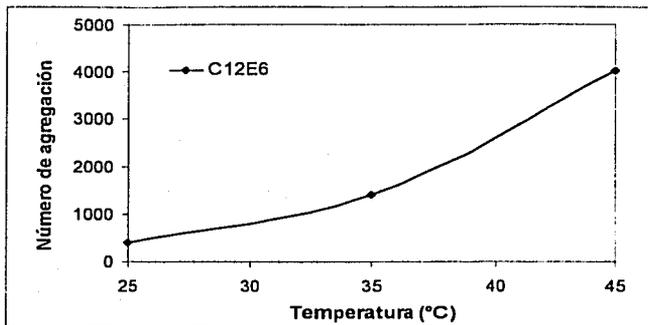


Figura 6.8. Número de agregación en función de la temperatura para el lauril etoxilado de 6 moles de óxido de etileno (LE_6).

En la figura anterior se observa el incremento drástico en el número de agregación con el aumento en temperatura. En un proceso de polimerización en emulsión el NA desempeña un papel importante en las propiedades finales del latex; el máximo número de agregación se obtiene justamente en las vecindades del punto crítico de solubilidad inferior; en esta región las micelas contendrán la mayor cantidad de monómero y las energías interfaciales tenderán a cero. A diferencia de los tensioactivos no iónicos, los tensioactivos aniónicos no presentan variaciones con la temperatura en la concentración micelar crítica y en el número de agregación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.3 Balance Hidrofilico-Lipofílico (HLB)

Si se agrega tensioactivo no iónico a un sistema de dos fases formadas preferentemente por aceite y agua, el tensioactivo se adsorberá en la interfase, formando una monocapa. La curvatura convexa o cóncava de la monocapa adsorbida contra la fase acuosa (o fase oleosa) parece estar muy estrechamente relacionada con el estado de disolución del agente tensioactivo y con el diagrama de fases en el sistema de tres componentes (agua, aceite y tensioactivo). Una fuerte interacción entre el tensioactivo y la fase oleosa significa una gran afinidad, e implica cero o pequeña energía interfacial; la consecuencia en el incremento de la interfase no es el resultado del aumento en la energía libre del sistema. Por otro lado una disminución en la interfase aceite-tensioactivo contribuye más eficientemente a la disminución de la energía libre del sistema a bajas temperaturas. De esta forma, la curvatura convexa hacia el agua puede ser termodinámicamente preferente. El tensioactivo que no se adsorbió, se repartirá en la fase acuosa y en la fase orgánica. Esta solubilidad va a depender de la temperatura de la disolución y del *balance hidrofilico-lipofílico* de la molécula (*del inglés, Hydrophilic Lipophilic Balance, HLB*). El HLB es una escala arbitraria propuesta por Griffit y Becher, referida originalmente a esteres de ácidos grasos; es un parámetro empírico utilizado en la selección de emulsificantes o mezcla de emulsificantes para formular una emulsión. Se calcula a partir del número de ácido y del número de saponificación:

$$HLB = 20 \left[1 - \frac{S}{A} \right] \quad 6.7$$

Siendo A , el número del ácido graso original con el cual se fabricó el éster y S el número de saponificación del éster. Como esta escala está bien definida para tensioactivos no iónicos, la escala reducida a 20 parece contener la idea de

permitir que los tensioactivos iónicos se conserven en la escala a 100 y desde luego, con valores superiores a 20. La funcionalidad del HLB en términos de número de saponificación y número de ácido, contiene una sencilla relación en pesos moleculares: El cociente entre el peso molecular de la parte atractiva al agua y el peso total de la molécula. Por norma y estequiométricamente, el número de saponificación es la cantidad de miligramos de KOH requeridos para neutralizar 1000 mg de muestra:

$$S = \frac{(56.11)(10^3)}{\text{Peso molecular del éster}} \quad 6.8$$

La ecuación 6.8 es el resultado de la relación estequiométrica 1:1 del éster con la potasa (56.11 g/gmol), de igual forma el número de ácido se define como los miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de ácido.

$$A = \frac{(56.11)(10^3)}{\text{Peso molecular del ácido}} \quad 6.9$$

Utilizando las definiciones del número de ácido y de saponificación, el balance hidrofílico-lipofílico se puede expresar:

$$HLB = 20 \left[\frac{\text{Peso molecular del éster} - \text{peso molecular del ácido}}{\text{Peso molecular del éster}} \right] \quad 6.10$$

La ecuación 6.10 representa el HLB para un tensioactivo no iónico; la diferencia entre el peso molecular del éster y el peso molecular del ácido corresponde al peso molecular de la parte hidrofílica; en un tensioactivo no iónico la parte hidrofílica está dada por el número en óxidos de etileno que contenga la molécula.

$$HLB = 20 \left[\frac{\text{Peso molecular de la parte etoxilada}}{\text{Peso molecular del éster}} \right] \quad 6.11$$

El numerador de la ecuación 6.11 representa la atracción hidrofílica o la solubilidad de la molécula que permite la incorporación del material en medio acuoso. Esta definición puede extenderse de manera natural a todos los tensioactivos etoxilados, porque un aumento en el número óxidos de etileno en una molécula grasa implica incrementos sucesivos en solubilidad: El contenido de óxido de etileno determina la solubilidad en el agua. Los tensioactivos con HLB menor a 7 son emulsificantes de agua en aceite, mientras que los tensioactivos con HLB mayor a 8 son adecuados para formular emulsiones aceite en agua. Por regla general, el emulsificante debe ser soluble en la fase continua para garantizar la estabilidad de la emulsión; si se desea formular una emulsión aceite en agua (O/W) el emulsificante debe ser soluble en la fase acuosa (HLB mayores a 8), mientras que para formular una emulsión agua en aceite el emulsificante debe ser soluble en la fase oleosa (HLB menores a 7). Este criterio funciona únicamente como guía para reducir el proceso de prueba y error que se sigue en la selección de un emulsificante.

HLB	Aplicación
3-6	Emulsiones agua en aceite W/O
7-9	Agentes de mojado
8-15	Emulsiones aceite en agua O/W
13-15	Detergentes
15-18	Solubilizantes

Tabla 6.1. Escala de HLB ⁷.

El HLB de un tensioactivo etoxilado disminuye al incrementar la temperatura. Las fuerzas de hidratación entre la cadena hidrofílica del emulsificante y del agua son más fuertes a bajas temperaturas. Al incrementar la temperatura, las fuerzas de puente de hidrógeno entre el etoxilado y el agua disminuyen, provocando que el HLB del anfifilo cambie hacia un carácter hidrofóbico, segregando en dos fases.

6.4 Punto de enturbiamiento. Sistema agua-tensioactivo no iónico ³².

El punto de enturbiamiento (del inglés, *cloud point CP*) es una característica que presentan los tensioactivos no iónicos y se manifiesta cuando una disolución agua-anfifilo mediante agitación se calienta hasta presentar turbidez; por debajo del punto de enturbiamiento el tensioactivo se encuentra disuelto en la fase acuosa formado agregados micelares; conforme se incrementa la temperatura del sistema, los puentes de hidrógeno que solvatan la parte etoxilada se rompen y el número de agregación de las estructuras micelares aumenta; justo antes de tocar el punto de enturbiamiento, el tensioactivo no iónico presentará una curvatura convexa hacia el agua. La curvatura convexa de la monocapa adsorbida hacia el agua gradualmente cambiará a una curvatura cóncava, en ese momento la disolución se torna azulosa.

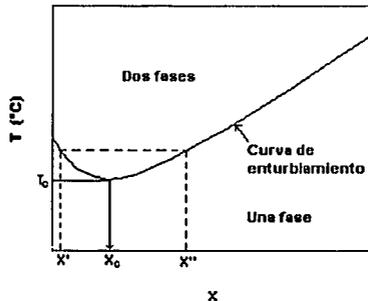
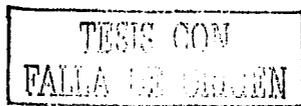
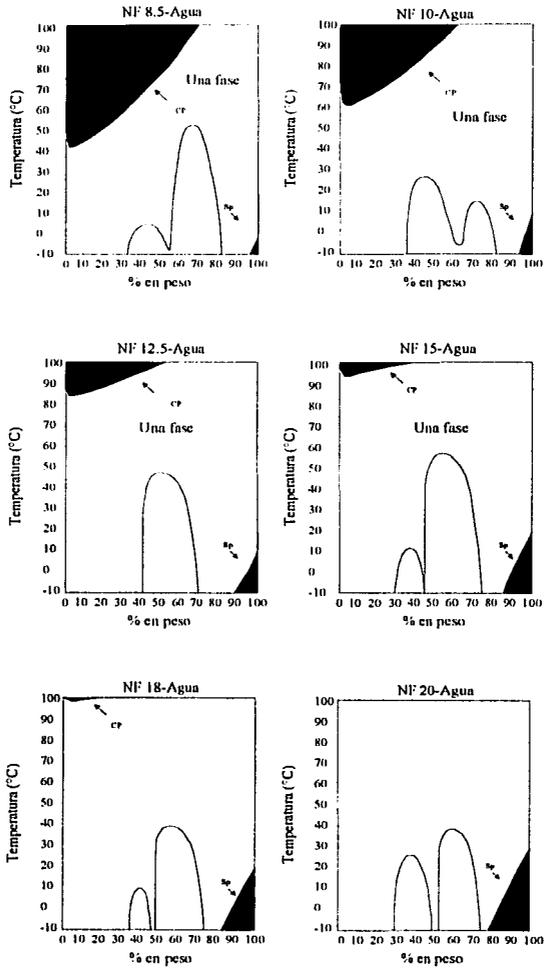


Figura 6.9. Diagrama binario de un tensioactivo no iónico en agua a régimen diluido. Las fracciones x' y x'' corresponden a las composiciones del tensioactivo en cada una de las fases en equilibrio. x_c y T_c corresponden a la fracción mol y a la temperatura en el Punto Crítico de Solubilidad Inferior (PCSI) respectivamente.

Cuando la curvatura de la monocapa adsorbida es en promedio cero, el tensioactivo no iónico segrega de la fase acuosa y la disolución se separará en dos



fases: una fase rica en agua cuya composición es x' y otra fase rica en tensoactivo cuya composición es x'' (figura 6.9.); la composición de cada fase corresponde a la composición de la curva de enturbiamiento representada por la solubilidad del agua y del tensoactivo. Como se aprecia en la figura 6.9., la curva de enturbiamiento de un tensoactivo etoxilado presenta un mínimo en composición; este punto mínimo corresponde al Punto Crítico de Solubilidad Inferior (PCSI); en el PCSI se alcanzan las menores tensiones interfaciales del sistema agua-monómero; las vecindades del PCSI es de especial interés en el proceso de polimerización en emulsión porque el número de agregación de un tensoactivo no iónico es máximo, permitiendo mayor solubilización de monómero y un tamaño de partícula homogéneo^{3, 27, 50}. En un tensoactivo no iónico a medida que se aumentan las moles de óxido de etileno, el punto de enturbiamiento se desplaza hacia mayores temperaturas. Esto se debe al incremento en la formación de puentes de hidrógeno entre el etoxilado y el agua, aumentando consecuentemente la solubilidad en el medio, por lo que es necesario un aumento en temperatura para lograr la insolubilización. A temperatura constante y al incrementar la concentración de anfifilo, se promueve la generación local de cristales líquidos (cristales liotrópicos), presentándose dos fases: una fase líquida rica en tensoactivo con agua y otra fase líquida rica en agua con anfifilo disuelto. Para una familia homóloga de tensoactivos no iónicos el punto de enturbiamiento se desplaza hacia mayores temperaturas a medida que se aumenta el número de moles de óxido de etileno³ (figura 6.10.).



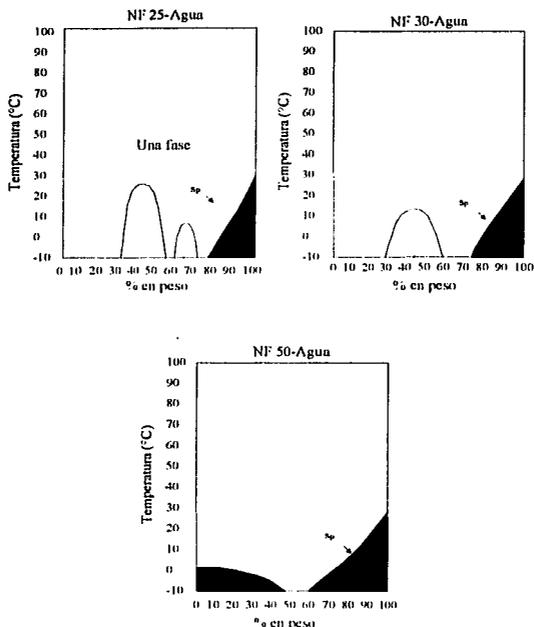


Figura 6.10. Variación del punto de enturbiamiento (CP), región de cristales líquidos y zonas de solidificación (SP) a medida que se incrementa la cantidad de óxido de etileno en la cadena hidrofóbica (NF: nonil fenol etoxilado de n moles)

Como se observa en la figura 6.10. a medida que se incrementan las moles de óxido de etileno (OE) en la molécula de anfifilo el diagrama de fases se modifica sustancialmente; cuando el número de moles de óxido de etileno es pequeño, se observa la curva completa de puntos de enturbiamiento, las regiones de cristales líquidos liotrópicos y el punto de solidificación (SP); a medida que el OE va en aumento, la curva de enturbiamiento desaparece, la región de cristales líquidos liotrópicos disminuye y el SP se incrementa en composición.

Cuando se agrega un tensoactivo no iónico al agua se pueden presentar tres comportamientos: el primero en el cual el tensoactivo es prácticamente insoluble y permanece como un cristal, conviviendo con una disolución acuosa de anfifilo en forma de monómero. El segundo caso es cuando una porción de tensoactivo se disuelve para formar una disolución acuosa micelar. La tercera situación se presenta si se forma un cristal líquido liotrópico y éste a su vez puede disolverse en más cantidad de agua para formar una disolución micelar acuosa.

Cerca del punto Krafft (temperatura en la cual la curva de solubilidad se intercepta con la curva de la CMC, en donde el emulsificante se encuentra solidificado formando cristales), la mayoría de los tensoactivos no iónicos presentan una región angosta de temperatura en la que forman micelas pero no forman cristales líquidos. En el rango de temperaturas entre el punto Krafft y el punto de fusión del tensoactivo se forman cristales líquidos liotrópicos.

6.5 Definición de solubilización

De acuerdo con McBain y Hutchinson⁵³, el término solubilización está asociado a un modo particular de traer a la disolución sustancias que son insolubles en el medio. La solubilización involucra la presencia de una disolución coloidal previamente organizada, en donde las partículas estructuradas incorporan por sí mismas el material insoluble.

6.6 Definición de microemulsión

Cuando Schulman dio a conocer el término microemulsión usó como marco de referencia las emulsiones con las cuales Cockbain había trabajado; estas fueron emulsiones finas, cuyo tamaño de partícula se encontraba entre 0.5 y 4 micras. Mediante dispersión de luz encontraron que las emulsiones presentaban un aspecto lechoso y que después de un tiempo se separaban en dos fases. Por otro lado, las dispersiones que él llamó microemulsiones no se separaban y se mantenían transparentes o translúcidas⁴⁶.

Como estos sistemas no mostraban a simple vista flujo birrefringente, Schulman consideró que la fase dispersa se encontraba en forma de gotas esféricas. Midió el tamaño de las gotas mediante dispersión de rayos X a ángulo bajo, dispersión de luz y velocidad de sedimentación.

En el sentido estricto una microemulsión se puede definir como un sistema en el que coexisten: agua, aceite y tensoactivo, que comulgan en una fase termodinámicamente estable, con micelas completamente hinchadas.

6.7 Definición de emulsión

Clayton, W. (15) define una emulsión como un sistema que contiene dos líquidos, uno de los cuales se dispersa en el otro como gotas; a éste último se le denomina *la fase dispersa*, mientras que el líquido que rodea a las gotas se le conoce como *la fase continua o medio dispersante*.

Becher, P. (8) define una emulsión como un sistema heterogéneo consistente de por lo menos un líquido íntimamente disperso en otro en forma de gotas, cuyo diámetro en general exceden las 0.1 micras. Tal sistema posee una estabilidad mínima, la cual puede ser acentuada por agentes superficialmente activos, sólidos finamente divididos, coloides protectores, etc..

La IUPAC define una emulsión como una dispersión de gotas de un líquido en otro, donde uno de los líquidos es incompletamente miscible. Las emulsiones de gotas de un líquido orgánico (aceite) en una disolución acuosa se indican por el símbolo O / W y una emulsión con gotas en fase acuosa en un líquido orgánico se denota como W / O. En emulsiones a menudo las gotas exceden de los límites usuales en tamaño coloidal.

6.8 Diagramas de fases: agua-aceite-tensioactivo no iónico

La incorporación de un aceite a un sistema binario agua-tensioactivo no iónico genera un diagrama de fases como se muestra en la figura 6.11.

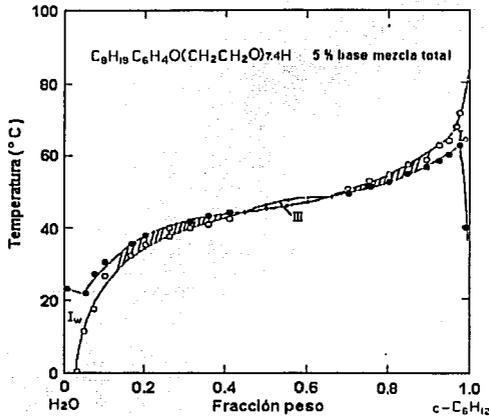
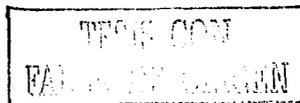


Figura 6.11. Diagrama ternario agua-ciclohexano-nonil fenol etoxilado con n moles de óxido de etileno.

En la región I_w , el tensioactivo se localiza en la fase acuosa formando micelas hinchadas de aceite; el aceite es solubilizado en el interior de las micelas formando una microemulsión aceite en agua⁵⁴; el grado de solubilización y el tamaño de la región de una fase dependerá de la afinidad que presente la fase oleosa con el agua. Si se incrementa la temperatura, el sistema alcanza el punto de enturbiamiento del no iónico; en la región de dos fases, gran parte del tensioactivo se disuelve en forma de monómeros dentro de la fase oleosa,



mientras que el resto forma micelas invertidas hinchadas de agua (región superior a la curva). Al incrementar la cantidad de aceite en el sistema, la región de una fase tiende a desaparecer y se generan otras regiones de dos o más fases. Por debajo de la curva de solubilización, el tensoactivo se localiza en la fase acuosa formando agregados micelares; el aceite se solubiliza dentro de las micelas y el sistema forma una emulsión aceite en agua. En la región III, el sistema segrega en tres fases líquidas en equilibrio: agua-aceite-tensoactivo. La región I,, corresponde a una microemulsión agua en aceite.

6.9 Efecto de la temperatura en la dispersión de un sistema agua-aceite-tensoactivo no iónico

Un sistema agua-aceite-tensoactivo no iónico sin agitación presenta dos fases: una fase rica en agua con micelas hinchadas de aceite y otra fase rica en aceite con pequeñas cantidades de agua y tensoactivo disueltas; bajo agitación, la fase oleosa se dispersa en forma de gotas estabilizadas por el tensoactivo para formar una emulsión aceite en agua de apariencia lechosa (figura 6.12.A). Al incrementar la temperatura, las micelas hinchadas de aceite se rompen y el emulsificante segrega de la fase acuosa para formar un sistema de tres fases: agua-aceite-tensoactivo (figura 6.12.B). Si se adiciona aceite al sistema hasta superar la fracción volumétrica de empaquetamiento ϕ_m , la proporción de la fase oleosa supera a la de la fase acuosa y la emulsión se invierte para formar un sistema agua en aceite (figura 6.12.C). Al continuar con el incremento en temperatura, la solubilidad del tensoactivo no iónico en el agua disminuye; el anfifilo se incorpora a la fase oleosa para formar micelas invertidas, hinchadas de agua y estabilizar a las gotas de agua dispersas en el medio (figura 6.12.D).

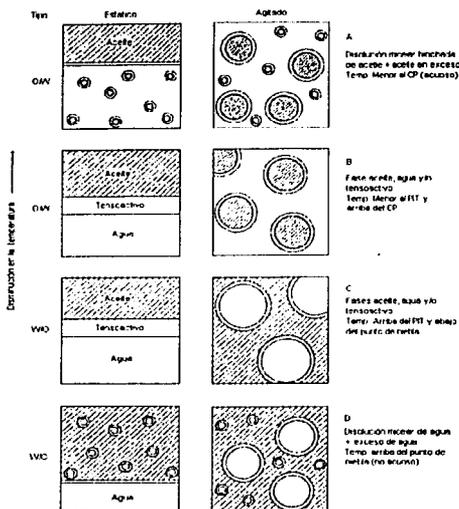
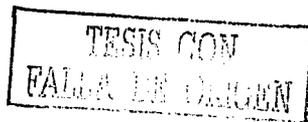


Figura 6.12. Efecto de la temperatura sobre la dispersión de un sistema agua-aceite-tensioactivo no iónico. Los círculos pequeños indican micelas hinchadas, los círculos grandes indican gotas de emulsión.

6.10 Nonil fenol etoxilado ^{33, 58}

En este trabajo los tensioactivos que se emplearon en la polimerización en emulsión son los nonil fenoles etoxilados con n moles de óxido de etileno y sus derivados sulfatados. Estas moléculas corresponden a la familia de los ésteres de poli alcoholes de ácidos grasos. Estos materiales se han usado ampliamente por su disponibilidad en el mercado y bajo costo, provyendo una amplia gama en el número de óxidos de etileno condensados en su molécula. Son derivados alifáticos de bajo peso molecular, producto de la ruptura catalítica de



hidrocarburos de mayor peso molecular; se hacen reaccionar con el fenol para producir en su mayoría nonil fenol. Son usados por ser excelentes agentes de mojado, detergencia, emulsificación y propiedades dispersivas; el balance hidrofílico-lipofílico puede ser modificado variando el contenido de óxido de etileno; Presentan buena estabilidad química y física a condiciones de extremas de pH y temperatura; compatibilidad con jabones, agentes superficiales aniónicos y catiónicos; el agua dura no afecta sus propiedades; como la mayoría de estos materiales son líquidos, su manejo y almacén no presenta problemas; la toxicidad al contacto con la piel es moderada.

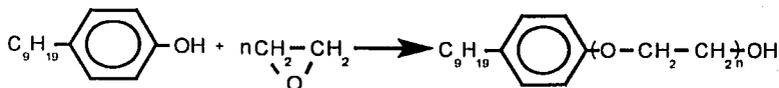


Figura 6.13. Policondensación del nonil fenol con n moles de óxido de etileno.

Los nonil fenol etoxilados que contienen entre 60 y 75% de óxido de etileno en su molécula presentan excelente detergencia en sistemas acuosos. La máxima eficiencia detergiva se localiza justo por debajo del punto de enturbiamiento y consecuentemente es posible seleccionar el producto adecuado para la temperatura requerida por el proceso de detergencia. El poder de espumación inicial viaja por un máximo alrededor del 75% del contenido de óxido de etileno y se reduce abruptamente en las vecindades del punto de enturbiamiento. En medio acuoso, la estabilidad de la espuma, disminuye con el incremento en temperatura. Productos que contienen entre 40 y 65% de óxido de etileno pueden emulsificar disolventes no polares. A menudo se encuentra en la práctica que el emulsificante más efectivo en un sistema no polar se obtiene por el uso de diversos emulsificantes, en virtud de su excelente compatibilidad con otros tensioactivos iónicos y no iónicos.

Capítulo VII

Desarrollo experimental

En este capítulo se describen el equipo y materiales utilizados para sintetizar el homopolímero (acetato de polivinilo), sus condiciones de reacción y métodos de caracterización.

7.1 Determinación de puntos de enturbiamiento y solubilización

Material y equipo.

- Celda de vidrio enchaquetada con entrada para termopar y condensador.
- Baño de acero inoxidable *Haake* con control de temperatura (± 1 °C), recirculación de agua y compresor para enfriar.
- Condensador recto de 40 cm de longitud.
- Termómetro Cole-Parmer Instrument Company modelo 8112-20.
- Termopar de acero inoxidable (10 cm de largo) con tapón monoharado.
- Agitador magnético.
- Soporte universal y pinzas de tres dedos.

Procedimiento

Las determinaciones se efectuaron en una celda de vidrio enchaquetada, con entrada para termómetro digital y condensador con recirculación de agua de enfriamiento (figura 7.1.). Las juntas se sellaron con cinta de teflón y se incorporó un agitador magnético. La temperatura de la celda se mantuvo constante durante cada determinación mediante un control proporcional, con un intervalo de temperatura de 0 a 100 °C y precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$.



Figura 7.1. Celda de vidrio para determinaciones de puntos de enturbiamiento y solubilización

En la celda de vidrio se adicionó la mezcla con composición conocida. Se incrementó la temperatura y se observó la segregación de la mezcla de una a dos fases líquidas; se registró la temperatura donde comenzó la translucidez y la opalescencia (región azulosa y región de enturbiamiento, respectivamente). Al disminuir la temperatura, el sistema cambia de dos fases a una fase, se registran las temperaturas y se comparan las lecturas obtenidas con las determinaciones anteriores. En algunos casos las zonas de translucidez y enturbiamiento comulgan, por lo que no es posible diferenciar con facilidad ambas regiones.

En la construcción del DTES, que implica la presencia de acetato de vinilo, es necesario incorporar a la celda un condensador acoplado a un baño con recirculación de agua fría (5 °C) para evitar que el monómero se vaporice y la composición de la mezcla cambie.

7.2 Polimerización en emulsión del acetato de vinilo

Material y equipo.

En la figura 7.2. se presenta el esquema del reactor de polimerización en emulsión y los accesorios utilizados para la síntesis del acetato de polivinilo, integrado por los siguientes materiales:

- Reactor de vidrio pyrex de 2000 mL con tapa de cuatro bocas.
- Argolla metálica con sujetadores.
- Abrazadera de metal con mango de aluminio.
- Embudo de adición de vidrio pyrex con graduación y capacidad de 500 mL.
- Refrigerante recto de vidrio pyrex de 40 cm de longitud.
- Cuatro juntas rectas de vidrio pyrex 24/40 con rosca.
- Dos juntas de vidrio pyrex tipo "Y" 24/40.
- Junta 24/40 de vidrio pyrex con anillo de teflón (diámetro interno de 10 mm).
- Pipeta de vidrio de 10 mL con jeringa para muestreo.
- Flecha de vidrio de 30 cm de largo, con entrada para dos propelas de teflón.
- Propelas de teflón: 7 x 3 y 5 x 3 cm, en forma de ancla, cada una con orificio de entrada para adaptación a la flecha de vidrio.
- Termómetro Cole-Parmer Instrument Company modelo 8112-20.

- Termopar de acero inoxidable (25 cm de largo) con conexión al reactor.
- Baño de acero inoxidable *Haake* con control de temperatura proporcional (rango de temperatura: 0 a 100°C ± 1°C), recirculación de agua y compresor para enfriar.
- Agitador mecánico de tres tiempos con conexión desmontable.
- Línea de nitrógeno con conexión al reactor.
- Tanque de nitrógeno *Infra* (pureza: 99.9%).
- Soporte de metal para sustentar el reactor.
- Cronómetro digital.
- Charolas de aluminio para muestreo.
- Pipeta de vidrio con jeringa para muestreo.
- Estufa para desecar las charolas.
- Gotero.

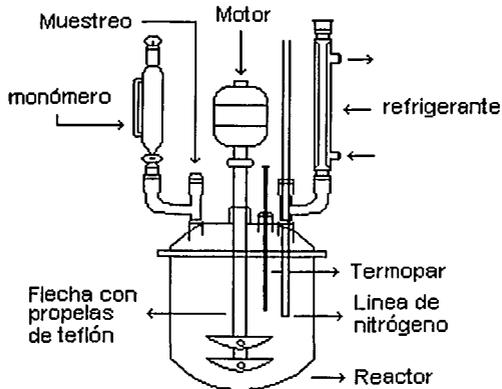


Figura 7.2. Reactor de polimerización en emulsión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Reactivos

Los componentes utilizados en la síntesis del acetato de polivinilo se listan en la siguiente tabla:

Reactivo	Estructura química	Función en la polimerización
Agua	H_2O	Medio continuo
Acetato de vinilo	$\begin{array}{c} CH_2=CH \\ \\ O \\ \\ CH_3-C=O \end{array}$	Monómero o fase dispersa
Persulfato de amonio	$\begin{array}{c} O \\ // \\ H_4N-O-S-O-O-S-O-NH_4 \\ // \\ O \end{array}$	Iniciador
Nonil fenol etoxilado de 12 moles	$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(O-CH_2-CH_2)_{12}-OH$	Emulsificante
Nonil fenol sulfatado etoxilado de 10 moles	$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(O-CH_2-CH_2)_{10}-SO_4^- Na^+$	Emulsificante
Nonil fenol etoxilado de 40 moles	$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(O-CH_2-CH_2)_{40}-OH$	Emulsificante

Tabla 7.1. Componentes utilizados en la polimerización

A continuación se listan las propiedades físicas, químicas y la toxicidad de cada uno de los componentes en la polimerización en emulsión.

Monómero

El monómero utilizado en esta tesis es el acetato de vinilo. Este monómero es de procedencia industrial. Es un líquido incoloro a temperatura ambiente, de olor característico, punto de fusión: $-93\text{ }^{\circ}\text{C}$, punto de ebullición: $73\text{ }^{\circ}\text{C}$, gravedad específica: 0.93, presión de vapor a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$: 88 mmHg, punto de inflamabilidad: $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura de auto ignición: $402\text{ }^{\circ}\text{C}$, límites de inflamabilidad: 2.6-13.4%. Es un líquido inflamable, su inhalación prolongada provoca irritación severa en el tracto respiratorio, puede causar neumonía, edema pulmonar o la muerte; es irritante al contacto con la piel y ojos. Durante el manejo de este material es indispensable el uso de equipo de protección. La solubilidad en el agua a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ es del 2.5% (alta en comparación con la solubilidad del estireno: 0.01%). Los monómeros de esta familia deben almacenarse a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente adicionándoles ppm de inhibidor (usualmente hidroquinona o terbutil catecol) y de esta forma se evita la polimerización in situ. El acetato de vinilo es un monómero que forma polímeros termoplásticos; el homopolímero presenta la temperatura de transición vítrea aproximadamente en $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹¹. En la formulación con otros monómeros contribuye a la adhesión, formación de película y resistencia a la humedad, por lo que es un monómero de amplio uso en la industria de las pinturas y adhesivos.

Persulfato de amonio

El persulfato de amonio es el responsable de iniciar la reacción de polimerización. Es un sólido cristalino blanco a temperatura ambiente. Es irritante a la piel y su uso requiere de equipo de protección adecuado a materiales oxidantes. Los vapores producen irritación en las mucosas a exposiciones

prolongadas. Si se ingiere, no inducir el vómito, puede provocar severas quemaduras en el esófago. La familia de los persulfatos es usada especialmente en la polimerización en emulsión como agentes iniciadores. La iniciación se produce en la fase acuosa mediante descomposición térmica a temperaturas que oscilan entre 50 y 70 °C.

Tensoactivos

Los tensoactivos utilizados en este trabajo son de procedencia industrial. En general los tensoactivos del tipo no iónico son poco irritantes a la piel. La irritabilidad es inversamente proporcional al número de moles de óxido de etileno que contenga en su molécula. Su ingestión puede provocar quemaduras en el tracto digestivo por lo que no debe inducirse el vómito. Como la mayoría de los tensoactivos no iónicos etoxilados son líquidos, su manejo y almacén no implica equipo costoso.

Procedimiento

Se efectuaron cuatro reacciones de polimerización con NF12 al 10, 20, 30 y 40% en concentración en sólidos, cuatro reacciones con NF12 y NFS10 en diversas proporciones, tres de ellas al 30% y la última al 50% en concentración en sólidos; tres reacciones de polimerización con los siguientes emulsificantes: NF40, NFS10 y LSS al 30% en sólidos. Todas las reacciones de polimerización se efectuaron bajo las mismas condiciones de reacción (temperatura de reacción, atmósfera inerte y rapidez de agitación). Las polimerizaciones se efectuaron para

1700 g de carga total, dos horas de reacción y una de agotamiento, bajo el siguiente protocolo:

- a) Se montó el reactor como se muestra en la figura 7.2. Para controlar de manera eficiente la temperatura de reacción se instaló el reactor dentro del baño con control de temperatura.
- b) Se pesó y se adicionó al reactor el agua, el tensoactivo o mezcla de tensoactivos y el iniciador.
- c) Se precalentó la mezcla con agitación constante en atmósfera inerte durante media hora a 60 °C hasta que todos los ingredientes se homogeneizaron.
- d) Se incrementó la temperatura del reactor a 72 °C, manteniéndola en un intervalo de ± 2 °C. Es importante hacer notar que esta temperatura es la temperatura a la cual el emulsificante se localiza en la fase acuosa y se conoce directamente del DTES.
- e) Se pesó la cantidad de monómero necesario y se vertió en el embudo de vidrio sin ningún tratamiento previo de eliminación del inhibidor.
- f) El avance de la reacción se determinó mediante gravimetría. Se numeraron y pesaron suficientes charolas de aluminio para el muestreo. Cada 10 minutos se tomaron alícuotas de la emulsión polimérica (5 mL aproximadamente), neutralizadas con tres gotas de hidroquinona 0.1 M (cantidad suficiente para capturar los radicales libres y detener la reacción). Las charolas con la emulsión se pesaron y se introdujeron en la estufa a una temperatura de 60 °C durante dos horas; las muestras con los sólidos se pesaron nuevamente. Se determinó la concentración en sólidos experimentales con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Sólidos experimentales} = \left[\frac{\text{Peso charola con sólidos} - \text{Peso charola vacía}}{\text{Peso charola con emulsión} - \text{Peso charola vacía}} \right] * 100$$

- g) El porcentaje en sólidos teóricos del latex (componentes no volátiles) se estimó mediante la siguiente ecuación:

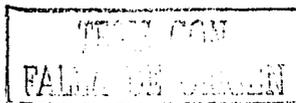
$$\% \text{ Sólidos Teóricos} = \frac{M_{Mon} + M_I + M_E}{M_{Mon} + M_I + M_E + M_A}$$

En donde M_{Mon} : es la masa de monómero; M_I : es la masa de iniciador; M_E : es la masa del emulsificante o mezcla de emulsificantes y M_A : es la masa de agua.

- h) Se inició la adición de monómero. El monómero se adicionó a temperatura ambiente. La adición del acetato de vinilo se efectuó cuidando que el gasto proporcionado al reactor permanezca constante durante las dos horas de reacción.
- i) Para garantizar un gasto de monómero constante, se calcula el gasto teórico (cantidad de monómero a un número de sólidos teóricos en un tiempo de reacción determinado sin considerar el agotamiento). Como la adición se efectuó con un embudo graduado de 500mL, se tomó el tiempo que tardó en fluir el acetato de vinilo en un intervalo de 25 mL; durante la reacción, se controlaba y se ajustaba el flujo suministrado mediante comparación con el teórico; se traza la grafica del volumen acumulado contra el tiempo de reacción; la pendiente de la recta corresponde al gasto promedio adicionado al reactor.
- j) La conversión instantánea se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión} = \left(\frac{\text{Sólidos experimentales}}{\text{Sólidos teóricos}} \right) \times 100$$

- k) Se trazó la gráfica de conversión instantánea contra el tiempo acumulado. La derivada de la curva respecto al tiempo es la rapidez de reacción.



- l) Cada vez que se tomaba una alícuota del latex, era necesario abrir la válvula de nitrógeno durante unos minutos para mantener dentro del reactor una atmósfera inerte. El oxígeno disuelto en el agua es un inhibidor de la polimerización, captura radicales libres y disminuye la rapidez de reacción. El retardo o inhibición por oxígeno afecta principalmente a monómeros solubles en agua y a monómeros con alta constante de transferencia de radicales¹⁸.
- m) Al término de la adición, se mantuvo el reactor en agotamiento durante una hora a la temperatura de reacción. El tiempo de agotamiento se determinó por observación del nivel de condensado en el refrigerante.
- n) Con agitación la emulsión se dejó enfriar a 50°C. Después de unos minutos la temperatura se disminuyó lentamente hasta la temperatura ambiente.
- o) Se desmontó el reactor y se tomó una alícuota del latex; se determinaron los sólidos finales y se calculó la conversión final mediante gravimetría.

7.3 Determinación del peso molecular viscosimétrico

El peso molecular viscosimétrico se determinó mediante un viscosímetro capilar Cannon-Fenske número 75 (figura 7.3.).



Figura 7.3. Viscosímetro capilar de Cannon-Fenske.

Una vez preparada la disolución polimérica se invierte el viscosímetro y el capilar de menor diámetro se pone en contacto con el líquido; por el capilar de mayor diámetro se succiona hasta que el líquido llene el primer bulbo y llegue a la primera marca; sin permitir la incorporación de burbujas en la disolución, se invierte el viscosímetro y se deja fluir el líquido. Es necesario mantener el viscosímetro perfectamente libre de impurezas; las impurezas modifican el flujo de la disolución y, por consiguiente, el tiempo de flujo; para evitar esto fue necesario un lavado minucioso del viscosímetro con acetona y, posteriormente, el secado del material con aire comprimido.

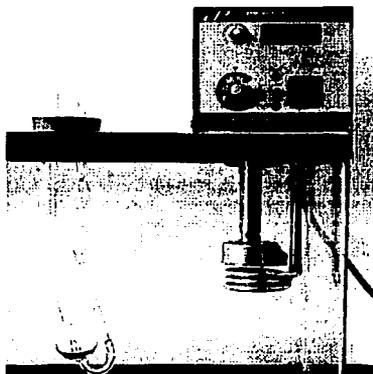


Figura 7.4. Viscosímetro sumergido en un baño con control de temperatura

El viscosímetro debe permanecer sumergido en un baño con control de temperatura en posición vertical y es importante alinearlo antes de comenzar las determinaciones (figura 7.4). La alineación del viscosímetro se efectuó con un nivel marca *Laseraim*. El polímero se coaguló con etanol. El lavado se efectuó con abundante agua caliente, suficiente para retirar todo el emulsificante; se secó en una estufa a una temperatura de 40 °C durante dos días, con el objeto de eliminar el agua remanente; una vez seco, se disolvió en acetona formando una disolución translúcida. Se eligió la acetona porque es un disolvente que es de baja toxicidad; para disminuir la volatilidad de este disolvente se trabajó a 20 °C. Las determinaciones de viscosidad se efectuaron en un baño con control de temperatura y agitación. La temperatura del baño se mantuvo a 20 °C \pm 1 °C. Se prepararon diversas disoluciones a régimen diluido de acetato de polivinilo en acetona; se preparó una disolución polimérica concentrada y mediante dilución se preparó el resto. Es necesario trabajar a concentraciones de polímero bajas porque a concentraciones mayores, la viscosidad y el tiempo que tarda en fluir la disolución en el capilar se incrementa, promoviendo desviaciones al peso

molecular. El peso molecular viscosimétrico y la viscosidad de la disolución está relacionados con la viscosidad intrínseca, que es un límite a dilución infinita.

La viscosidad de la disolución polimérica está en función del tiempo que tarda en fluir la mezcla a través de las dos marcas del capilar. Las determinaciones se efectuaron por triplicado y se obtuvo un promedio aritmético.

7.4 Determinación de pesos moleculares mediante GPC

Las determinaciones de pesos moleculares se efectuaron mediante un cromatógrafo de líquidos marca Waters milipore modelo 150-C ALCGPC (figura 7.5), inyección automática de seis muestras, control digital e integrador gráfico. La calibración se efectuó mediante estándares de poliestireno con pesos moleculares de 9×10^3 a 1.2×10^6 g/gmol y tiempos de elusión de 11 a 7.8 mL/min. El ajuste de la curva de calibración resultó un polinomio cúbico.

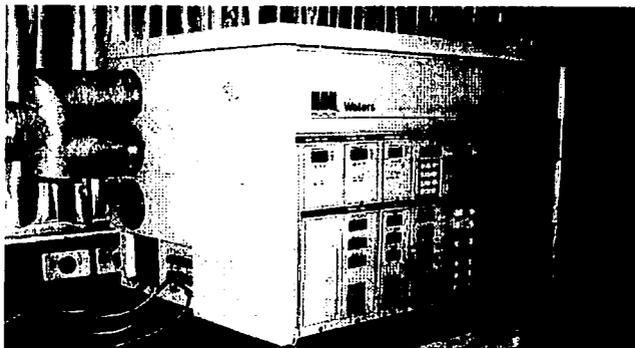


Figura 7.5. Cromatógrafo de líquidos.

Los polímeros se prepararon y se disolvieron en cloroformo a una concentración tal que la señal del integrador muestre un pico con un área adecuada para poder efectuar la integración de forma manual. Para retirar los microgeles que se formaron en los latexes y evitar que la columna se dañe, las disoluciones se filtraron con acrodiscos de 0.45 micras de tamaño de poro. Se fijó el flujo de la fase móvil de tal forma que el tiempo de residencia en la columna fue de 20 minutos. La columna se operó a temperatura ambiente y se programó la inyección de las muestras por triplicado. El integrador muestra la curva de distribución y realiza la integración automáticamente. El peso molecular correspondiente se obtuvo del promedio aritmético de las tres corridas. Para cada polímero se obtuvo los momentos de la curva de distribución: M_n , M_w , M_z y M_{z+1} y la polispersidad.

7.5 Determinación de la tensión superficial por el método de presión máxima de burbuja

Las determinaciones de tensión superficial se efectuaron en un tensiómetro *SensaDyne*[®] modelo QC3000 diseñado en 1983 por la Chem-Dyne Research Corp., Milwaukee, W.I., U.S.A, (figura 7.6.). El tensiómetro presenta un intervalo de medición de 5 a 10 mN/m y una precisión de 0.1 mN/m entre 0 y 100 °C; cuenta con una celda encaquetada con control de temperatura y agitación. El control de temperatura es un baño *Haake* con compresor para enfriamiento. La interfase diferencial se encuentra conectada a un equipo de cómputo con el software correspondiente.

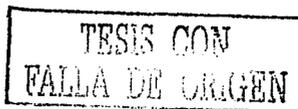




Figura 7.6. Equipo de presión máxima de burbuja para determinar tensión superficial.

El equipo consta de dos capilares de vidrio, de radios conocidos ($R_1 = 2 \text{ mm}$ y $R_2 = 0.25 \text{ mm}$), conectados a un tanque de nitrógeno que burbujea el gas a un flujo constante (una burbuja/segundo para el tubo de menor diámetro).

Entre las burbujas de los capilares (figura 7.7.) se establece una diferencia de presión que registra la interfase y el software traduce esa ΔP máxima a tensión superficial mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta P^{\text{MAX}} = 2\sigma \left[\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right] + \Delta \rho g \Delta z$$

Donde $\Delta \rho$ es la diferencia entre las densidades del líquido problema y del aire, g es la constante de la aceleración gravitacional y Δz es la diferencia entre la distancia de la superficie del líquido y la profundidad a la que se han sumergido los capilares. Como el segundo término de la ecuación anterior se conoce, entonces se despeja el valor de la tensión superficial.

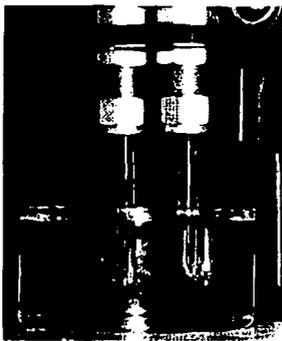
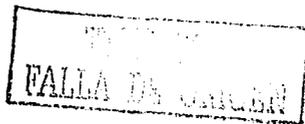


Figura 7.7. Capilares de diferente diámetro que se sumergen en la muestra problema.

El equipo se calibra al medir la diferencia de presión máxima con dos líquidos de tensión superficial conocida. La calibración a bajas tensiones se efectuó con heptano con una tensión superficial de 19.6 mN/m y a altas tensiones con agua destilada con una tensión superficial de 71.9 mN/m ; se enjuaga el recipiente con acetona, se seca con un paño y se vierte el heptano; se introduce en la computadora el valor de la tensión de este líquido y se calibra a baja tensión superficial; entre cada medición es importante lavar la celda con acetona y secar perfectamente para evitar contaminación de las muestras; se realiza el mismo procedimiento con el agua destilada, calibrándose a alta tensión superficial; se repite este procedimiento hasta que no existan variaciones en las lecturas a alta y baja tensión. Una vez calibrado el equipo se vierte la mezcla problema y se determina la tensión superficial. Es necesario esperar unos minutos hasta que el equipo se estabilice, el tiempo de espera dependerá del tipo de tensoactivo empleado. En cada determinación es necesario preparar una disolución tensoactivo-agua. Para agilizar las lecturas se montó una bomba y un recipiente agitado donde se prepara una disolución concentrada de tensoactivo y mediante dilución con agua destilada, se bombea la mezcla al recipiente enchaquetado para efectuar la medición, este procedimiento se repite hasta que se obtienen



suficientes puntos tensión-composición. Con este método es posible obtener mayor cantidad de datos experimentales, en menor tiempo y con mayor precisión.

7.6 Determinación de la temperatura de transición vítrea

Los polímeros se coagularon con etanol, se lavaron minuciosamente con agua caliente para eliminar el emulsificante y se secaron en una mufla a 40 °C durante dos días para eliminar toda el agua remanente.



Figura 7.8. Calorímetro diferencial de barrido (DSC).

La temperatura de transición vítrea, T_g , se determinó mediante un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler Toledo, modelo DSC821 (figura 7.8); la rapidez de calentamiento se efectuó a 10°/min, con atmósfera inerte de nitrógeno, en un rango de temperatura de -10 a 60 °C. La T_g del homopolímero se encuentra alrededor de 32 °C¹¹, pero en algunos casos puede aumentar por entrecruzamiento o disminuir por plastificación de agua o emulsificante.

7.7 Distribución de tamaños de partícula

Las determinaciones de distribución de tamaños de partícula se efectuaron mediante un equipo de dispersión de luz (*del inglés, Quasi Static Dynamic Light Scattering QDLS*, figura 7.9). El equipo consta de una celda de cuarzo donde se incorpora la muestra; se incide un haz de luz con un láser helio-argón. La intensidad de luz dispersada es proporcional al número, tamaño, volumen y diferencia de índices de refracción entre las partículas dispersas y el medio continuo. En la polimerización de medios dispersos, puede existir una o más distribuciones de tamaños de partículas y el equipo debe de ser capaz de reconocer entre una población y otra.



Figura 7.9. Equipo de medición de distribución de tamaños de partícula, Nicomp 380.

Cuando la distribución de tamaños es unimodal el equipo presenta el diámetro promedio y la desviación estándar; si existen uno o más picos, el Nicomp 380 presenta el diámetro y el porcentaje de cada pico en la población total.

Se efectuaron determinaciones de dispersión de luz a aquellas muestras que presentaron estabilidad a temperatura ambiente.

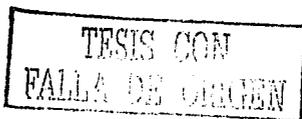
Capítulo VIII

Resultados y análisis

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las reacciones de polimerización en emulsión bajo los diagramas de fases agua-acetato de vinilo-NF12.

8.1 Determinación de puntos de enturbiamiento. Sistema Agua-NF 12

El punto de enturbiamiento (*del inglés cloud point*) es un parámetro clásico de los tensoactivos no iónicos etoxilados que delimita las regiones de una y dos fases. La curva de enturbiamiento típica de los no iónicos etoxilados se caracteriza por presentar respecto a la temperatura un mínimo en solubilidad, a este mínimo se le conoce como *Punto Crítico de Solubilidad Inferior (PCSI)*. El PCSI para el sistema binario nonil fenol de 12 moles de óxido de etileno (NF12) en agua se localiza a una composición de emulsificante del 6.75% en peso; Justamente en esta zona la diferencia Δ entre el punto de translucidez y enturbiamiento alcanza un máximo; por debajo de este punto, el tensoactivo forma agregados micelares que incrementan de tamaño conforme incrementamos la temperatura. La región que se localiza a la izquierda del punto de enturbiamiento es una zona rica en agua con poca cantidad de tensoactivo, mientras que la región derecha al punto de enturbiamiento es "rica en anfifilo" (figura 8.1.).



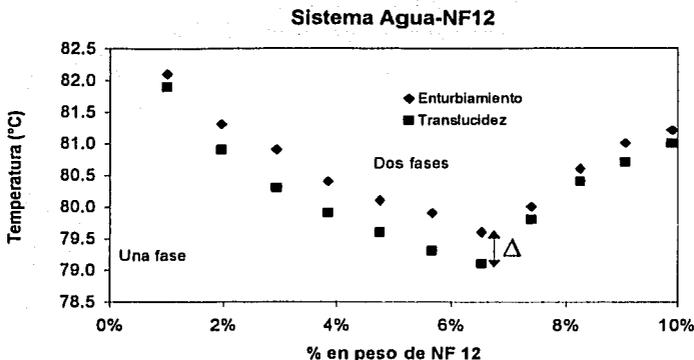


Figura 8.1. Puntos de enturbiamiento y translucidez para el sistema agua-NF12.
Desviación estándar ± 0.2 °C.

El diagrama binario agua-NF12 es la plataforma que sustenta las condiciones óptimas temperatura-composición; es la base que define y acota la región de solubilidad e insolubilidad. Si se sitúa el sistema agua-tensoactivo en la región de dos fases a la composición del PCSI y si se disminuye lentamente la temperatura, la tensión interfacial tiende a cero conforme el sistema se acerca al punto crítico. Estados de tensión interfacial cercanos a cero implica la emulsificación espontánea de un sistema agua-aceite-tensoactivo, donde en este caso el aceite corresponde al monómero. En las vecindades del punto crítico, el tensioactivo alcanza el máximo número de agregación, lo que implica un mayor reservorio de monómero y un tamaño de partícula homogéneo^{12, 21, 27}. Con este esquema es posible ubicar la reacción de polimerización justo por debajo del PCSI en donde se obtienen los menores estados de energía interfacial y el máximo número de agregación.

8.2 Simetrización del sistema agua-NF12

La simetrización de un sistema binario es de gran utilidad en la evaluación de las composiciones en equilibrio de cada una de las fases en coexistencia, en la determinación del punto crítico de solubilidad y en la obtención de parámetros termodinámicos como la energía libre en exceso. Si en un sistema los volúmenes molares de los componentes son diferentes, entonces se presentará asimetría. Tal es el caso de los tensoactivos no iónicos en disolución. Para la determinación exacta del PCSI del binario agua-NF12 (figura 8.1) se recurrió a la simetrización (Capítulo II, sección 2.5). En la figura 8.2 se presenta la simetrización de los datos experimentales del sistema binario agua-NF12 (tabla 11.10). Mediante esta técnica es posible la determinación del PCSI con mayor confiabilidad.

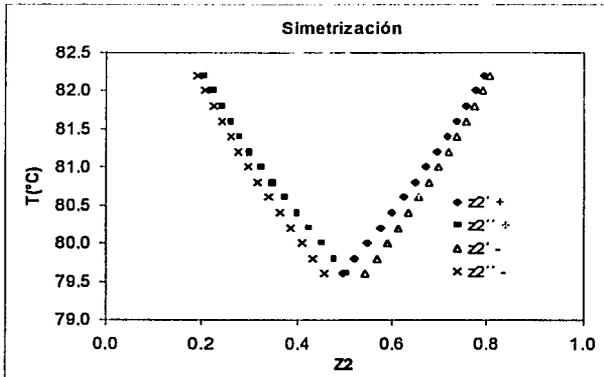
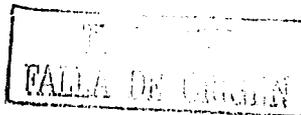


Figura 8.2. Simetrización del diagrama binario agua-NF12; enturbiamiento = +, translucidez = -.

A continuación se presenta el cálculo de la energía libre en exceso para el sistema binario simetrizado agua-NF12 mediante Margules de dos sufijos (ecuación 2.17).



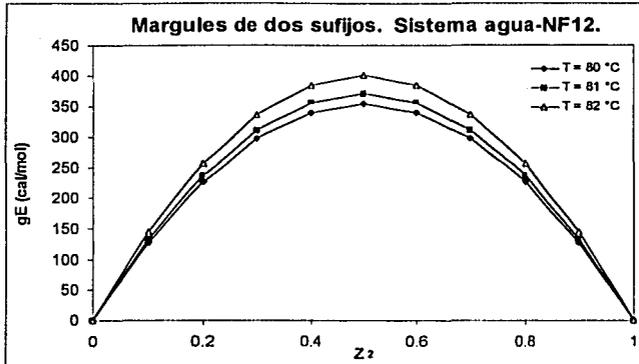


Figura 8.3. Energía libre en exceso calculada en función de la composición normalizada para el sistema binario agua(1)-NF12(2).

Margules de dos sufijos es una función simétrica porque cumple que para $x_1 = 0$, $g^E = 0$. Esta ecuación proporciona expresiones para el cálculo del coeficiente de actividad (figura 8.3).

8.3 Diagramas de fases agua-monómero-tensoactivo y la movilidad de la temperatura mínima de translucidez con la presencia de acetato de vinilo

La hipótesis que fundamenta y garantiza la estabilidad de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo, es el equilibrio entre el abatimiento hacia menor temperatura y concentración de la Temperatura Mínima de Translucidez (TMT) con la presencia de monómero y la recuperación a su posición inicial a medida que el monómero se consume. Durante el transcurso de la reacción, el diagrama binario agua-NF12 se abate drásticamente a medida que se incrementa en el

sistema la relación agua / monómero. La adición de monómero provoca la deshidratación del tensoactivo no iónico, por consecuencia, que la curva de enturbiamiento del sistema agua-NF12 se desplace hacia menor concentración y temperatura y que la reacción se localice en la *región II* del diagrama ternario de enturbiamiento y solubilización. El monómero provoca en el sistema binario el fenómeno de aneutropía (abatimiento del punto de enturbiamiento), las estructuras micelares que envuelven a la fase oleosa se rompen, por lo que el emulsificante segrega en dos fases: una de ellas rica en agua con tensoactivo disuelto y la otra rica en monómero con tensoactivo disperso (figuras 8.4, 8.5 y 8.6).

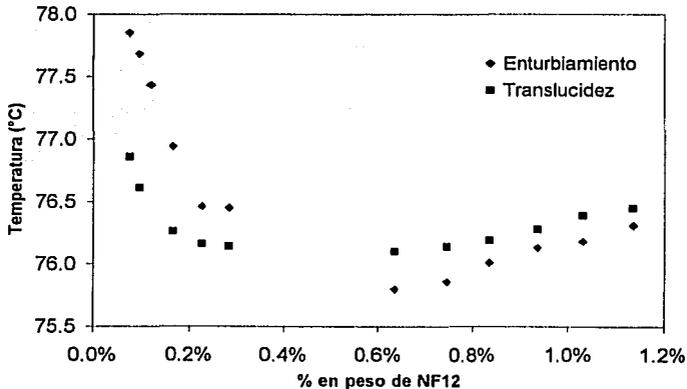


Figura 8.4. Puntos de enturbiamiento y translucidez para el sistema acetato de vinilo-nonil fenol de 12 moles-agua. Relación Agua / Acetato de vinilo: 90.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

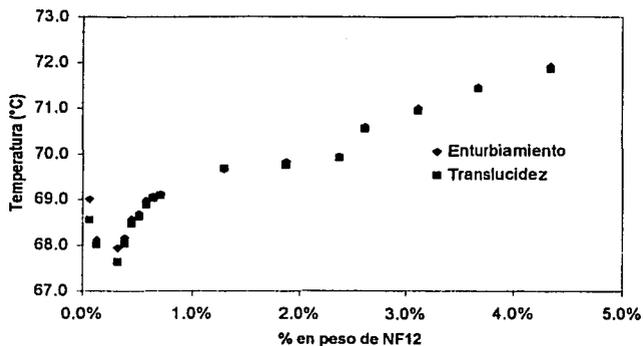


Figura 8.5. Puntos de enturbiamiento y translucidez para el sistema acetato de vinilo-nonil fenol de 12 moles-agua. Relación Agua / Acetato de vinilo: 71.4.

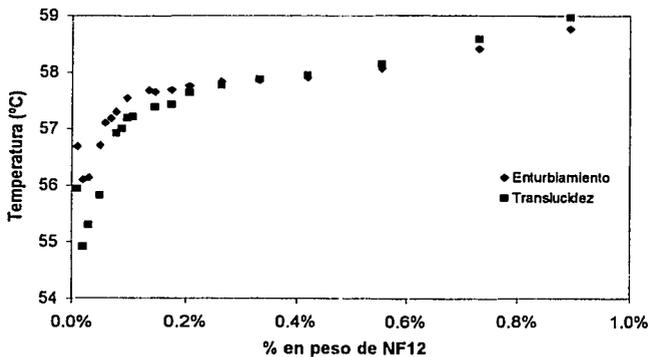


Figura 8.6. Puntos de enturbiamiento y translucidez para el sistema acetato de vinilo-nonil fenol de 12 moles-agua. Relación Agua / Acetato de vinilo: 47.8.

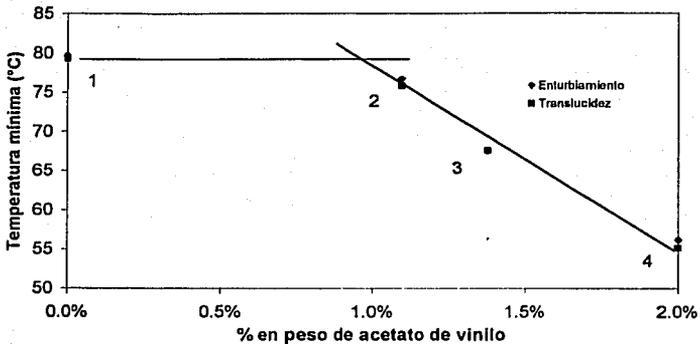


Figura 8.7. Movilidad de la temperatura mínima del sistema binario agua-NF12 a medida que se aumenta la concentración de acetato de vinilo; 1: binario agua-NF12 (PCSI); 2: agua/monómero = 90; 3: agua/monómero = 71.4; 4: agua/monómero = 47.8.

Con la presencia de monómero, en la figura 8.7. se observa la movilidad de la TMT del sistema binario agua-NF12 (tabla 11.5). Por debajo del 1% en peso de acetato de vinilo la TMT no varía sustancialmente. Esta es una zona favorable para efectuar el proceso de polimerización debido a que no se producen fluctuaciones. Para lograr que la TMT no disminuya significativamente es necesario un control adecuado del gasto de monómero y dosificarlo en cantidades pequeñas. Si se aumenta la concentración de monómero en la fase acuosa se promueve la segregación del emulsificante a la fase oleosa que desfavorece el proceso de polimerización.

8.4 Sistema agua-acetato de vinilo-NF12. Diagrama Ternario de Enturbiamiento y Solubilización (DTES)

El Diagrama Ternario de Enturbiamiento y Solubilización (DTES) a composición constante de emulsificante es la plataforma del sistema de tres componentes (agua-acetato de vinilo-NF12), necesario para la predicción de las zonas de estabilidad e inestabilidad. La hipótesis es la siguiente: Si una emulsión agua-monómero-emulsificante es estable antes de la polimerización, el latex al final de la polimerización será estable. Para la construcción de este sistema se seleccionó la composición del PCSI del sistema binario agua-NF12, debido a que en esta región las energías interfaciales agua-acetato de vinilo tienden a cero, promoviendo una emulsión estable.

En la figura 8.8. se muestra el DTES para el sistema agua-acetato de vinilo-NF12, construido a una composición constante de emulsificante (6.75% en peso de NF12 en agua, equivalente al PCSI). En este diagrama se pueden identificar varias regiones importantes: En *la región I* el NF12 se localiza en la fase acuosa, formando agregados micelares, donde es posible efectuar la polimerización; en esta zona el emulsificante y el monómero forman una microemulsión⁵⁴, a concentraciones pequeñas de acetato de vinilo el monómero se solubiliza dentro de las micelas; en *la región III* se observa el predominio de dos fases: una fase acuosa con tensoactivo disuelto y una fase orgánica rica en anfifilo. En la fase orgánica, el emulsificante al parecer presenta dos alternativas probables de reparto: la dispersión del anfifilo en el monómero o la dispersión de monómero en el emulsificante. Esta última alternativa dependerá de la relación volumétrica anfifilo-monómero. Si se sitúa la reacción de polimerización en la región III el tensoactivo en la fase acuosa no será suficiente para estabilizar las partículas de polímero en crecimiento, debido a que en esas condiciones todo el emulsificante segregará hacia la fase oleosa.

En la *región II*, el sistema acetato de vinilo en agua se comporta como una emulsión aceite en agua, que a temperatura ambiente es lechosa y estable por un tiempo. En esta zona el NF12 se encuentra estabilizando al monómero, pero la polimerización no se efectúa porque a esas condiciones, no se favorece la descomposición del iniciador. En este trabajo no se contempló la reacción de polimerización del acetato de vinilo mediante un iniciador del tipo redox, que permite efectuar la reacción de polimerización en emulsión a temperatura ambiente, mediante la descomposición del par oxidante-reductor. El proceso de reacción típico se efectúa mediante la iniciación por descomposición térmica del persulfato de potasio o de amonio en la fase acuosa. El uso de iniciadores del tipo redox permite efectuar la reacción de polimerización en la *región II* del DTES.

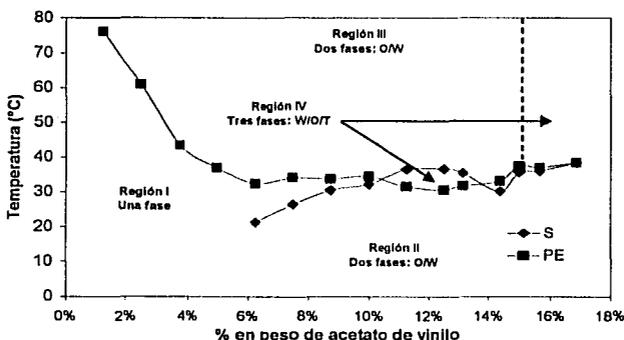
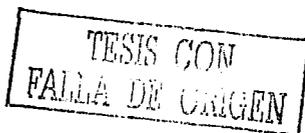


Figura 8.8. Diagrama Ternario de Enturbiamiento y Solubilización (DTES) a composición constante de emulsificante (6.75%, correspondiente al PCSI del binario agua-NF12). Sistema agua-acetato de vinilo-NF12. Acetato de vinilo (O) en agua (W) a composición constante de tensoactivo (T). PE: Punto de enturbiamiento; S: Solubilización.

La línea punteada de la figura 8.8. indica que el sistema sufre una transición de fases. Si se localiza el sistema en la *región III* y se aumenta la concentración de monómero, el sistema súbitamente cambia de dos a tres fases.



8.5 Sistema agua-acetato de vinilo-NF12-NFS10

La presencia de pequeñas cantidades del tensoactivo aniónico (NFS10) produce el fenómeno de hidrotropía, es decir, se genera un aumento de la solubilidad en la fase acuosa del emulsificante no iónico (NF12) y esto es equivalente al incremento en el número de moles de óxido de etileno en la molécula de anfifilo, dando como resultado un desplazamiento en la curva de enturbiamiento hacia mayores temperaturas. A nivel molecular, el NFS10 solvata las cadenas de óxido de etileno formando puentes de hidrógeno, estabilizando a la molécula con la carga negativa del ión sulfato, lo que provoca mayor estabilidad al incrementar la temperatura. A una composición del 3.75% en peso de monómero (figura 8.8., punto 3) y 0.4% en peso de NFS10, la temperatura de enturbiamiento se eleva desde 43.3°C hasta 76.5 °C. La presencia del emulsificante aniónico en el sistema agua-acetato de vinilo-NF12 no provoca un incremento homogéneo de la curva de puntos de enturbiamiento. A concentraciones pequeñas de acetato de vinilo y NFS10 se observa notablemente la elevación del punto de enturbiamiento, mientras que a concentraciones mayores de monómero se requiere una mayor cantidad de NFS10 para elevar la temperatura de enturbiamiento hasta un límite en el cual la movilidad casi no se aprecia. Este límite corresponde a la región donde se localizan tres fases (agua-monómero-emulsificante). Conforme se incrementa la cantidad de monómero en el sistema, la temperatura de enturbiamiento disminuye drásticamente. Durante la reacción, existe un equilibrio entre el abatimiento y la recuperación de la curva de enturbiamiento provocado por el acetato de vinilo y el NFS10, respectivamente. El monómero desplaza a menor concentración y temperatura la curva de enturbiamiento, promoviendo que se reduzca la región micelar del diagrama agua-NF12 y el emulsificante segregue de la fase acuosa a la fase oleosa, desprotegiendo a las partículas de polímero en crecimiento; por otro lado, el NFS10 mediante solvatación y estabilidad eléctrica,

promueve el desplazamiento de la temperatura de enturbiamiento hacia mayor concentración y temperatura, promoviendo que el emulsificante migre de la fase oleosa a la fase acuosa. Durante la reacción, la influencia del tensoactivo no iónico prevalece sobre el iónico y provoca que este equilibrio de movilidad entre fases se favorezca hacia la aneotropía (disminución del punto de enturbiamiento hacia menor concentración y temperatura) generando la desestabilidad del látex; la adecuada dosificación del monómero garantiza que la TMT del binario agua-NF12 se restaurará a su posición original, que el emulsificante se localice en la fase acuosa formando agregados micelares y que se favorezca el proceso de polimerización, condición necesaria para la estabilidad del latex.

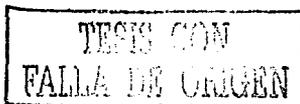
8.6 Polimerización en emulsión del acetato de vinilo en presencia del NF12

Si se efectúa la polimerización en emulsión del acetato de vinilo con NF12 y se adiciona el monómero en un tiempo de dos horas, la emulsión sufre inestabilidad por arriba del 20% en sólidos, presentando formación de grumos y por consecuencia la coagulación del látex. La inestabilidad se debe al abatimiento de la curva de puntos de enturbiamiento del diagrama binario agua-NF12, que provoca la segregación del emulsificante a la fase oleosa (monómero) y la desestabilidad o coagulación del polímero en la fase acuosa; esta inestabilidad puede disminuirse al incrementar el tiempo de dosificación o disminuir el gasto de monómero, de tal forma que el monómero remanente en la fase acuosa reaccione rápidamente y se evite la excesiva movilidad de la TMT hacia menor concentración y temperatura, permitiendo al sistema agua-NF12 recuperar el estado inicial de equilibrio. Con esta alternativa se mantiene en todo momento la reacción en condiciones *starved* (consumo instantáneo del monómero), porque la rapidez de adición de monómero es menor a la rapidez de polimerización; el

monómero libre en la fase acuosa reaccionará instantáneamente, se mantendrá el punto crítico de solubilidad inferior del binario agua-NF12 en su posición original y se situará la reacción de polimerización en la *región I* del DTES.

Durante la reacción, el monómero que no reacciona se vaporiza rápidamente provocando alto reflujo. La cantidad de reflujo en el condensador es una medida de la eficiencia de la reacción. Alto reflujo implica baja rapidez de reacción y la segregación del NF12 a la fase oleosa. Para asegurar la eficiencia del emulsificante no iónico se decidió localizar la reacción de polimerización justo por debajo del punto crítico de solubilidad inferior del diagrama binario agua-NF12, logrando que las energías interfaciales agua-monómero tiendan a cero y al mismo tiempo favorecer la emulsión.

Se efectuó la reacción de polimerización de acetato de vinilo al 10% en sólidos y se obtuvo un latex estable a temperatura ambiente, sin sedimentación de polímero en el fondo del recipiente. A bajo contenido en sólidos (concentraciones menores al 10%) el sistema se localiza en la región de estabilidad (figura 8.8., *región I*) y el emulsificante se encuentra en la fase acuosa formando agregados micelares. La conversión que se alcanzó fue del 90.6% en un tiempo de adición de monómero de 2 horas. En todas las reacciones de polimerización se ajustó el tiempo de adición de acetato de vinilo a dos horas, con el objeto de minimizar los tiempos de reacción, pero a sólidos mayores al 20% esto no es posible, porque la rapidez de adición de monómero es mayor a la rapidez de reacción, lo que provoca una acumulación de monómero en fase acuosa que disminuye la TMT del binario agua-NF12 y el sistema cae en la zona de inestabilidad (figura 8.8., *región III*).



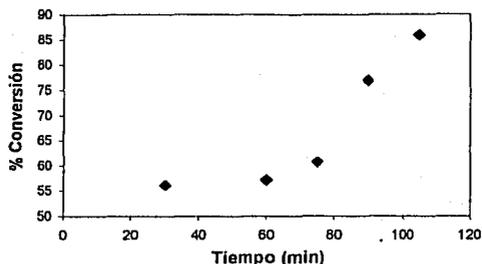
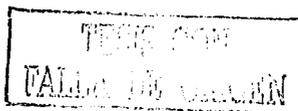


Figura 8.9. Polimerización en emulsión del acetato de vinilo al 20% en sólidos, en presencia de NF12. Tabla 12.28, reacción 2. Composición: 6.75 % en peso correspondiente al PCSI del binario agua-NF12.

En la figura 8.9. se observa que la reacción alcanza una conversión del 85%. La baja conversión deriva de la inestabilidad intrínseca del emulsificante al localizarse la reacción en la *región III* por un exceso de monómero libre sin reaccionar, lo que provoca la coalescencia del polímero en la fase acuosa; por arriba del 85% de conversión, el latex se desestabilizó completamente presentándose la coagulación, por lo que fue necesario detener la reacción. Al inicio, la conversión permanece constante, mientras que a los 70 minutos de reacción se incrementa monótonamente. En este caso no se operó con tiempo de agotamiento.

En la figura 8.10 se observa que al inicio de la reacción la conversión aumenta repentinamente hasta un 28% y se incrementa monótonamente hasta 47% en un tiempo de dos horas. Para esta reacción se disminuyó el gasto de monómero, de tal forma que la adición se efectuó sin agotamiento en 2 horas con 45 minutos. En los últimos 45 minutos, la reacción alcanza aproximadamente un 90% de conversión (Tabla 12.28, reacción 2). Al inicio de la reacción, el número de partículas N se incrementa al igual que la rapidez de reacción R_p , porque la rapidez de reacción es directamente proporcional al número de partículas; conforme avanza la reacción llega un momento en que N permanece constante,



es decir, $R_p = cte$. Durante este periodo las partículas crecen de tamaño y se hinchan hasta que todo el monómero se agota y R_p disminuye. En la tabla 8.4 se muestra el número de partículas y el área por partícula para los latexes con mayor estabilidad a temperatura ambiente.

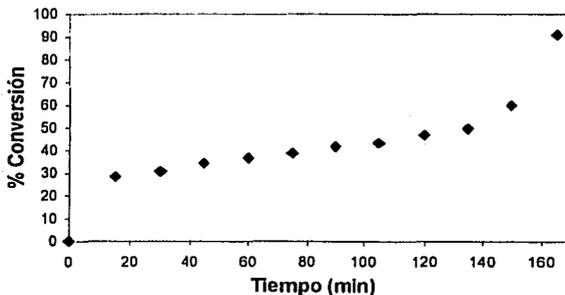
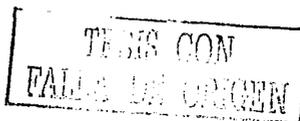


Figura 8.10. Polimerización en emulsión del acetato de vinilo al 30% en sólidos, en presencia de NF12. Tabla 12.28, reacción 3. Composición: 6.75 % en peso base agua correspondiente al PCSI del binario agua-NF12.

La emulsión se mantuvo estable durante 24 horas y al término de ese tiempo se separó en dos fases. Los resultados obtenidos indican que los latexes obtenidos en un tiempo de dos horas y a concentraciones menores al 10% en sólidos son estables. Los pesos moleculares viscosimétricos que se obtienen oscilan entre 20,000 a 25,000 g/gmol.

Bajo las condiciones de operación del reactor (temperatura y composición de emulsificante) establecidas por el DTES y el tiempo de reacción (dos horas), el tensoactivo no iónico no logra la estabilidad de las partículas de polímero crecientes, desestabilizando la reacción por arriba del 20% en sólidos. Esta inestabilidad se produce debido a que la rapidez de adición de monómero es mayor que la rapidez de reacción; la cinética de reacción es una función directa de la temperatura, de la concentración de monómero, del tipo y concentración del

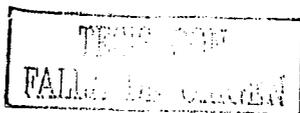


emulsificante y a su vez del número de partículas, que es determinado por el emulsificante al inicio de la reacción; el monómero que no ha reaccionado en la fase acuosa genera el fenómeno de aneotropía provocando que la curva de enturbiamiento del no iónico se abata a menor temperatura y concentración; bajo estas condiciones el sistema cruza la frontera que divide la *región I* y la *región III* del DTES, el emulsificante segrega de la fase acuosa a la fase orgánica y las partículas de polímero que se forman en la fase acuosa se desestabilizan. Las polimerizaciones efectuadas únicamente con el NF12 generan polímeros con bajos pesos moleculares (20,000 a 25,000 g/gmol). Chern, Chorng-Shyan *et. al.* (14) demuestran que para el caso del estireno el uso combinado de dos emulsificantes: lauril sulfato de sodio (LSS) y nonil fenol etoxilado de 40 moles de óxido de etileno (NF40) generan micelas con mayor estabilidad y que al parecer el NF40 impide el paso de radicales libres de la fase acuosa hacia el interior de la partícula. Para el caso de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo con NF12, los bajos pesos moleculares pueden deberse a la alta transferencia de cadena y a la formación de una coraza no iónica que impide la transferencia de radicales libres hacia el interior y exterior de la partícula.

8.7 Polimerización en emulsión del acetato de vinilo en presencia del NFS10

La polimerización del acetato de vinilo en presencia de nonil fenol etoxilado sulfato de sodio de 10 moles de óxido de etileno (NFS10) dio como resultado un latex estable y con poco grumo. Durante la reacción hubo poco reflujo. Para fines comparativos la concentración de NFS10 en la reacción fue del 6.75% w/w base agua (concentración base el PCSI del binario agua-NF12).

A consecuencia de la ausencia de reflujo en el condensador, la reacción es prácticamente instantánea. Al parecer, el tensoactivo aniónico estabiliza de forma



efectiva a las partículas en crecimiento manteniendo al reactor en condiciones *starved* (consumo instantáneo de monómero); la carga eléctrica del emulsificante aniónico es equivalente a una coraza permeable que permite la transferencia de radicales libres al interior y exterior de la partícula ($\bar{n} < 0.5$), obteniéndose por consecuencia mayores pesos moleculares. Como se observa en la figura 8.11. la conversión es monótona creciente alcanzando casi un 100%. Se obtuvo un peso molecular alrededor de 150,000 g/gmol en dos horas de adición y una hora de agotamiento (Tabla 12.28, reacción 6).

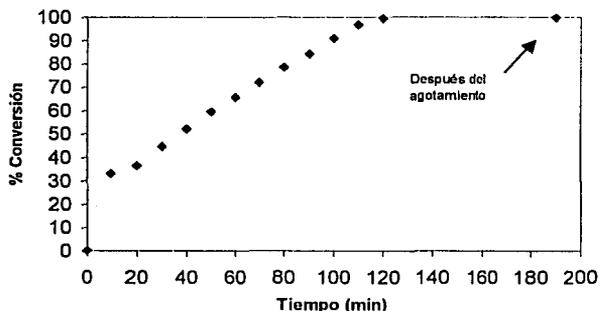


Figura 8.11. Polimerización en emulsión del acetato de vinilo al 30% en sólidos. Composición de emulsificante: NFS10 = 6.75% base agua. Tabla 12.28, reacción 6.

Mediante la sustitución del emulsificante no iónico por el aniónico, el latex que se obtuvo ha sido estable a temperatura ambiente sin presentar asentamiento del polímero en el fondo del recipiente y el peso molecular que se obtuvo es alto en comparación a los bajos pesos moleculares obtenidos con el NF12.

TEMPERATURA
FALLA DE ORIGEN

8.8 Polimerización en emulsión del acetato de vinilo en presencia del NF12 y NFS10

La polimerización en emulsión en presencia del emulsificante aniónico (NFS10) induce sobre la curva de enturbiamiento del binario agua-NF12 el fenómeno de *hidrotropla*; éste efecto favorece la polimerización en emulsión desplazando la curva de enturbiamiento hacia mayor temperatura y concentración, situando la reacción en la *región I* y manteniendo al monómero solubilizado dentro de las micelas; la presencia de NF12 sobre el diagrama binario produce el fenómeno de *aneotropla*, es decir, el abatimiento de la curva de enturbiamiento hacia menor concentración y temperatura, lo que provoca que el emulsificante segregue de la fase acuosa a la fase oleosa (monómero) y la reacción se desestabilice.

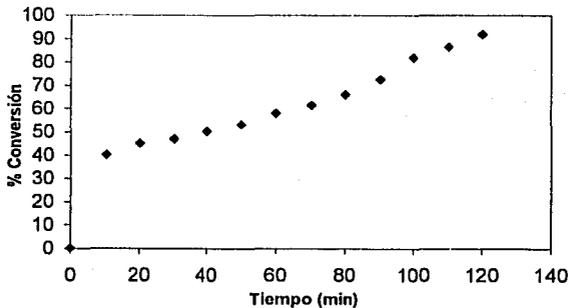
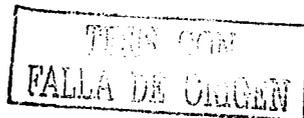


Figura 8.12. Polimerización en emulsión del acetato de vinilo al 30% en sólidos. Composición de emulsificantes base PCSI (6.75% w/w del binario agua-NF12): NF12=70%;NFS10=30%. Tabla 12.28, reacción 7.



Se efectuó la reacción de polimerización a una concentración de NFS10 al 30% w/w base el PCSI. Durante la reacción la cantidad de reflujo fue alta. El tiempo de reacción fue de dos horas sin agotamiento. Al término de la reacción el latex aparentemente presentaba estabilidad a temperatura ambiente pero después de un tiempo se rompió drásticamente en dos fases: la fase superior rica en emulsificante y la fase inferior rica en polímero coagulado (Tabla 12.28, reacción 7). La fase inferior se centrifugó para separar el polímero de la fase acuosa y evaluar la cantidad de emulsificante adsorbido en la superficie del látex. Mediante índice de refracción se cuantificó la concentración de emulsificante en el agua. El equipo no detectó variación en el índice de refracción por lo que se deduce que la cantidad de anfífilo en el polímero es pequeña y prácticamente todo el material migró a la fase superior. Aunque una mínima cantidad de emulsificante quede ocluida en el polímero, es suficiente para modificar las propiedades físicas y disminuir la temperatura de transición vítrea, por lo que se considera una impureza.

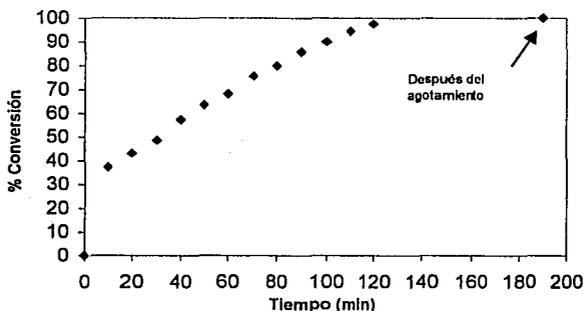
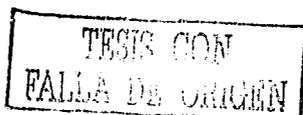


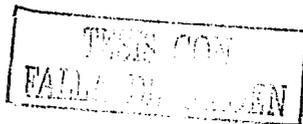
Figura 8.13. Polimerización en emulsión del acetato de vinilo al 30% en sólidos. Composición de emulsificantes base PCSI (6.75% del binario agua-NF12): NF12=30%;NFS10=70%. Tabla 12.28, reacción 8 y 9.



La figura 8.13 muestra la polimerización en emulsión a una proporción del 70% en peso del emulsificante aniónico y 30% en peso del emulsificante no iónico base el PCSI del binario agua-NF12. La reacción se efectuó en 2 horas de adición y una hora de agotamiento. La conversión que se alcanza es prácticamente el 100%. Durante el transcurso de la reacción, el reflujo fue mínimo por lo que se deduce que la eficiencia de la reacción aumentó considerablemente. Al término de la reacción, la emulsión polimérica se mantuvo bajo agitación a 50°C, manteniéndose por media hora a esa temperatura; esta política de enfriamiento permite que el poco emulsificante no iónico segregado de la fase acuosa se adsorba en la superficie de la partículas poliméricas; al término de este tiempo, el latex se enfrió lentamente hasta temperatura ambiente. Con esta alternativa se incrementa la estabilidad del latex, permitiendo la reincorporación del no iónico a la superficie y minimizando el efecto cinético que gobierna la reincorporación del anifilo. En la *región II*, el emulsificante actúa como agente tensoactivo adsorbiéndose en la superficie del látex. La emulsión resultante se ha mantenido estable, obteniendo un peso molecular viscosimétrico de 90,000 a 100,000 g/gmol.

8.9 Polimerización en emulsión del acetato de vinilo en presencia de NF12, NFS10 y etilenglicol

El etilenglicol es un compuesto de bajo peso molecular que en la mayoría de las formulaciones (recubrimientos, adhesivos y películas plásticas) se usa como plastificante (disminuye la temperatura de transición vítrea del material). Otra ventaja que presenta este material es la capacidad de incrementar la solubilidad de materiales en medio acuoso. Se preparó una disolución de NF12 en agua cuya composición es del 6.75% w/w de emulsificante base la composición del PCSI. En una celda de vidrio instalada en un control de temperatura se



adicionó gota a gota a la mezcla agua-tensoactivo, etilenglicol, y se observó que por sí mismo el etilenglicol no incrementa la temperatura de enturbiamiento. A una composición constante de etilenglicol (20% en peso base agua) se añadió gota a gota NFS10, hasta que la temperatura de enturbiamiento se elevó súbitamente. A esa composición se efectuó la reacción del acetato de vinilo en presencia de NF12, NFS10 y etilenglicol; la composición global de etilenglicol en el reactor fue del 14% $\%I_w$. Esta composición fue determinada mediante el incremento en el punto de enturbiamiento de la mezcla agua-acetato de vinilo-NF12-NFS10 de composición conocida al adicionar etilenglicol. Las determinaciones se efectuaron en una celda de vidrio enchaquetada.

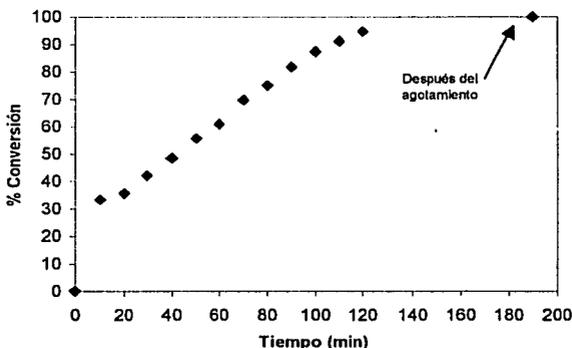
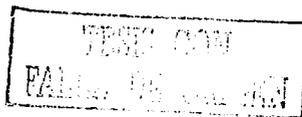


Figura 8.14. Polimerización en emulsión del acetato de vinilo al 30% en sólidos. Composición de emulsificantes base PCSI (6.75% del binario agua-NF12): NF12=50%;NFS10=50%. El etilenglicol sustituye un 20% de agua. Tabla 12.28, reacción 10.

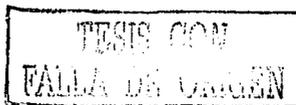
Se seleccionó la composición de la mezcla de emulsificantes NF12: 50% y NFS10: 50% base el PCSI del binario agua-NF12 debido a que a esta composición se presenta inestabilidad durante la polimerización; el porcentaje en composición en sólidos se mantuvo al 30%. Durante el curso de la reacción se apreció reflujó en el condensador pero en menor cantidad respecto a las reacciones efectuadas solo



con NF12. Al término de la polimerización se mantuvo la temperatura en 50°C por media hora, se dejó enfriar la mezcla lentamente hasta llegar a temperatura ambiente, permitiendo al NF12 incorporarse nuevamente a la fase acuosa. Aparentemente la emulsión resultante presentaba estabilidad pero al término de 24 horas se rompió drásticamente (Tabla 12.28, reacción 9).

8.10 Polimerización en emulsión del acetato de vinilo con lauril sulfato de sodio

Tradicionalmente, la polimerización en emulsión de monómeros vinílicos y acrílicos se efectúa mediante el uso del lauril sulfato de sodio (LSS). La mayoría de los autores han reportado polimerizaciones con este material (emulsificante aniónico) porque ha funcionado con monómeros poco solubles en agua. Para fines comparativos, se polimerizó en presencia de este emulsificante. Las condiciones de reacción se mantuvieron constantes de tal forma que se pudiese comparar entre una polimerización y otra. Durante el transcurso de la reacción la cantidad de reflujo fue mínima. La dispersión polimérica resultante presentó estabilidad a temperatura ambiente durante un tiempo definido y posteriormente parte del polímero se depositó en el fondo del recipiente.



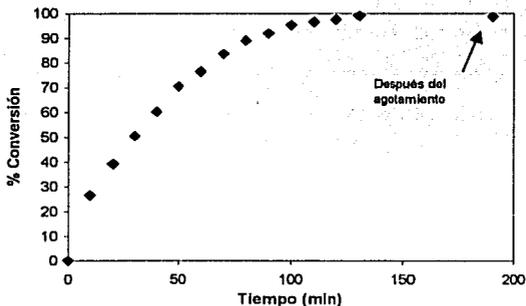


Figura 8.15. Polimerización en emulsión del acetato de vinilo al 30% en sólidos. Composición de emulsificantes SDS = 6.75% base agua. Tabla 12.28, reacción 5.

La curva de conversión contra el tiempo es monótona creciente. La conversión que se alcanzó fue del 98.5%.

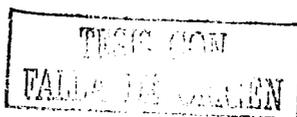
8.11 Determinación de pesos moleculares mediante GPC y viscosimetría capilar

Se obtuvieron los momentos de la distribución de pesos moleculares y la polidispersidad de cada uno de los polímeros, las determinaciones se efectuaron por duplicado; a continuación se muestran los resultados en la siguiente tabla. Las condiciones de reacción, composiciones y la simbología para cada polímero se encuentran en la tabla 12.28.

Polimero	Mw	Mv	Mn	Mz	Mz+1	Polidispersidad
0	72640	25800	17310	306243	520735	4.14
0	76606	25800	19592	347139	538513	3.95
P0	74623	25800	18451	326691	529624	4.04
1	71640	28880	17310	266243	448735	4.14
1	81607	28880	17593	347140	590513	4.64
P1	76623	28880	17451	306691	519624	4.39
2	81728	21685	16519	371171	607095	4.95
2	81012	21685	16570	368768	606931	4.89
P2	81370	21685	16544	369969	607013	4.91
3	172574	27950	23244	585851	818815	7.42
3	180198	27950	25184	598519	827817	7.16
P3	176386	27950	24214	592185	823316	7.29
4	266767	28052	27751	682891	857023	9.61
4	266174	28052	27951	681074	855841	9.52
P4	266470	28052	27851	681982	856432	9.57
5	154624	24250	18261	610263	833831	8.47
5	162638	24250	18083	612209	831047	8.99
P5	158631	24250	18172	611236	832439	8.73
6	271871	148300	26381	692555	861740	10.31
6	271803	148300	26448	692786	862119	10.28
P6	271837	148300	26414	692670	861929	10.29
7	194359	19330	26665	588932	816147	7.29
7	190403	19330	26503	577419	806873	7.18
P7	192381	19330	26584	583175	811510	7.24
8	233903	100000	27350	640037	837337	8.56
8	235395	100000	27525	640575	837517	8.56
P8	234649	100000	27437	640306	837427	8.56
9	239132	91035	25451	654371	844609	9.40
9	238982	91035	25574	653376	844013	9.34
P9	239057	91035	25512	653873	844311	9.37
10	229755	86284	25211	635634	834132	9.11
10	235993	86284	25455	643674	836149	9.27
P10	232874	86284	25333	639654	835140	9.19
11	325185	190000	29059	732477	881016	11.19
11	323286	190000	29133	731837	881438	11.10
P11	324235	190000	29096	732157	881227	11.14

Tabla 8.1. Pesos moleculares determinados por GPC.

Como se observa en la tabla 8.1, se obtienen polidispersidades que oscilan entre 4 y 11; la alta polidispersidad se debe a la alta transferencia de cadena, especialmente para el caso del acetato de vinilo y a la coraza que forma el NF12

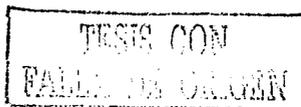


alrededor de la partícula, impidiendo la entrada y salida de radicales libres; los pesos moleculares obtenidos por esta técnica están referidos a los estándares de poliestireno usados en la calibración. En la determinación del peso molecular viscosimétrico se seleccionó de la literatura las constantes de Mark-Houwink-Sakurada para el acetato de polivinilo a 20°C en acetona (K : 1.58×10^{-2} g/mL y α : 0.69). Se calculó la constante de Huggins, k_h , para cada uno de los polímeros; A continuación se muestra una tabla con los valores para la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, k_h , el coeficiente de correlación Chi^2 y el peso molecular viscosimétrico, M_v . Las condiciones de reacción, composiciones y la simbología para cada polímero se encuentran en la tabla 12.2B.

Polímero	$[\eta]$	$k_h[\eta]^2$	k_h	Chi^2	Peso molecular Viscosimétrico: M_v
0	17.5	223.0	0.728	4.0×10^{-3}	25800
1	18.9	301.9	0.845	1.3×10^{-3}	28880
2	15.5	128.1	0.532	4.7×10^{-3}	21,600
3	18.5	289.3	0.848	1.5×10^{-3}	27,950
4	18.5	588.2	1.713	3.4×10^{-3}	28,000
5	16.8	215.3	0.768	5.7×10^{-4}	24,200
6	58.4	696.3	0.204	2.3×10^{-2}	148,300
7	14.3	373.2	1.820	1.2×10^{-2}	19,300
8	44.5	2067.3	1.043	1.3×10^{-3}	100000
9	41.7	1106.9	0.635	9.2×10^{-4}	91000
10	40.2	261.1	0.161	2.0×10^{-5}	86284
11	68.9	2272.1	0.479	6.6×10^{-4}	190,000

Tabla 8.2. Pesos moleculares determinados por viscosimetría (viscosímetro capilar de Cannon-Fenske). Ver apéndice, figuras y tablas 11.13 a 11.23.

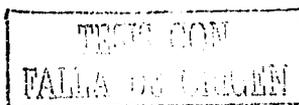
El parámetro Chi^2 se obtiene directamente del ajuste de los datos experimentales; Si las constantes que arroja el ajuste comulgan con los puntos experimentales entonces Chi^2 es pequeño y es aceptable. A medida que el peso molecular se incrementa, la viscosidad intrínseca aumenta también. En la tabla 8.2 se observa que los polímeros 6, 8, 9, 10 y 11 presentan alto peso molecular;



esto confirma que el NFS10, al igual que el LSS, favorece el intercambio de radicales libres, promoviendo que las cadenas activas de bajo peso molecular migren hacia la fase acuosa y dentro de la partícula las cadenas activas de mayor peso molecular crezcan libremente sin experimentar la terminación. En general, para todos los polímeros sintetizados, la constante de Huggins oscila entre 0 y 1 a excepción del polímero 4. Las variaciones en la constante de Huggins se pueden atribuir al peso molecular, a las ramificaciones en la cadena principal y al tipo de disolvente.

8.12 Temperatura de transición vítrea

En cualquier polímero polidisperso, la disminución de la temperatura de transición vítrea T_g , se atribuye principalmente al efecto del peso molecular; en un polímero, el peso molecular es una variable que afecta directamente las propiedades físicas del material; a bajos pesos moleculares cualquier propiedad (por ejemplo, T_g) no ha alcanzado su valor límite y por lo tanto en un material que presente una amplia distribución de pesos moleculares el valor de esta propiedad será menor; en cualquier material las impurezas que quedan ocluidas, por ejemplo restos de emulsificante y de agua, provocan que el material se plastifique y disminuya su T_g . En general, el análisis térmico muestra que el valor de la T_g para el acetato de polivinilo es relativamente cercano al valor reportado en la literatura¹¹ ($T_g = 32$ °C). Dependiendo del tipo de aplicación, la transición vítrea puede disminuirse o incrementarse. Para el caso de adhesivos, la formación mínima de película es un factor que depende de la T_g del polímero. A continuación se muestran los termogramas de los diversos polímeros sintetizados.



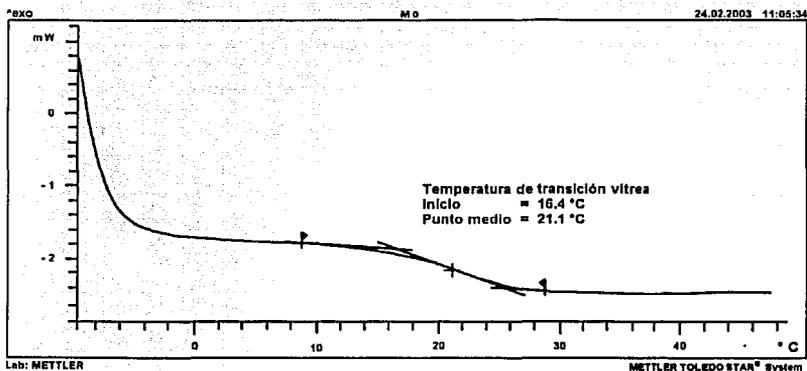


Figura 8.16. Termograma, polímero 0, clave R1-NF12-10.

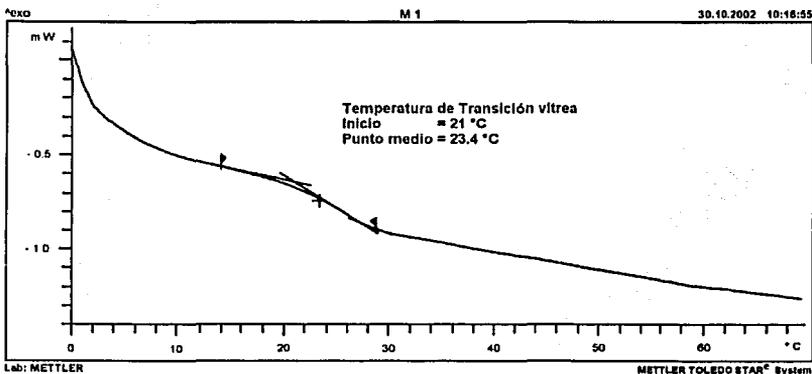


Figura 8.17. Termograma, polímero 1, clave R1-NF12-20.

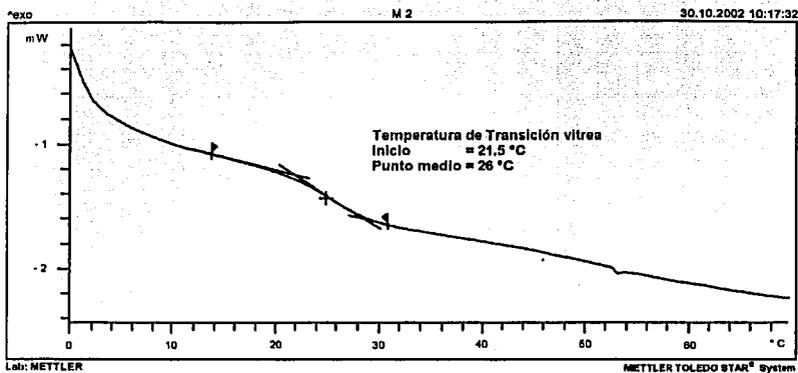


Figura 8.18. Termograma, polímero 2, clave R1-NF12-30.

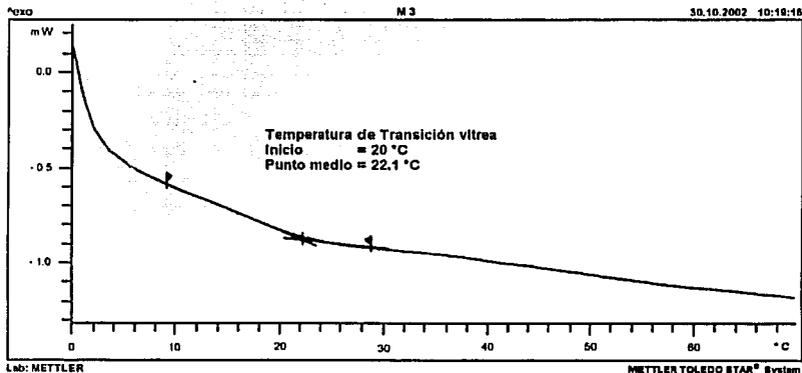


Figura 8.19. Termograma, polímero 3, clave R1-NF12-40

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

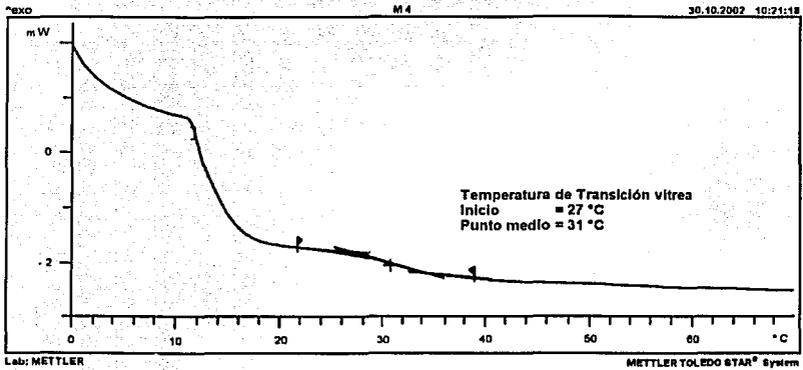


Figura 8.20. Termograma, polímero 4, clave R1-NF40-30

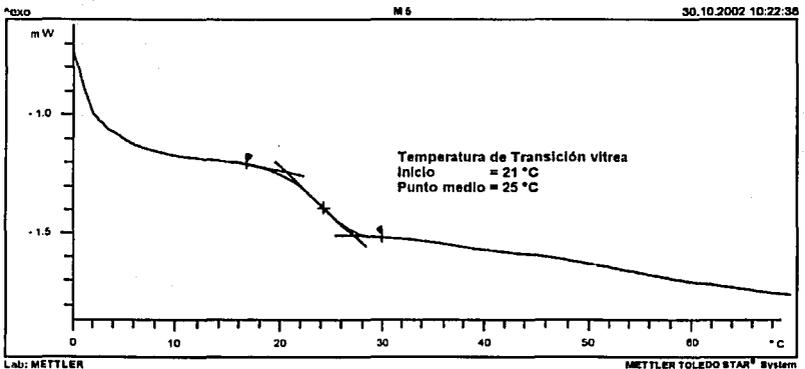
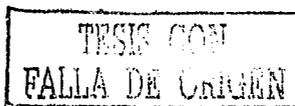


Figura 8.21. Termograma, polímero 5, clave S1-LSS-30.



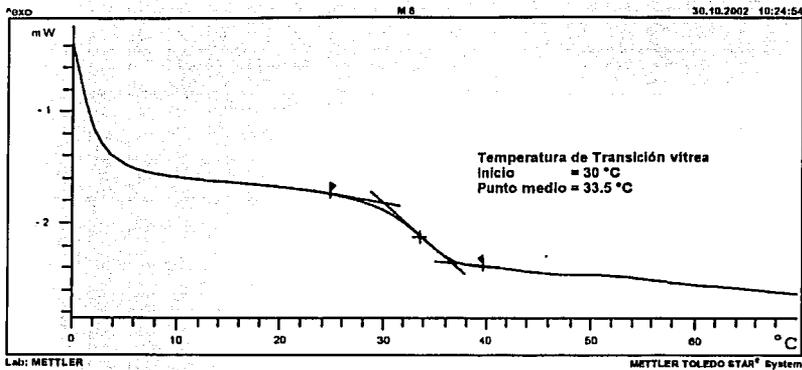


Figura 8.22. Termograma, polímero 6, clave S2-NFS10-30.

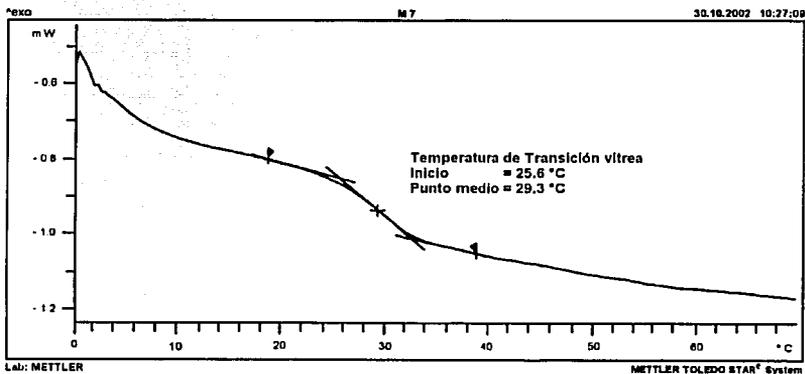


Figura 8.23. Termograma, polímero 7, clave M1-NF12-NFS10-30.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

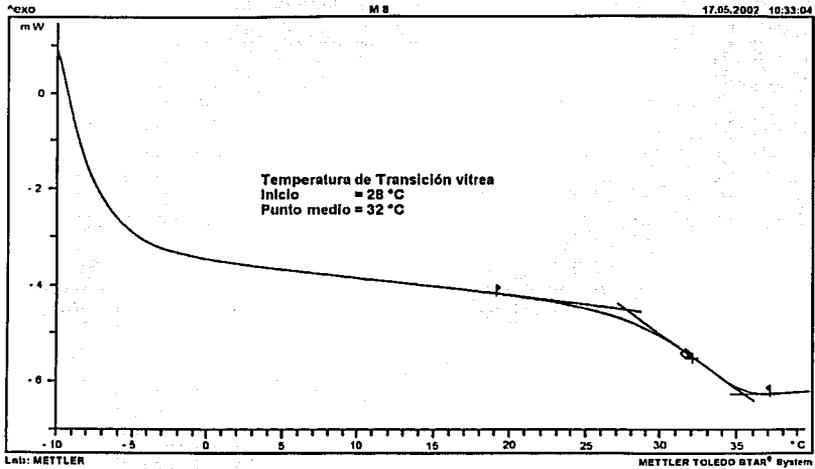


Figura 8.24. Termograma, polímero 8, clave M2-NF12-NFS10-30.

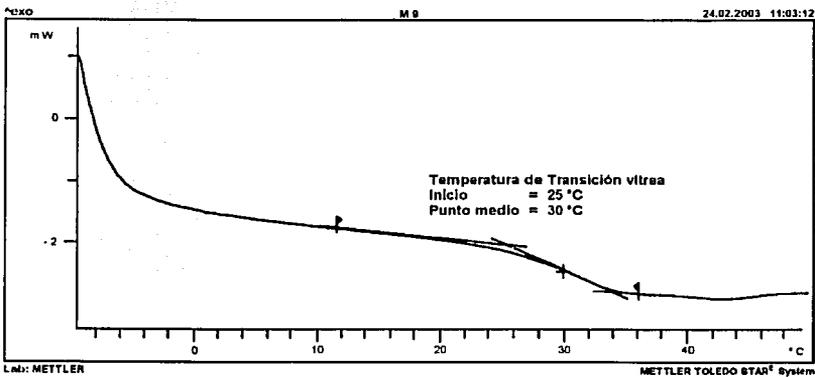
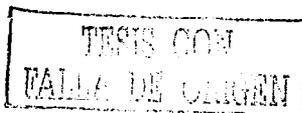


Figura 8.25. Termograma, polímero 9 (réplica del polímero 8), clave M2-NF12-NFS10-30.



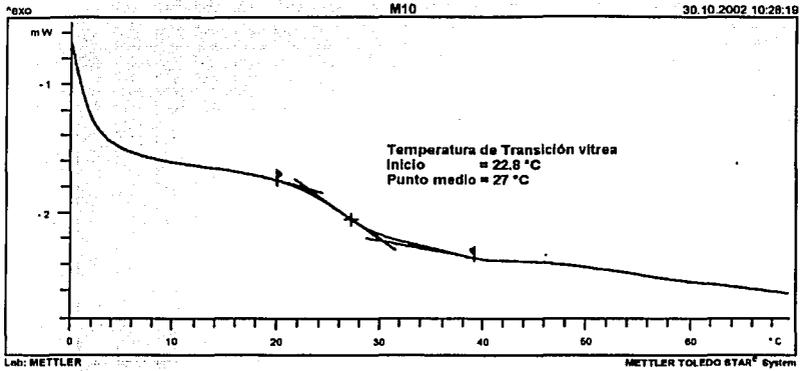


Figura 8.26. Termograma, polímero 10, clave M3-NF12-NFS10-EG-30.

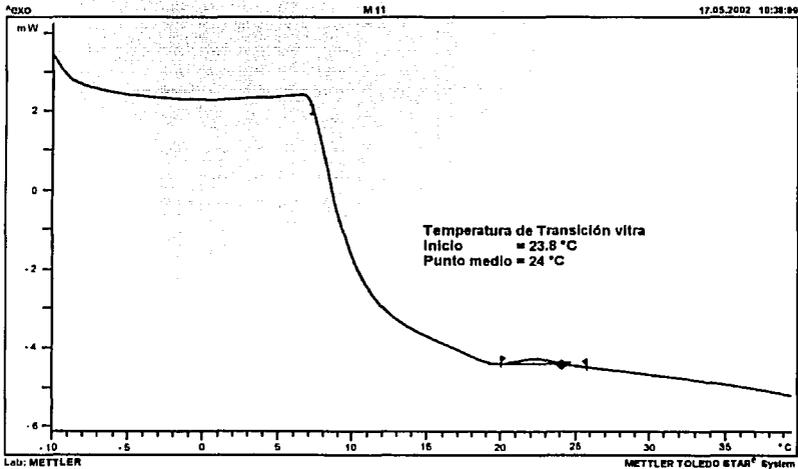


Figura 8.27. Termograma, polímero 11, clave M4-NF12-NFS10-60.

TESIS CON
 VALLA DE ORIGEN

8.13 Distribución de tamaños de partícula

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la determinación de tamaños de partícula. Las condiciones de reacción, composiciones y la simbología para cada polímero se encuentran en la tabla 12.28.

Polímero	Diámetro promedio (nm)	% desviación estándar	% de área de cada pico	Tipo de distribución
R1-NF12-10	134.6	3.9	-	Unimodal
R1-NF40-30	101.2	10.3	-	Unimodal
S2-NFS10-30	297.3	31	-	Unimodal
M2-NF12-NFS10-30	a) 40.6; b) 126.2; c) 418.2	-	a) 57.2; b) 16.5; c) 20.5	Trimodal

Tabla 8.3. Tamaños de partícula determinados en el Nicomp 380.

En la tabla 8.4 se muestra el cálculo del número de partículas por cm^3 y el área por partícula²⁰. Se observa que para una familia homóloga a mayor número de óxido de etileno el número de partículas es mayor, mientras que para su homomorfo sulfatado N disminuye. Esto concuerda con la literatura porque el número de agregación de los no iónicos es mayor al número de agregación de los aniónicos^{19, 20, 49}.

Polímero	$N \left[\frac{\text{partículas}}{\text{cm}^3} \right]$	$A \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{partícula}} \right]$
R1-NF12-10	6.8×10^{15}	5.7×10^{-10}
R1-NF40-30	1.6×10^{15}	3.2×10^{-10}
S2-NFS10-30	6.3×10^{13}	2.8×10^{-9}
M2-NF12-NFS10-30	a) 2.5×10^{16} ; b) 8.3×10^{14} ; c) 2.3×10^{13}	a) 5.2×10^{-11} ; b) 5×10^{-10} ; c) 5.5×10^{-9}

Tabla 8.4. Número de partículas y área por partícula calculados con el diámetro promedio.

En la tabla 8.3 se muestran los tamaños de partícula para los latexes que presentaron estabilidad a temperatura ambiente. El polímero 0 con la clave R1-NF12-10, presentó un tamaño de partícula acorde con su estabilidad; este latex fue polimerizado al 10% en sólidos y las condiciones de operación se ajustaron para situar la reacción dentro de la *región I* del DTES; en esta región la mezcla agua-monomero-tensoactivo es estable y translúcida, por lo que se confirma que la estabilidad de un latex depende fundamentalmente del tipo de emulsificante empleado y de la estabilidad de la emulsión sin reaccionar. La polimerización con NF40 presentó un tamaño de partícula inferior a la polimerización efectuada con NF12. Al parecer, el incremento en número de moles de óxido de etileno generó mayor estabilidad en el latex.

VOLUME-Weighted GAUSSIAN Analysis (Solid Particles)

GAUSSIAN SUMMARY :

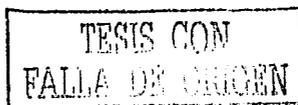
Mean Diameter	= 297.3 nm		Chi Squared	= 0.433
Std. Deviation	= 92.0 nm	(31.0 %)	Baseline Adj.	= 0.000 %
Coeff. of Var'n	= 0.310 nm		Mean Diff. Coeff.	= 1.50E-08 cm ² /s



Cumulative Results :

25 % of distribution	< 213.95 nm
50 % of distribution	< 283.79 nm
75 % of distribution	< 325.33 nm
99 % of distribution	< 546.20 nm

Figura 8.28. Distribución de tamaños de partícula, reacción 6.



La figura 8.28 corresponde a la distribución de tamaños de partícula del polímero 6 con la clave S2-NFS10-30 (tabla 12.28). El empleo del emulsificante aniónico (NFS10) genera una distribución unimodal con un tamaño de partícula de $297.3 \text{ nm} \pm 92 \text{ nm}$. Esto explica la estabilidad en términos de la homogeneidad entre las diversas poblaciones. Muchos autores han reportado polimerizaciones realizadas con LSS y han concluido que para monómeros solubles en agua los tensoactivos aniónicos estabilizan de forma efectiva a las partículas en crecimiento. Chern, Chong-Shyan et. al. (14), han demostrado que la polimerización del estireno mediante la mezcla LSS-NF40, en proporción 20/80, generan látexes con mayor estabilidad, provocada por el fuerte efecto estérico que aporta el no iónico al impedir la interacción entre partículas vecinas y evitar la floculación. Por otro lado, la mezcla de emulsificantes homomorfos aniónico/no-iónico mejora notablemente la estabilidad del látex por efectos cinérgicos provistos por los mecanismos electroestáticos y estéricos, retardando el proceso de floculación.

En este trabajo se efectuaron reacciones de polimerización con el par aniónico/no-iónico al 70 y 30% $\%_w$ respectivamente, con base en el PCSI; se empleó el NFS10 como emulsificante aniónico y el NF12 como emulsificante no iónico. Ambos son derivados del nonil fenol, con 10 y 12 moles de óxido de etileno, respectivamente, por lo que se consideran homomorfos. Es importante señalar que la adición de un grupo sulfato al etoxilado cambia la solubilidad en la fase acuosa y la ruptura de puentes de hidrógeno provocados por un aumento en temperatura no modifica la solubilidad. La polimerización del acetato de vinilo a 70°C con NF12 al 30% $\%_w$ base el PCSI, no genera la aparición de dos fases, porque a esa composición el punto de enturbiamiento del sistema agua-NF12 se localiza por arriba de 80°C .

La distribución de tamaños de partícula que se muestra en la figura 8.29. corresponde a la distribución de tamaños de partícula del polímero 8 con la clave M2-NF12-NFS10-30 (tabla 12.28). Como se observa, se obtuvo una distribución trimodal, lo que sugiere que existen tres poblaciones de diferente diámetro. En esta reacción alrededor del 60% de la población presenta a un diámetro promedio de 40 nm; este valor al parecer es atribuible a la contribución del emulsificante

aniónico durante el proceso de polimerización, porque el número de agregación de los tensoactivos aniónicos es menor respecto al número de agregación de los no iónicos. El número de agregación para un tensoactivo no iónico se incrementa drásticamente a medida que se incremente la temperatura, mientras que para los aniónicos el número de agregación es invariante⁴⁹. El resto de la población está conformada por un diámetro de 418.7 nm que al parecer corresponde al no iónico y 126.2 nm equivalente a la micela formada por la mezcla de ambos. En la composición de la mezcla de emulsificantes aniónico/no-iónico (70%/30%, respectivamente) se observó la mayor estabilidad a temperatura ambiente.

VOLUME-Weighted NICOMP DISTRIBUTION Analysis (Solid Particles)

NICOMP SUMMARY :

Peak Number 1 :	Mean Diameter = 40.6 nm	Volume : 57.13 %
Peak Number 2 :	Mean Diameter = 126.2 nm	Volume : 16.46 %
Peak Number 3 :	Mean Diameter = 418.7 nm	Volume : 26.41 %

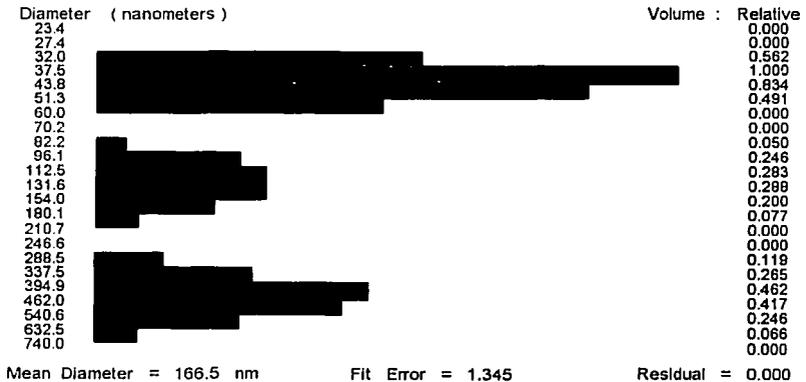
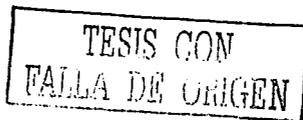


Figura 8.29. Distribución de tamaños de partícula, reacción 8.

Para tratar de explicar la distribución trimodal de tamaños de partícula, se determinaron las curvas de tensión superficial de ambos tensoactivos (aniónico y



no iónico). Se efectuó el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir obteniéndose los parámetros que describen cada sistema binario agua-tensoactivo. Rossen, M. J. (49) predice el comportamiento cinérgico de una mezcla de tensoactivos en disolución proponiendo una función del tipo Margules para el coeficiente de actividad. Gracia-Fadrique, J. (26) propone la ecuación de estado Langmuir-BET para superficies fluidas en términos del coeficiente de actividad evaluado en la CMC (γ_{cmc}); mediante la evaluación a condiciones de saturación se obtiene la presión máxima de superficie en función de x_{cmc} y γ_{cmc} . Esta ecuación describe el comportamiento de los tensoactivos no iónicos etoxilados y explica porqué el cambio en la presión superficial está relacionada directamente con el producto del coeficiente de actividad micelar y la CMC. Para predecir la presión máxima de superficie de la mezcla de ambos tensoactivos en disolución se propuso una regla de mezclado en función de las presiones de saturación de cada componente veces la composición de bulto, mas un término adicional por factores cruzados; se efectuó el cálculo y se obtuvo un buen aproximado de la presión de la mezcla.

$$\begin{aligned} \pi_{12}(cmc) = & -x_1 \Gamma_{S1} RT \ln(\gamma_{cmc1} x_{cmc1}) - x_2 \Gamma_{S2} RT \ln(\gamma_{cmc2} x_{cmc2}) \\ & + RT \frac{(\Gamma_{S1} \Gamma_{S2})^{1/2}}{K} \exp\left[(x_{cmc1} \gamma_{cmc1} x_{cmc2} \gamma_{cmc2})^{1/2} \right] \end{aligned} \quad 8.1$$

K representa una constante igual a 8. El tercer término de la ecuación 8.1 representa la interacción que existe entre ambos emulsificantes. La ecuación 8.1 se puede descomponer en tres contribuciones: la contribución del NF12, del NFS10 y la de ambos. El NFS10 contribuye con un 62% a la presión superficial de la mezcla, seguido por el NF12. El término cruzado contribuye con el 6%.

Parámetro	NF12 (1)	NFS10 (2)
x	0.306	0.6939
x_{cmc}	1.37E-05	4.00E-05
$\Gamma_s RT$	10.5	11.3
β	9.22E+05	1.89E+05
γ_{cmc}	5778	3300
π_{12}^{exp}	25.6	
π_{12}^{teo}	25.5	

Tabla 8.5 Cálculo de la presión de saturación de la mezcla con la ecuación 8.1

En este sistema se observa que existe sinergismo respecto al sistema agua-NFS10 y sinergismo negativo respecto al sistema agua-NF12. El sinergismo que se presenta en una mezcla de anfífilos puede explicar la estabilidad de un látex, al aportar el no iónico estabilidad estérica y el aniónico estabilidad electrostática. La distribución de tamaños de partícula trimodal es una consecuencia de las interacciones entre los dos emulsificantes dando como resultado que la mayor parte de la población presente un tamaño de 40 nm. Al parecer este tamaño de partícula corresponde al aniónico, debido a la tendencia de formar números de agregación menores respecto a los no iónicos.

En un tiempo estimado de 5 meses el látex sintetizado con este par se separó en dos fases: la fase superior está constituida por agua, mientras que la inferior por polímero. Aparentemente la emulsión polimérica se coaguló, pero si se agita, el proceso es reversible y las partículas de polímero floculadas se dispersan nuevamente. Este fenómeno no es muy común en monómeros solubles en agua como lo es el acetato de vinilo. La implementación de los pares aniónico/no iónico es una buena alternativa que genera estabilidad durante el proceso de polimerización, principalmente en los monómeros solubles en agua donde la tendencia del polímero a coagular es mayor.

8.14 Tensión superficial

Se determinó la tensión superficial con el tensiómetro de presión máxima de burbuja a cuatro sistemas agua-tensoactivo: a) agua-NF12, b) agua-NFS10, c) agua-NF12 (30% w/w)-NFS10 (70% w/w) y d) agua-NF12 (70% w/w)-NFS10 (30% w/w). La composición de NF12 y NFS10 en las mezclas c) y d) es base la composición total de emulsificante. A los datos experimentales de tensión superficial contra composición se les aplicó la ecuación de estado de Langmuir-BET para superficies fluidas (ecuación 3.71). En una hoja de cálculo (Origin 6.0) se trazó la presión superficial π contra el $\ln x$, los datos experimentales se ajustaron al modelo y se generaron los parámetros fisicoquímicos que describen a cada uno de los sistemas, entre ellos: presión de saturación: π_s , concentración máxima de superficie: Γ_s , concentración micelar crítica: x_{cmc} , energía estándar de adsorción: ΔG_{ads}^0 y energía estándar de micelización: ΔG_{mic}^0 . Esta información es necesaria para la predicción de la estabilidad del sistema agua-monómero-tensoactivo y la cuantificación del emulsificante requerido para recubrir las partículas de polímero que se generan en la fase acuosa; éste último cálculo requiere de la evaluación del tamaño de partícula y del número de partículas de la emulsión polimérica. Durante el proceso de polimerización en emulsión se genera una gran cantidad de área que es necesario recubrir para evitar la coalescencia entre las partículas en crecimiento.

Los datos de tensión superficial contra composición se traducen a presión superficial; se construye la curva: π contra el $\ln x_2$ para cada uno de los sistemas y se identifica la concentración micelar crítica, x_{cmc} , mediante la integración de la ecuación de adsorción de Gibbs en la región de saturación. Con esta forma de representar los datos se puede identificar de forma efectiva el cambio de pendiente que corresponde a la concentración micelar crítica. Para el cálculo de

la concentración de superficie $\Gamma(x)$ y la cobertura $\theta(x)$, se ajustaron los datos experimentales a la ecuación de estado de Langmuir-BET (ecuación 3.71). Del ajuste se obtuvieron los siguientes parámetros superficiales: β y $\Gamma_s RT$. Con β y $\Gamma_s RT$, se evaluó la derivada de la presión superficial, π , contra el $\ln x_2$; con la derivada se calcula $\Gamma(x)$ y $\theta(x)$ para todo punto antes de x_{cmc} .

Se calculó la energía estándar de adsorción mediante el ajuste lineal de los datos (π contra x_2) a dilución infinita. Para fines comparativos los parámetros x_{cmc} , π_s y Γ_s , se calcularon mediante la ecuación de estado Langmuir-BET y la ecuación de adsorción de Gibbs (capítulo III, ecuaciones 3.71 y 3.24).

Parámetro	Agua-NF12	Agua-NFS10	Agua-NF12 (70%)- NFS10 (30%)	Agua-NF12 (30%)- NFS10 (70%)
$x_{cmc}^{experimental}$	1.37×10^{-5}	4×10^{-5}	3.84×10^{-5}	3.54×10^{-5}
$x_{cmc}^{teórica}$ 33, 58	1.4×10^{-5}	4.3×10^{-5}	-	-
$\pi_s \left[\frac{ergios}{cm^2} \right]$	27.4	24.9	28	25.6
$\Gamma_s RT \left[\frac{ergios}{cm^2} \right]$	10.5	11.3	9.79	10.4
$\Gamma_s \left[\frac{mol}{cm^2} \right]$	4.24×10^{-10}	4.55×10^{-10}	3.95×10^{-10}	4.20×10^{-10}
$A \left[\frac{Å^2}{molécula} \right]$	39.1	36.5	42	39.5
β	9.22×10^5	1.89×10^5	4.50×10^5	3.20×10^5
γ_{cmc}	5778	3300	1500	2490
$-\Delta G_{mc}^0 \left[\frac{kcal}{mol} \right]$	6.6	6	6.02	6.07
$-\Delta G_{adb}^0 \left[\frac{kcal}{mol} \right]$	8.6	8.7	8.6	8.62

Tabla 8.6 Parámetros fisicoquímicos calculados mediante el modelo de Langmuir-BET.

En la tabla 8.6 se observa que x_{cmc} para el sistema agua-NF12 es menor a x_{cmc} del sistema agua-NFS10; este comportamiento se debe a que el NF12 presenta mayor actividad superficial, lo que implica que en magnitud la presión de saturación y la constante hidrofóbica serán mayores. En todos los casos, la energía estándar de adsorción es mayor a la energía estándar de micelización. El anfifilo al ingresar a la fase acuosa debe primero saturar la superficie y después formar los agregados micelares. Para el caso de los sistemas binarios agua-tensoactivo, el coeficiente de actividad es proporcional al número de agregación. el número de agregación de un tensoactivo no iónico es mayor al número de agregación de un tensoactivo aniónico; estos resultados comulgan con los datos reportados en la literatura⁴⁹.

La ecuación 3.54 expresa la x_{cmc} en función del γ_{cmc} . Mediante 3.54 es posible predecir el número de agregación de un sistema binario agua-tensoactivo sin reacción química. Durante la reacción de polimerización no es posible predecir el comportamiento del número de agregación debido a que el sistema se encuentra fuera del equilibrio.

Discusión de resultados

El conocimiento de los diagramas de fases de un sistema agua-tensoactivo no iónico, muestra un panorama global de los eventos posibles en relación a la composición y la temperatura del sistema. En un proceso de polimerización en emulsión, donde el tensioactivo es el agente principal y es el responsable de estabilizar a las partículas poliméricas en crecimiento, las variables temperatura y composición de emulsificante, juegan un papel importante en la estabilidad del latex; la temperatura, principalmente, es la variable que define la estabilidad de un sistema y el reparto entre cada una de las fases.

El diagrama de equilibrio de fases T-x, del sistema binario agua-NF12, delimita la región de una y dos fases líquidas mutuamente en equilibrio; por debajo de la curva de enturbiamiento, el anfífilo se localiza en la fase acuosa formando agregados micelares, mientras que por debajo del PCSI, se obtienen las menores energías interfaciales agua-monómero y los mayores números de agregación; de aquí, el especial interés en efectuar las reacciones de polimerización en emulsión justo por debajo del PCSI. La presencia del acetato de vinilo en el sistema binario agua-NF12, genera un abatimiento drástico en la curva de enturbiamiento, provocando la aparición de la zona de dos fases a menor temperatura; este efecto de aneutropía se acentúa a medida que la concentración de monómero sobrepasa el 2% en peso. Como resultado de la solubilidad en el agua, el acetato de vinilo en presencia de NF12, genera diversas regiones de estabilidad e inestabilidad que están vinculadas durante el proceso de polimerización. La polimerización en emulsión del acetato de vinilo, se encuentra íntimamente ligada al Diagrama Ternario de Enturbiamiento y Solubilización del sistema agua-acetato de vinilo-NF12; este diagrama representa la topología inicial del sistema sin reacción; mediante el conocimiento de la región de estabilidad e inestabilidad, es posible predecir durante y al final de la polimerización, el comportamiento del

emulsificante como agente superficial y las regiones de dos y tres fases agua-monomero-tensioactivo.

Con la presencia de acetato de vinilo, la movilidad de la TMT del sistema binario agua-NF12 hacia menores temperaturas, es una variable que genera la inestabilidad de las partículas poliméricas durante el proceso de polimerización en emulsión, impidiendo el buen desempeño del emulsificante en la fase acuosa.

La hipótesis original del equilibrio entre el abatimiento de la curva de enturbiamiento con la presencia de monómero y la recuperación a su posición inicial cuando el monómero en la fase acuosa ha reaccionado, se confirma mediante la restricción de mantener un gasto de monómero, tal que, la concentración de acetato de vinilo en la fase acuosa sitúe la reacción de polimerización en la región de microemulsión (*región I*). Esta política de operación es el resultado del análisis de las diversas regiones de estabilidad e inestabilidad del sistema agua-acetato de vinilo-NF12 (DTES).

La polimerización en emulsión del acetato de vinilo con NF12 produce dispersiones poliméricas estables en la región de microemulsión (*región I*), con un tamaño de partícula de 100 nm aproximadamente. Si la rapidez de reacción es menor a la rapidez de adición de monómero, entonces la concentración de acetato de vinilo en la fase acuosa desplazará la reacción de polimerización de la *región I* a la *región III*, en donde se obtienen dispersiones completamente inestables a temperatura ambiente, porque el emulsificante segregará de la fase acuosa a la fase oleosa (monómero) desestabilizando a las partículas poliméricas en crecimiento. La polimerización del acetato de vinilo con NFS10 únicamente genera un latex estable a temperatura ambiente; el tamaño de partícula es aproximadamente de 300 nm sin presentar el fenómeno de floculación. La polimerización en emulsión con la implementación del par aniónico (NFS10)-no iónico (NF12), genera un incremento notable en la estabilidad de la partícula polimérica durante el transcurso y al final de la reacción, porque el NFS10 además de incrementar la TMT hacia mayores temperaturas, genera estabilidad mediante carga eléctrica, mientras que el NF12 provee a la partícula estabilidad estérica. La

contribución por carga y la contribución estérica, inhiben la coagulación e inducen un aumento en la estabilidad del latex. Con la presencia de NFS10 se genera el fenómeno de hidrotropía, la curva de enturbiamiento se desplaza a mayor concentración y temperatura.

Si se efectúa la reacción de polimerización con NF12 (90% w/w) y con NFS10 (10% w/w) base el PCSI del binario agua-NF12 y se mantiene la reacción en la *región III*, la emulsión resultante es inestable, mientras que a concentraciones por arriba del 70% w/w de NFS10 y 30% w/w de NF12 base la composición del PCSI, se obtienen dispersiones poliméricas con gran estabilidad a temperatura ambiente. Después de un tiempo prolongado la dispersión se rompe y mediante agitación es posible dispersarla nuevamente. Por lo que se observa, los latexes polimerizados con NF12 y NFS10 al 30 y 70% en peso, respectivamente presentan floculación pero sin llegar a la coagulación; éste fenómeno no es muy común en emulsiones poliméricas tradicionales, porque al coagularse un latex el proceso es irreversible. No solo la estabilidad del acetato de polivinilo fue afectada por la presencia del par aniónico/no iónico, también el tamaño de partícula. Alrededor del 60% de la población presenta un tamaño de partícula de 40 nm, el 17% con un tamaño de 126 nm y el resto con un tamaño de 420 nm aproximadamente. Mediante determinaciones de tensión superficial contra composición para los emulsificantes puros y sus mezclas se determinaron los parámetros fisicoquímicos y de superficie característicos. La regla de mezclado propuesta para el cálculo de la presión superficial de la mezcla supone interacciones por términos cruzados en la superficie y en el bulto. Antes de efectuar la polimerización, al parecer, la mayor parte de la población provienen en su mayoría de micelas constituidas por NFS10; el emulsificante aniónico contribuye a la formación de partículas pequeñas estabilizadas con carga, mientras que las partículas de mayor tamaño, al parecer provienen de micelas constituidas por NF12. La población restante proviene de micelas mezcladas con ambos emulsificantes que generan un tamaño de partícula intermedio. Al parecer, el porcentaje en volumen de cada población en la

distribución trimodal, corresponde con la contribución energética de la mezcla de emulsificantes y de los puros en términos de presión superficial.

Al incrementar el número de moles de óxido de etileno de 12 a 40, las emulsiones que se obtienen son estables a temperatura ambiente durante un tiempo indefinido. Esto confirma que la estabilidad de una emulsión polimérica depende estrictamente del tipo de emulsificante o mezcla de emulsificantes empleados durante la polimerización; por lo general, para monómeros solubles en agua el HLB del tensoactivo o mezcla de tensoactivos debe ser mayor a 15 y de esta forma se garantizará la estabilidad del latex³³; la cinética de reacción y las propiedades finales del polímero serán función no solo de la forma de operación, sino del tipo de emulsificante o mezcla de emulsificantes empleados.

La reacción efectuada con lauril sulfato de sodio (LSS) al 30% en contenido en sólidos produce un latex estable a temperatura ambiente; esta estabilidad se debe a la carga eléctrica en forma de coraza que recubre a las partículas de polímero; por otra parte, la CMC y el número de agregación de los tensoactivos aniónicos no presentan variaciones con la temperatura, por lo que ofrecen estabilidad durante el proceso de polimerización. La temperatura de operación del reactor, el gasto de monómero y en especial el tipo y concentración del emulsificante o mezcla de emulsificantes son variables que determinan la estabilidad de una dispersión polimérica.

Capítulo IX

Conclusiones

- El estado final y la estabilidad de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo en presencia de NF12 se encuentra íntimamente vinculada al Diagrama Ternario de Enturbiamiento y Solubilización (DTES).
- El Diagrama Ternario de Enturbiamiento y Solubilización define las condiciones en las cuales el tensoactivo opera como emulsificante aceite en agua, garantizando la estabilidad de las partículas poliméricas en crecimiento.
- La presencia de acetato de vinilo en la fase acuosa disminuye las temperaturas de enturbiamiento y translucidez del diagrama binario original (agua-NF12); éste efecto (aneotropía) favorece la segregación del emulsificante a la fase oleosa (monómero), impide la formación de agregados micelares en la fase acuosa y provoca la desestabilización del latex (*región III* del DTES).
- La estabilidad de una emulsión de acetato de polivinilo en presencia del emulsificante no iónico (NF12) depende directamente de la región del DTES donde se ubiquen las condiciones de reacción, dando como resultado una microemulsión, una emulsión o la coagulación.

- La presencia del emulsificante aniónico (NFS10) eleva las temperaturas de enturbiamiento y translucidez del diagrama binario original (agua-NF12); éste efecto (hidrotropía) promueve que la reacción de polimerización en emulsión se localice en la *región I* del DTES, donde el emulsificante no iónico se encuentra en la fase acuosa formando agregados micelares que estabilizan a las partículas poliméricas en crecimiento.
- La presencia del par aniónico-no iónico genera una distribución trimodal de tamaños de partícula, lo que advierte que durante el proceso de polimerización en emulsión, cada emulsificante contribuye energéticamente a la formación de tres poblaciones micelares, generando mayor estabilidad en las partículas en crecimiento (estabilidad eléctrica y estérica, respectivamente).
- Al parecer, la presencia del emulsificante no iónico genera sobre las partículas poliméricas un efecto *coraza* que impide el intercambio de radicales libres al interior y exterior, promoviendo dentro de la partícula la alta transferencia de cadena y por consecuencia bajos pesos moleculares. El emulsificante aniónico, a diferencia del no iónico facilita el transporte de radicales libres, dando como resultado altos pesos moleculares.
- Las determinaciones de tensión superficial son una herramienta básica en la caracterización fisicoquímica del anfifilo, en la predicción de la demanda de emulsificante y en el comportamiento como agente superficial durante el proceso de polimerización en emulsión.

Recomendaciones futuras

Este trabajo de tesis fue enfocado al estudio de los diagramas de equilibrio de fases agua-monómero-tensoactivo sin reacción química y la vinculación con los procesos de polimerización en emulsión. Es deseable la exploración de la síntesis del acetato de polivinilo con el par aniónico-no iónico bajo diferentes políticas de operación que cumplan con las restricciones que marca el DTES con el objeto de mejorar las propiedades físicas del material; bajo esta línea, es deseable la síntesis de copolímeros vinil-acrílicos, la evaluación de sus propiedades físicas como recubrimiento y la comparación en rendimiento y en costo con materiales disponibles en el mercado.

Capítulo X

Bibliografía

- (1) Adair, J. H.; Suvaci, E. *Morphological Control of Particles*, Current Opinion in Colloid and Interface Science, **5**, 160-167 (2000).
- (2) Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th edition; Wiley-Interscience: New York, 1997.
- (3) Ainscow, R. V. *Nonyl Phenol-Ethylene Oxide Condensates as Nonionic Surface Active Agents*, Lankro Chemicals Ltd., Manufacturing Chemist and Aerosol News, February, 1965.
- (4) Aizpurua, I.; Amalvy I. J.; Barandiaran J. M. *Influence of the polymeric hydrophobe on the kinetics of vinyl acetate miniemulsion polymerization*, Colloid and Surfaces A, **166**, 59-66 (2000).
- (5) Aizpurua, I.; Barandiaran, J. M. *Comparison between conventional emulsion and miniemulsion polymerization of vinyl acetate in a continuous stirred tank reactor*, Polymer, **40**, 4105-4115 (1999).
- (6) Athey, R. D. *Emulsion Polymer Technology*, Marcel Dekker: New York, 1991.
- (7) Becher, P. *Emulsification*, Atlas Chemical Industries Inc., Chapter 18.
- (8) Becher, P. *Emulsions theory and practice*, third edition, New York, 1972.
- (9) Billmeyer, J. R.; Fred, W. *Textbook of polymer science*, Wiley-Interscience Inc.: New York, Third edition, 1984.
- (10) Bovey, F. A.; Winslow, F. H. *Macromolecules. An Introduction to Polymer Science*, Academic Press, 1979.
- (11) Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymer handbook*, Wiley-Interscience Publications, 1998.
- (12) Chattopadhyay, A. K.; Mittla, K. L. *Surfactants in solution*, Surfactant Science Series, 64 (1996).

- (13) Chen, Li-Jen; Lin, Shi-Yow; Chern, Chorng-Shyan; Wu, Shuo-Cheng. *Critical micelle concentration of mixed surfactants SDS/NP(EO)₄₀ and its role in emulsion polymerisation*, Colloid and Surfaces A, **122**, 161-168 (1997).
- (14) Chern, Chorng-Shyan; Lin, Shi-Yow; Chen, Li-Jen; Wu, Shuo-Cheng, *Emulsion polymerization of styrene stabilized by mixed anionic and non-ionic surfactants*, Polymer, **38**, 1977-1984 (1997).
- (15) Clayton, W. *The theory of emulsions and their technical treatment*, 4th edition, The Blakinston Co.: New York, 1943.
- (16) Danov, D. K. *On the viscosity of dilute emulsions*, Journal of Colloid Interface Science, **235**, 144-149 (2001).
- (17) De Bruyn, H. *Induced decomposition of persulfate by vinyl acetate*, Polymer, **42**, 7999-8005 (2001).
- (18) De Bruyn, H.; Gilbert, R. G.; Hawket, B. S. *Retardation by oxygen in emulsion polymerisation*, Polymer, **41**, 8633-8639 (2000).
- (19) Dunn, A. S. *Effects of the Choice of Emulsifier in Emulsion Polymerization*, 1992.
- (20) El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, Applied Science Publishers, 1985.
- (21) Esumi, K. *Interaction between surfactants and particles: Dispersion, Surface, Modification and Adsolubilization*, Journal of Colloid and Interfaces Science, **241**, 1-17 (2001).
- (22) Esumi, K. *Polymer Interfaces and Emulsions*, Marcel Dekker, Inc: New York, 1990.
- (23) *Fire Protection Guide to Hazardous Materials*, National Fire Protection Association, NFPA, 10 th ed., 1991.
- (24) Fitch, R. M. *Polymer Colloids: A comprehensive Introduction*, Academic Press: New Mexico, 1995.
- (25) Gilbert, R. G. *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*, Academic Press: London, 1995.

- (26) Gracia-Fadrique, J. *Langmuir-BET Surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces*, *Langmuir*, **15**, 3279-3282 (1999).
- (27) Guyot, A.; Chudej, J. *Small particle size in emulsion polymerisation using non-ionic stabilizers*, *Polymer*, **40**, 5233-5237 (1999).
- (28) Harkins, W. D. *A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization*, *The Journal of the American Chemical Society*, **69**, 1428-1444 (1947).
- (29) Hernandez-Baltazar, E.; Reyes-Sandoval, G. A.; Gracia-Fadrique, J. *Relación energía estándar de adsorción, energía estándar de micelización*, XVI Congreso Nacional de Termodinámica, 2001.
- (30) Huggins, M. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
- (31) Huldén, M.; Kronberg, B. *Mixed Adsorption of Anionic and Nonionic Surfactants on Latex Particles*, *A Journal of Coatings Technology Reprint*, **66**, 835, 67-77 (1994).
- (32) Kenjo, K. *Colloid Chemical Studies of Phase Diagrams of Binary Polyoxyethylene Nonylphenyl Ether-Water Systems*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **39**, 685-694 (1966).
- (33) Lankro. *Surfactants for the Emulsion Polymer Industry*, Lankro Chemicals Ltd., 1992.
- (34) Lazaridis, N.; Alexopoulos, H. A.; Chatzi, G. E.; Kiparissides, C. *Steric stabilization in emulsion polymerization using oligomeric nonionic surfactants*, *Chemical Engineering Science*, **54**, 3251-3261 (1999).
- (35) Li, M.; Rharbi, Y.; Winnik, A. M.; Hahn, G. K. Jr. *Agregation Behavior of Nonionic Surfactants Synperonic A7 and A50 in Aqueous Solution*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **240**, 284-293 (2001).
- (36) Lin, Shi-Yow; Dong, Ch.; Hsu, Tien-Jung; Hsu, Ching-Tien. *Determination of adsorption of an ionic surfactant on latex from surface tension measurements*, *Colloid and Surfaces A*, **196**, 189-198 (2002).
- (37) Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Wiley and Sons: New York, 1997.

- (38) Maclay, N. W. *Factor affecting the solubility of non-ionic emulsifiers*, Journal of Colloid Science, **11**, 272-285 (1956).
- (39) Malesinska, B. *Simetrization of a binary system with upper and lower critical points*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., **8**, 53 (1960).
- (40) Mittal, K. L. *Colloid dispersions and micellar behavior*, april 2-5, ACS Symposium Series, **9**, (1974).
- (41) Nakamae, M.; Yuki, K.; Sato, T.; Maruyama, H. *Preparation of polymer emulsions using a poly (vinyl alcohol) as protective colloid*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **153**, 367-372 (1999).
- (42) Napper, D. H. *Polymeric Stabilization of Colloid Dispersions*, Academic Press: New York, 1983.
- (43) Odian, G. *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience Publication, Third edition, 1991.
- (44) Pirma, I. *Emulsion Polymerisation*, Academic Press, 1982.
- (45) Pohanish, R.; Stanley, A. G. *Hazardous Substances Resource Guide*, Second edition, Gale, 1997.
- (46) Prince, M. L. *Microemulsions*, Theory and practice, 1977.
- (47) Ravindranath, B. *Principles and practice of Chromatography*, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, 1990.
- (48) Rebelo, P. L.; Van Hook, W. A. *An Unusual Phase Diagram: The Polystyrene/Acetone in its Hypercritical Region; Near Tricritical Behavior in a Pseudo-Binary Solution*, J. Polym. Sci. part B; Polym. Phys, **31**, 895-897 (1993).
- (49) Rossen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley-Interscience: New York, Second edition, 1989.
- (50) Schick, M. J. *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1995.
- (51) Schmelzer, J. W. P. *Comments on the nucleation theorem*, Journal of Colloid and Interface Science, **242**, 354-372 (2001).

- (52) Shaffei, K. A.; Ayoub, M. M. H.; Ismail, M. N.; Badran, A. S. *Kinetics and polymerisation characteristics for some polyvinyl acetate emulsions prepared by different redox pair initiation systems*, Eur. Polym. J., **34**, 3-4, 553-556 (1998).
- (53) Shinoda, K. *Emulsions and Solubilization*, Department of Applied Chemistry, Yokohama, Japan, 1995.
- (54) Sjöblom, J.; Stenius, P.; Danielsson, I. *Phase Equilibria of Nonionic Surfactants and the Formation of Microemulsions*, 1997.
- (55) Snyder, L. R.; Kirkland, J. J. *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, A Wiley-Interscience Publications: New York, second edition, 1982.
- (56) Solans, C.; Pinazo, A.; Calderó, G.; Infante, R. M. *Highly concentrated emulsions as novel reaction media*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **176**, 101-108 (2001).
- (57) Sosa, N. *A comparison of characteristics of poly(vinyl acetate) latex with high solid content made by emulsion semi-continuous microemulsión polymerisation*, Polymer, **42**, 6923-6928 (2001).
- (58) Synperonic, NP, *Detergents and Surfactants Industry Group*, Chemical Products, ICI, 1990.
- (59) Tobita, H.; Kumagai, M.; Aoyagi, N. *Microgel formation in emulsion polymerization*, Polymer, **41**, 481-487 (2000).
- (60) Xu, Q.; Nakajima, M.; Nabetani, H.; Ichikawa, S.; Liu, X. *Effect on the dispersion behaviour of a non-ionic surfactant on surface activity and emulsion stability*, Journal of Colloid Interface Science, **242**, 443-449 (2001).
- (61) Yaws, C. L. *Chemical properties handbook*, Chapter 9, Surface Tension, McGraw-Hill, 1996.

Capítulo XI

Apéndice

Datos T-x. Sistema agua-NF12

X_{NF12}	PE (°C)	PT (°C)
2.41E-04	82.1	81.9
4.81E-04	81.3	80.9
7.21E-04	80.9	80.3
9.62E-04	80.4	79.9
1.20E-03	80.1	79.6
1.44E-03	79.9	79.3
1.68E-03	79.6	79.1
1.92E-03	80.0	79.8
2.16E-03	80.6	80.4
2.40E-03	81.0	80.7
2.64E-03	81.2	81.0
2.88E-03	81.1	81.0
3.12E-03	81.5	81.5
3.36E-03	81.9	82.0
3.60E-03	82.8	82.6
3.84E-03	82.4	82.1
4.07E-03	82.5	82.2

Tabla 11.1. Sistema binario Agua(1)-NF1(2). PE: Punto de enturbiamiento; PT: Punto de translucidez.

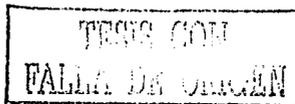
Datos T-x. Sistema agua-acetato de vinilo-NF12

X_{NF12}	PE (°C)	PT (°C)
1.81E-05	77.9	76.9
2.33E-05	77.7	76.6
2.90E-05	77.4	-
4.00E-05	76.9	76.3
5.53E-05	76.5	76.2
6.95E-05	76.5	76.1
8.00E-05	75.8	76.1
1.02E-04	75.8	76.1
1.55E-04	75.9	76.1
1.82E-04	76.0	76.2
2.05E-04	76.1	76.3
2.29E-04	76.2	76.4

Tabla 11.2. Sistema Agua-NF12 a composición constante de monómero.
Relación Agua / Acetato de vinilo = 90. PE: Punto de enturbiamiento; PT: Punto de translucidez.

X_{NF12}	PE (°C)	PT (°C)
1.60E-05	69.0	68.6
3.20E-05	68.1	68.0
8.00E-05	67.9	67.6
9.60E-05	68.2	68.0
1.12E-04	68.6	68.5
1.28E-04	68.7	68.6
1.44E-04	69.0	68.9
1.60E-04	69.1	69.0
1.76E-04	69.1	69.1
3.20E-04	69.7	69.7
4.64E-04	69.8	69.7
5.92E-04	69.9	69.9
6.55E-04	70.6	70.6
7.83E-04	71.0	71.0
9.27E-04	71.4	71.4
1.10E-03	71.9	71.9

Tabla 11.3. Sistema Agua-NF12 a composición constante de monómero.
Relación Agua / Acetato de vinilo = 71.4. PE: Punto de enturbiamiento; PT: Punto de translucidez.



X_{NF12}	PE (°C)	PT (°C)
2.40E-06	56.7	55.9
4.79E-06	56.1	54.9
7.19E-06	56.1	55.3
1.20E-05	56.7	55.8
1.44E-05	57.1	-
1.68E-05	57.2	-
1.92E-05	57.3	56.9
2.16E-05	-	57.0
2.40E-05	57.5	57.2
2.64E-05	-	57.2
3.35E-05	57.7	-
3.59E-05	57.6	57.4
4.31E-05	57.7	57.4
5.03E-05	57.8	57.6
6.47E-05	57.8	57.8
8.15E-05	57.9	57.9
1.03E-04	57.9	57.9
1.37E-04	58.1	58.2
1.80E-04	58.4	58.6
2.20E-04	58.8	59.0

Tabla 11.4. Sistema Agua-NF12 a composición constante de monómero. Relación Agua / Acetato de vinilo = 47.8. PE: Punto de enturbiamiento; PT: Punto de translucidez.

Relación Agua / Acetato de vinilo	X_{NF12}	PE (°C)	PT (°C)
Infinito	1.74E-03	79.6	79.3
90	1.49E-04	76.7	75.8
71.4	5.48E-05	67.4	67.5
47.8	4.51E-06	56.2	55.1

Tabla 11.5. Movilidad del PCSI a medida que se incrementa la relación Agua-Monómero. PE: Punto de enturbiamiento; PT: Punto de translucidez.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

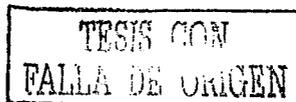
Muestra	% mol Agua	% mol NF12	% mol Acetato de vinilo	S	E
1	99.54%	0.18%	0.28%	-	75.8
2	99.25%	0.18%	0.57%	-	61.0
3	98.95%	0.18%	0.87%	-	43.3
4	98.65%	0.18%	1.17%	-	37.0
5	98.34%	0.18%	1.48%	21.3	32.4
6	98.02%	0.19%	1.79%	26.3	34.0
7	97.70%	0.19%	2.12%	30.5	33.8
8	97.36%	0.19%	2.45%	32.2	34.4
9	97.02%	0.19%	2.78%	36.4	31.5
10	96.68%	0.19%	3.13%	36.6	30.6
11	96.32%	0.20%	3.48%	35.4	31.8
12	95.95%	0.20%	3.85%	30.2	33.1
13	95.58%	0.20%	4.22%	35.7	37.5
14	95.20%	0.20%	4.60%	36.0	37.0
15	94.80%	0.21%	4.99%	38.4	38.4

Tabla 11.6. Datos del Diagrama Ternario de Enturbiamiento y Solubilización (DTES) Agua-Monómero-Tensoactivo; S: solubilización; E: enturbiamiento. PE: Punto de enturbiamiento; PT: Punto de translucidez.

Simetrización del sistema binario agua-NF12

Curva de enturbiamiento				Curva de translucidez			
Rama izquierda		Rama derecha		Rama izquierda		Rama derecha	
A	-282.7	A	91.6	A	-257.0	A	86.2
B	97500.9	B	-34560.7	B	88330.8	B	-32637.3

Tabla 11.7. Parámetros obtenidos del ajuste lineal: $\ln x = A + \frac{B}{T}$ para el sistema binario Agua-NF12.

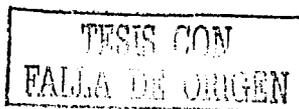


Enturbiamiento				Translucidez			
x1'	x2'	x1''	x2''	x1'	x2'	x1''	x2''
0.0018	0.9982	0.0017	0.9983	0.0013	0.9987	0.0019	0.9981
0.0015	0.9985	0.0018	0.9982	0.0012	0.9988	0.0020	0.9980
0.0013	0.9987	0.0019	0.9981	0.0010	0.9990	0.0021	0.9979
0.0011	0.9989	0.0020	0.9980	0.0009	0.9991	0.0022	0.9978
0.0010	0.9990	0.0021	0.9979	0.0008	0.9992	0.0023	0.9977
0.0008	0.9992	0.0023	0.9977	0.0007	0.9993	0.0024	0.9976
0.0007	0.9993	0.0024	0.9976	0.0006	0.9994	0.0026	0.9974
0.0006	0.9994	0.0025	0.9975	0.0005	0.9995	0.0027	0.9973
0.0005	0.9995	0.0027	0.9973	0.0004	0.9996	0.0028	0.9972
0.0004	0.9996	0.0028	0.9972	0.0004	0.9996	0.0030	0.9970
0.0004	0.9996	0.0030	0.9970	0.0003	0.9997	0.0031	0.9969
0.0003	0.9997	0.0032	0.9968	0.0003	0.9997	0.0033	0.9967
0.0003	0.9997	0.0033	0.9967	0.0002	0.9998	0.0035	0.9965
0.0002	0.9998	0.0035	0.9965	0.0002	0.9998	0.0037	0.9963

Tabla 11.8. Composiciones calculadas con los parámetros de la tabla 12. x_1' y x_2' corresponden a las composiciones de la rama izquierda y x_1'' , x_2'' a las composiciones de la rama derecha del binario Agua-NF12.

Fase rica en agua	Fase rica en tensoactivo
0.0018	0.0016
0.0017	0.0015
0.0016	0.0014
0.0015	0.0014
0.0014	0.0013
0.0014	0.0013
0.0013	0.0012
0.0012	0.0012
0.0012	0.0011
0.0011	0.0011
0.0011	0.0010
0.0010	0.0010
0.0010	0.0009
0.0009	0.0009

Tabla 11.9. Parámetros de simetrización $\frac{q_2}{q_1}$



Enturbiamiento				Translucidez			
z1' +	z2' +	z1'' +	z2'' +	z1' -	z2' -	z1'' -	z2'' -
0.5046	0.4954	0.4954	0.5046	0.4574	0.5426	0.5426	0.4574
0.4780	0.5220	0.5220	0.4780	0.4333	0.5667	0.5667	0.4333
0.4516	0.5484	0.5484	0.4516	0.4097	0.5903	0.5903	0.4097
0.4255	0.5745	0.5745	0.4255	0.3864	0.6136	0.6136	0.3864
0.3999	0.6001	0.6001	0.3999	0.3637	0.6363	0.6363	0.3637
0.3748	0.6252	0.6252	0.3748	0.3416	0.6584	0.6584	0.3416
0.3504	0.6496	0.6496	0.3504	0.3202	0.6798	0.6798	0.3202
0.3268	0.6732	0.6732	0.3268	0.2995	0.7005	0.7005	0.2995
0.3041	0.6959	0.6959	0.3041	0.2797	0.7203	0.7203	0.2797
0.2823	0.7177	0.7177	0.2823	0.2607	0.7393	0.7393	0.2607
0.2615	0.7385	0.7385	0.2615	0.2425	0.7575	0.7575	0.2425
0.2417	0.7583	0.7583	0.2417	0.2253	0.7747	0.7747	0.2253
0.2230	0.7770	0.7770	0.2230	0.2090	0.7910	0.7910	0.2090
0.2054	0.7946	0.7946	0.2054	0.1936	0.8064	0.8064	0.1936

Tabla 11.10. Composiciones normalizadas. Los símbolos "+" y "-" significan enturbiamiento y translucidez, respectivamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Datos de la determinación de pesos moleculares mediante GPC

A0	-75.05
A1	26.43
A2	-2.80
A3	0.095

Tabla 11.11. Constantes obtenidas en la curva de calibración del polinomio cúbico para el poliestireno.

Muestra	log Mw	log Mv	log Mn	log Mz	log Mz+1	tr Mw	tr Mv	tr Mn	tr Mz	trMz+1
0	4.88	4.35	4.19	5.46	5.70	9.80	10.25	10.66	9.16	8.85
1	4.88	4.46	4.24	5.49	5.72	9.80	10.26	10.52	9.12	8.83
2	4.91	4.34	4.22	5.57	5.78	9.77	10.40	10.55	9.03	8.73
3	5.25	4.45	4.38	5.77	5.92	9.41	10.27	10.34	8.74	8.49
4	5.43	4.45	4.44	5.83	5.93	9.20	10.27	10.27	8.64	8.45
5	5.20	4.38	4.26	5.79	5.92	9.46	10.34	10.50	8.72	8.48
6	5.43	5.17	4.42	5.84	5.94	9.19	9.49	10.30	8.63	8.44
7	5.28	4.29	4.42	5.77	5.91	9.36	10.46	10.30	8.75	8.50
8	5.37	5.00	4.44	5.81	5.92	9.27	9.67	10.28	8.69	8.47
9	5.38	4.96	4.41	5.82	5.93	9.26	9.72	10.32	8.67	8.46
10	5.37	4.94	4.40	5.81	5.92	9.27	9.74	10.32	8.69	8.47
11	5.51	5.28	4.46	5.86	5.95	9.10	9.37	10.25	8.59	8.42

Tabla 11.12. Pesos moleculares y tiempos de retención calculados para cada muestra con el polinomio ajustado por el equipo.

TESIS CON
 FALTA DE ORACION

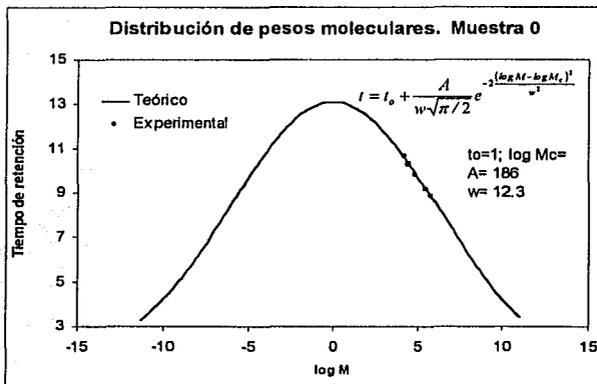


Figura 11.1 Ajuste de los pesos moleculares a un modelo logarítmico normal; $\log M_w = 4.9$;
 $\log M_v = 4.4$; $\log M_n = 4.2$; $\log M_z = 5.5$; $\log M_{z+1} = 5.7$.

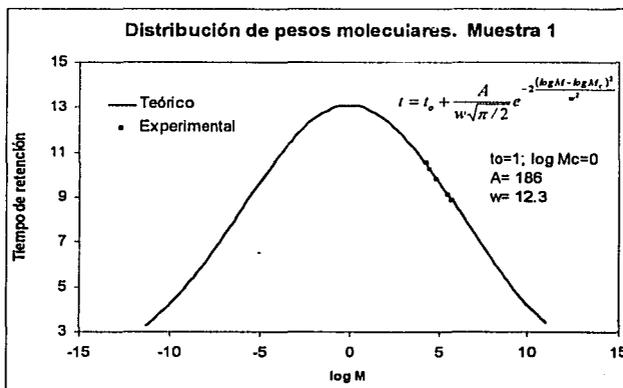


Figura 11.2 Ajuste de los pesos moleculares a un modelo logarítmico normal; $\log M_w = 4.9$;
 $\log M_v = 4.5$; $\log M_n = 4.2$; $\log M_z = 5.5$; $\log M_{z+1} = 5.7$.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

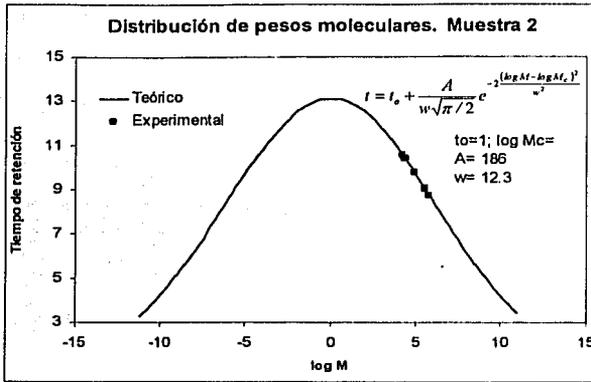


Figura 11.3 Ajuste de los pesos moleculares a un modelo logarítmico normal; $\log M_w = 4.9$;
 $\log M_v = 4.3$; $\log M_n = 4.2$; $\log M_z = 5.6$; $\log M_{z+1} = 5.8$.

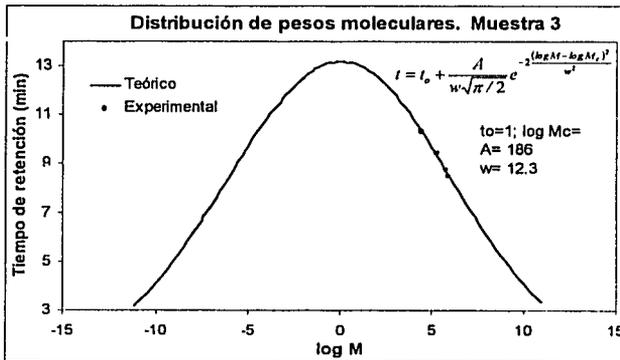
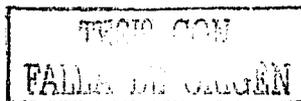


Figura 11.4 Ajuste de los pesos moleculares a un modelo logarítmico normal; $\log M_w = 5.2$;
 $\log M_v = 4.4$; $\log M_n = 4.4$; $\log M_z = 5.8$; $\log M_{z+1} = 5.9$.



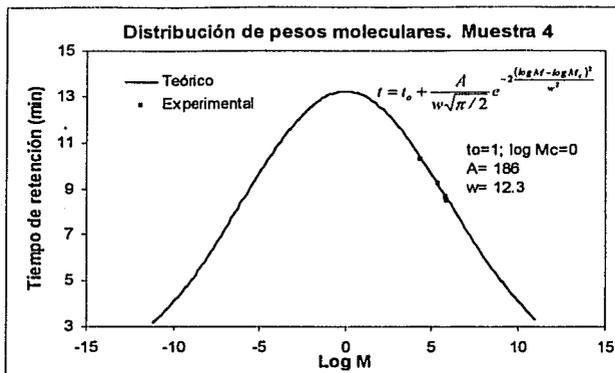


Figura 11.5 Ajuste de los pesos moleculares a un modelo logarítmico normal; $\log M_w = 5.4$;
 $\log M_v = 4.4$; $\log M_n = 4.4$; $\log M_z = 5.8$; $\log M_{z+1} = 5.9$.

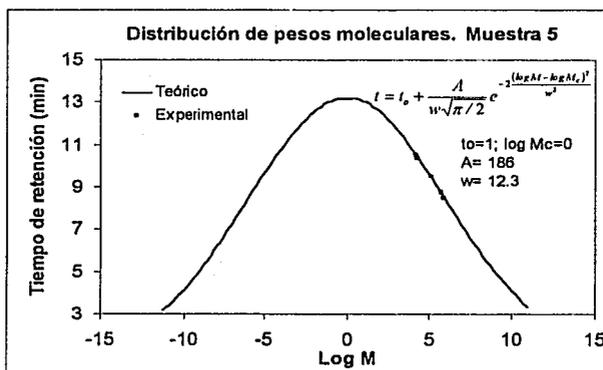


Figura 11.6 Ajuste de los pesos moleculares a un modelo logarítmico normal; $\log M_w = 5.2$;
 $\log M_v = 4.4$; $\log M_n = 4.3$; $\log M_z = 5.8$; $\log M_{z+1} = 5.9$.

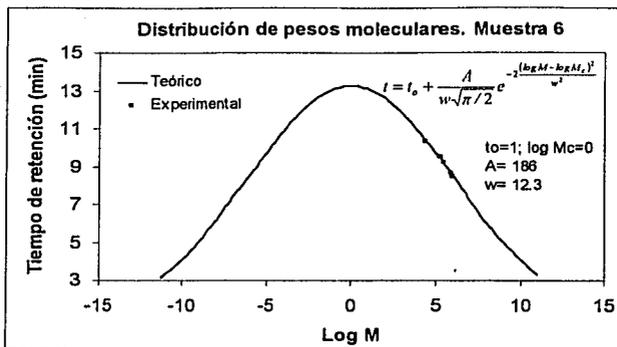


Figura 11.7 Ajuste de los pesos moleculares a un modelo logarítmico normal; $\log M_w = 5.4$;
 $\log M_v = 5.2$; $\log M_n = 4.4$; $\log M_z = 5.8$; $\log M_{z+1} = 5.9$.

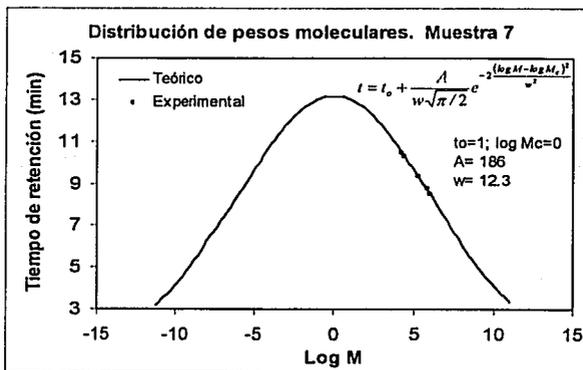
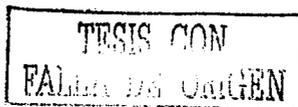


Figura 11.8 Ajuste de los pesos moleculares a un modelo logarítmico normal; $\log M_w = 5.3$;
 $\log M_v = 4.3$; $\log M_n = 4.4$; $\log M_z = 5.8$; $\log M_{z+1} = 5.9$.



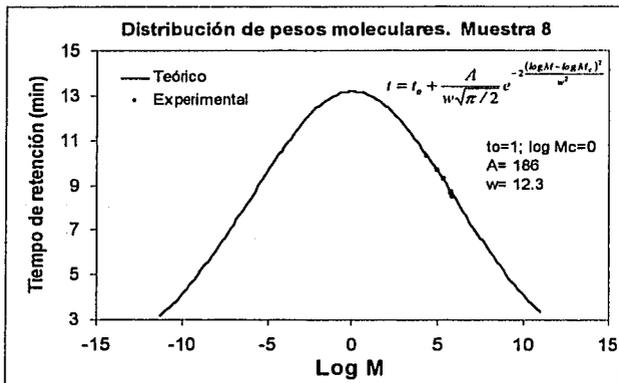


Figura 11.9 Ajuste de los pesos moleculares a un modelo logarítmico normal; $\log M_w = 5.4$;
 $\log M_v = 5$; $\log M_n = 4.4$; $\log M_z = 5.8$; $\log M_{z,1} = 5.9$.

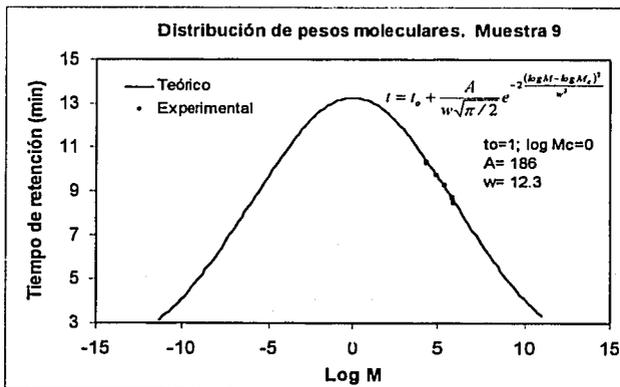


Figura 11.10 Ajuste de los pesos moleculares a un modelo logarítmico normal; $\log M_w = 5.4$;
 $\log M_v = 5$; $\log M_n = 4.4$; $\log M_z = 5.8$; $\log M_{z,1} = 5.9$.

TESIS CON
 FALLA DE CALIDAD

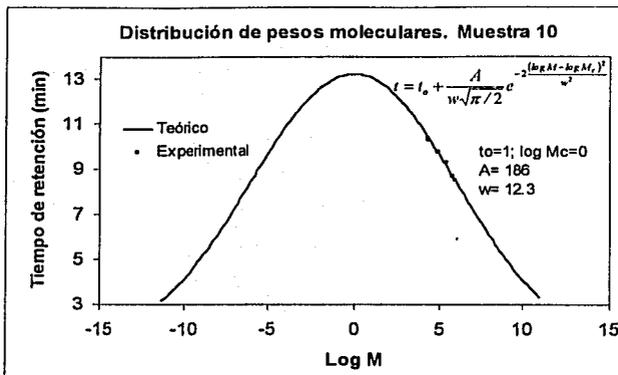


Figura 11.11 Ajuste de los pesos moleculares a un modelo logarítmico normal; $\log M_w=5.4$;
 $\log M_v=4.9$; $\log M_n=4.4$; $\log M_z=5.8$; $\log M_{z,1}=5.9$.

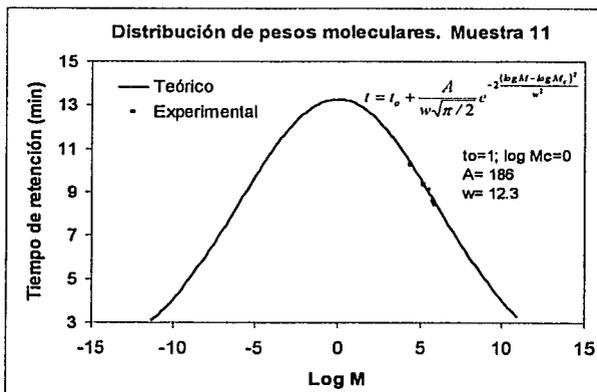
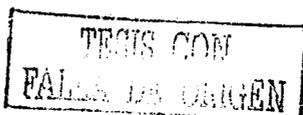


Figura 11.12 Ajuste de los pesos moleculares a un modelo logarítmico normal; $\log M_w=5.5$;
 $\log M_v=5.3$; $\log M_n=4.5$; $\log M_z=5.9$; $\log M_{z,1}=5.9$.



Datos de viscosimetría capilar para los diversos polímeros

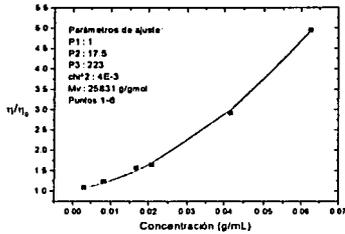


Figura 11.13. Latex R1-NF12-10.

Tiempo (s)	Concentración (g/mL)	$\frac{\eta}{\eta_0}$
280	0.0625	4.95
165	0.0417	2.92
94	0.02085	1.65
89	0.01667	1.57
70	0.0083	1.23
62	0.0031	1.09

Tabla 11.13. Latex R1-NF12-10. Peso molecular viscosimétrico: 25,831 g/mol.

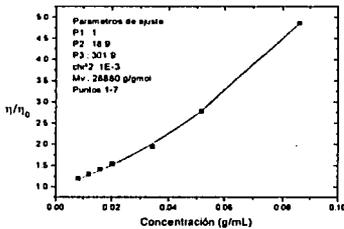


Figura 11.14. Latex R1-NF12-20.

Tiempo (s)	Concentración (g/mL)	$\frac{\eta}{\eta_0}$
604.8	0.191	10.83
255.1	0.115	4.57
100.	0.038	1.79
79.9	0.0153	1.43
59.8	0.0031	1.13

Tabla 11.14. Latex R1-NF12-20. Peso molecular viscosimétrico: 28,880 g/mol.

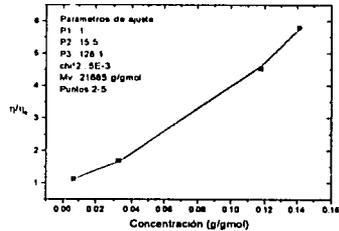
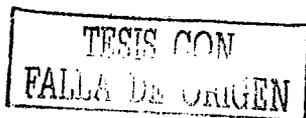


Figura 11.15. Latex R1-NF12-30.

Tiempo (s)	Concentración (g/mL)	$\frac{\eta}{\eta_0}$
328.2	0.141	5.80
256.6	0.118	4.54
95.6	0.032	1.69
63.5	0.006	1.12

Tabla 11.15. Latex R1-NF12-30. Peso molecular viscosimétrico: 21,685 g/mol.



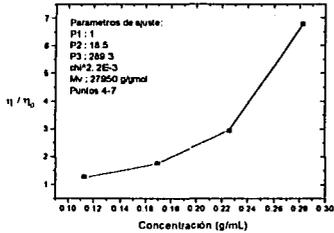


Figura 11.16. Latex R1-NF12-40

Tiempo (s)	Concentración (g/mL)	$\frac{\eta}{\eta_0}$
384.3	0.113	6.79
166.5	0.057	2.94
100.4	0.028	1.77
72.9	0.011	1.29

Tabla 11.16. Latex R1-NF12-40. Peso molecular viscosimétrico: 27,950 g/mol.

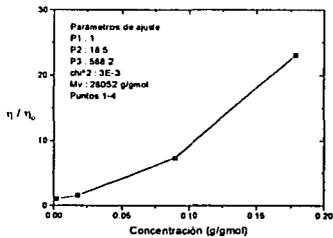


Figura 11.17. Latex R1-NF40-30.

Tiempo (s)	Concentración (g/mL)	$\frac{\eta}{\eta_0}$
1290.9	0.179	23.12
409.3	0.089	7.33
88.6	0.018	1.59
59.9	0.002	1.07

Tabla 11.17. Latex R1-NF40-30. Peso molecular viscosimétrico: 28,052 g/mol.

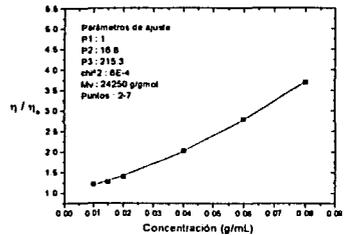


Figura 11.18. Latex S1-LSS-30.

Tiempo (s)	Concentración (g/mL)	$\frac{\eta}{\eta_0}$
207.1	0.08	3.71
156.1	0.06	2.79
113.1	0.04	2.03
78.1	0.02	1.40
67.7	0.01	1.21
71.1	0.005	1.27

Tabla 11.18. Latex S1-LSS-30. Peso molecular viscosimétrico: 24,250 g/mol.

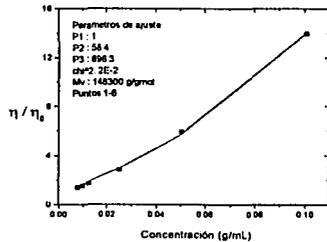
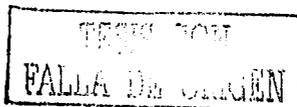


Figura 11.19. Latex S2-NFS10-30.



Tiempo (s)	Concentración (g/mL)	$\frac{\eta}{\eta_0}$
778.5	0.101	13.94
330.4	0.050	5.92
157.8	0.025	2.83
96.8	0.013	1.73
85.1	0.010	1.52
78.1	0.008	1.40

Tabla 11.19. Latex S2-NFS10-30. Peso molecular viscosimétrico: 148,300 g/gmol.

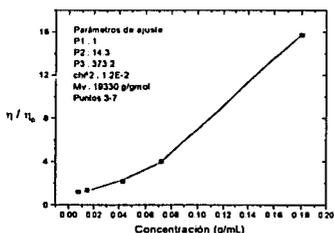


Figura 11.20. Latex M1-NF12-NFS10-30.

Tiempo (s)	Concentración (g/mL)	$\frac{\eta}{\eta_0}$
877.4	0.181	15.72
225.4	0.072	4.04
121.9	0.043	2.18
76.6	0.014	1.37
67.6	0.007	1.21

Tabla 11.20. Latex M1-NF12-NFS10-30. Peso molecular viscosimétrico: 19,330 g/gmol.

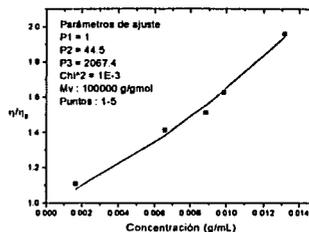


Figura 11.21. Latex M2-NF12-NFS10-30.

Tiempo (s)	Concentración (g/mL)	$\frac{\eta}{\eta_0}$
109.4	0.013	1.96
90.9	0.010	1.63
84.5	0.009	1.51
78.9	0.007	1.41
61.9	0.002	1.19

Tabla 11.21. Latex M2-NF12-NFS10-30. Peso molecular viscosimétrico: 100,000 g/gmol.

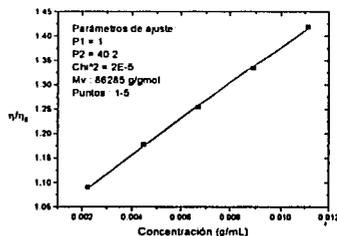


Figura 11.22. Latex M3-NF12-NFS10-30.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tiempo (s)	Concentración (g/mL)	$\frac{\eta}{\eta_0}$
79.2	0.011	1.42
74.5	0.009	1.33
70.0	0.007	1.25
65.8	0.005	1.18
60.9	0.002	1.10

Tabla 11.22. Latex M3-NF12-NFS10-30.
Peso molecular viscosimétrico: 86,285 g/gmol

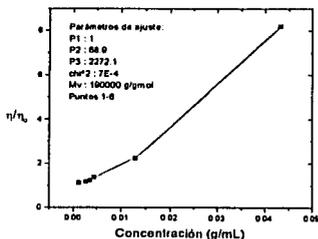


Figura 11.23. Latex M4-NF12-NFS10-60.

Tiempo (s)	Concentración (g/mL)	$\frac{\eta}{\eta_0}$
458.9	0.043	8.22
126.4	0.013	2.26
76.6	0.004	1.37
69.5	0.003	1.25
66.6	0.002	1.19
62.8	0.001	1.12

Tabla 11.23. Latex M4-NF12-NFS10-60.
Peso molecular viscosimétrico: 190,000 g/gmol.

Datos y parámetros de superficie. Sistemas agua-NF12 y agua-NFS10

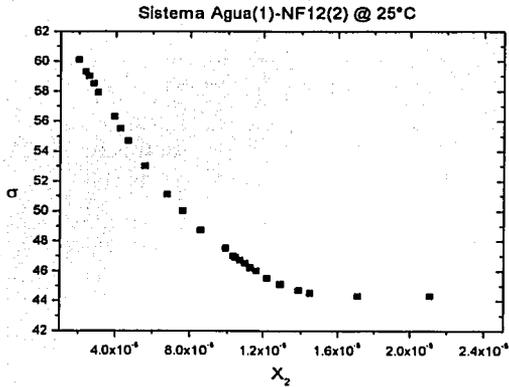


Figura 11.24. Tensión superficial en función de la composición. Sistema Agua-NF12.

TESIS CON
 FALLA DE CALIDAD

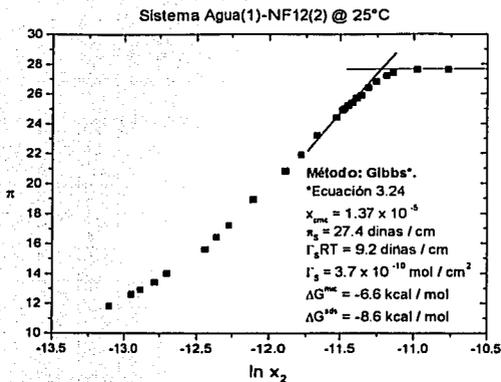


Figura 11.25. Presión superficial en función del $\ln x_2$. Sistema Agua-NF12.

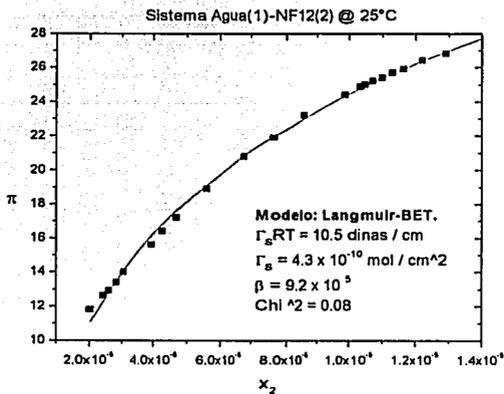
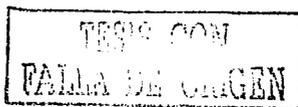


Figura 12.26. Presión superficial en función de la composición de tensoactivo.
Sistema Agua-NF12.



$\sigma \left[\frac{\text{ergios}}{\text{cm}^2} \right]$	x_2	$\pi \left[\frac{\text{ergios}}{\text{cm}^2} \right]$	$\ln x_2$	$\Gamma(x)$	$\theta(x)$
44.3	2.11E-05	27.6	-10.77	-	-
44.3	1.71E-05	27.6	-10.98	-	-
44.5	1.45E-05	27.4	-11.14	-	-
44.7	1.39E-05	27.2	-11.18	-	-
45.1	1.29E-05	26.8	-11.26	-	-
45.5	1.22E-05	26.4	-11.31	-	-
46.0	1.16E-05	25.9	-11.36	4.22E-10	0.99
46.2	1.13E-05	25.7	-11.39	4.20E-10	0.99
46.5	1.10E-05	25.4	-11.42	4.18E-10	0.98
46.7	1.07E-05	25.2	-11.45	4.15E-10	0.98
46.9	1.05E-05	25.0	-11.47	4.14E-10	0.97
47.0	1.03E-05	24.9	-11.48	4.13E-10	0.97
47.5	9.90E-06	24.4	-11.52	4.09E-10	0.96
48.7	8.57E-06	23.2	-11.67	3.97E-10	0.94
50.0	7.64E-06	21.9	-11.78	3.87E-10	0.91
51.1	6.81E-06	20.8	-11.90	3.75E-10	0.88
53.0	5.59E-06	18.9	-12.10	3.55E-10	0.84
54.7	4.68E-06	17.2	-12.27	3.36E-10	0.79
55.5	4.27E-06	16.4	-12.36	3.25E-10	0.77
56.3	3.94E-06	15.6	-12.44	3.15E-10	0.74
57.9	3.06E-06	14.0	-12.70	2.83E-10	0.67
58.5	2.81E-06	13.4	-12.78	2.72E-10	0.64
59.0	2.56E-06	12.9	-12.88	2.59E-10	0.61
59.3	2.39E-06	12.6	-12.95	2.49E-10	0.59
60.1	2.02E-06	11.8	-13.11	2.24E-10	0.53
71.9	0	0	-	0	0

Tabla 12.24. Sistema Agua-NF12.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

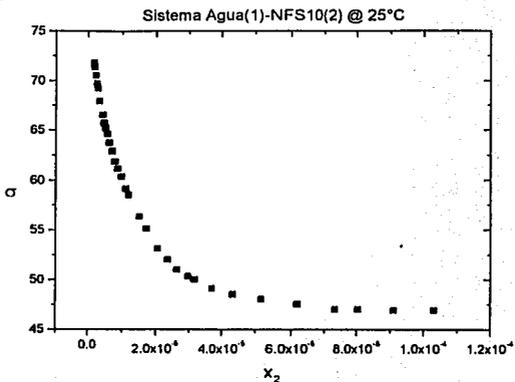


Figura 12.27. Tensión superficial en función de la composición. Sistema Agua-NFS10.

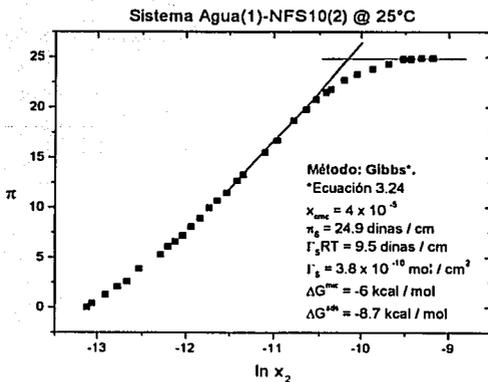
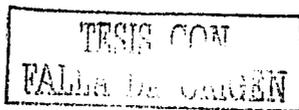


Figura 12.28. Presión superficial en función del $\ln x_2$ Sistema Agua-NFS10.



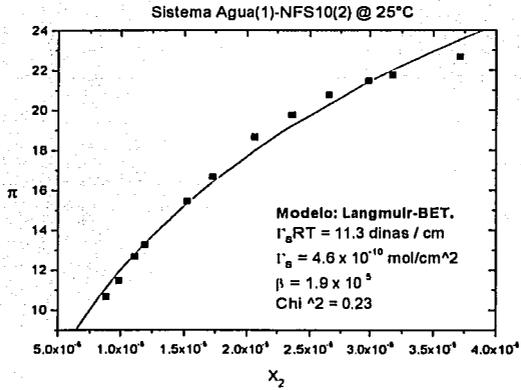


Figura 12.29. Presión superficial en función de la composición de tensoactivo.
Sistema Agua-NFS10.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

$\sigma \left[\frac{\text{ergios}}{\text{cm}^2} \right]$	x_2	$\pi \left[\frac{\text{ergios}}{\text{cm}^2} \right]$	$\ln x_2$	$\Gamma(x)$	$\theta(x)$
46.9	1.03E-04	24.9	-9.18	-	-
46.9	9.10E-05	24.9	-9.30	-	-
47.0	8.04E-05	24.8	-9.43	-	-
47.0	7.34E-05	24.8	-9.52	-	-
47.5	6.19E-05	24.3	-9.69	-	-
48.0	5.18E-05	23.8	-9.87	-	-
48.5	4.33E-05	23.3	-10.05	-	-
49.1	3.71E-05	22.7	-10.20	-	-
50.0	3.18E-05	21.8	-10.36	4.54E-10	0.99647
50.3	2.99E-05	21.5	-10.42	4.53E-10	0.99453
51.0	2.65E-05	20.8	-10.54	4.51E-10	0.99009
52.0	2.37E-05	19.8	-10.65	4.49E-10	0.98494
53.1	2.07E-05	18.7	-10.79	4.45E-10	0.97765
55.1	1.73E-05	16.7	-10.96	4.40E-10	0.96641
56.3	1.52E-05	15.5	-11.09	4.36E-10	0.95695
58.5	1.19E-05	13.3	-11.34	4.26E-10	0.93574
59.1	1.11E-05	12.7	-11.41	4.23E-10	0.92901
60.3	9.85E-06	11.5	-11.53	4.18E-10	0.91683
61.1	8.86E-06	10.7	-11.63	4.12E-10	0.90512
61.8	8.06E-06	10.0	-11.73	4.07E-10	0.89408
62.9	7.24E-06	8.9	-11.84	4.01E-10	0.88079
63.7	6.55E-06	8.1	-11.94	3.95E-10	0.86790
64.6	5.94E-06	7.2	-12.03	3.89E-10	0.85455
65.2	5.44E-06	6.6	-12.12	3.83E-10	0.84196
65.7	5.01E-06	6.1	-12.20	3.78E-10	0.82976
66.5	4.60E-06	5.3	-12.29	3.72E-10	0.81675
67.9	3.60E-06	3.8	-12.53	3.54E-10	0.77648
69.2	3.12E-06	2.6	-12.68	3.42E-10	0.75105
69.7	2.83E-06	2.1	-12.77	3.34E-10	0.73299
70.5	2.48E-06	1.3	-12.91	3.22E-10	0.70761
71.4	2.12E-06	0.4	-13.06	3.08E-10	0.67609
71.8	0	0	-	0	0

Tabla 12.25. Sistema Agua-NFS10.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

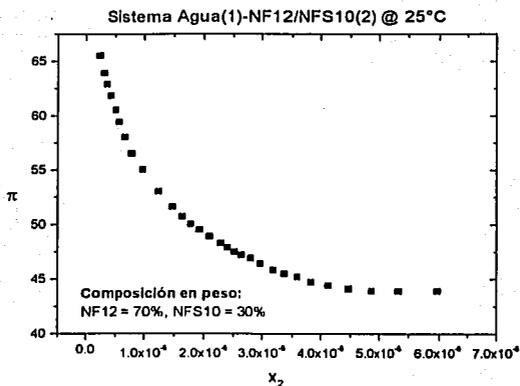


Figura 12.30. Tensión superficial en función de la composición.
Sistema Agua-NF12 (70%)-NFS10 (30%).

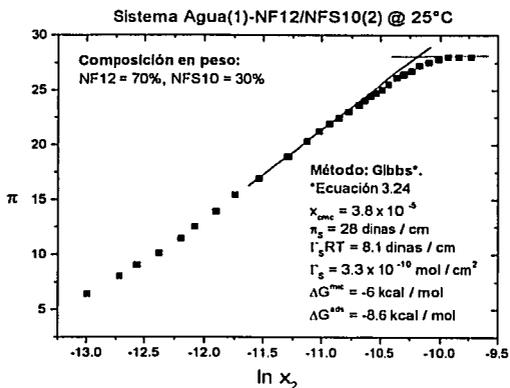


Figura 12.31. Presión superficial en función del $\ln x_2$.
Sistema Agua-NF12 (70%)-NFS10 (30%).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

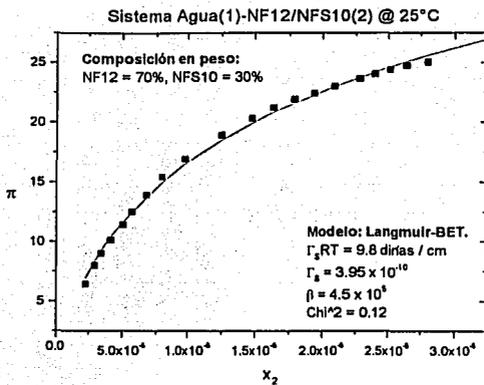


Figura 12.32. Presión superficial en función de la composición de tensoactivo. Sistema Agua-NF12 (70%)-NFS10 (30%).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

$\sigma \left[\frac{\text{ergios}}{\text{cm}^2} \right]$	x_2	$\pi \left[\frac{\text{ergios}}{\text{cm}^2} \right]$	$\ln x_2$	$\Gamma(x)$	$\theta(x)$
43.9	5.97E-05	28.0	-9.73	-	-
43.9	5.34E-05	28.0	-9.84	-	-
43.9	4.86E-05	28.0	-9.93	-	-
44.1	4.47E-05	27.8	-10.02	-	-
44.4	4.13E-05	27.5	-10.09	-	-
44.7	3.84E-05	27.2	-10.17	-	-
45.2	3.59E-05	26.7	-10.23	3.88E-10	0.98
45.5	3.37E-05	26.4	-10.30	3.89E-10	0.98
45.8	3.20E-05	26.1	-10.35	3.89E-10	0.99
46.4	2.97E-05	25.5	-10.42	3.90E-10	0.99
46.9	2.80E-05	25.0	-10.48	3.90E-10	0.99
47.2	2.65E-05	24.7	-10.54	3.91E-10	0.99
47.5	2.52E-05	24.4	-10.59	3.91E-10	0.99
47.9	2.40E-05	24.0	-10.64	3.91E-10	0.99
48.3	2.28E-05	23.6	-10.69	3.91E-10	0.99
48.9	2.10E-05	23.0	-10.77	3.92E-10	0.99
49.5	1.94E-05	22.4	-10.85	3.92E-10	0.99
50.0	1.79E-05	21.9	-10.93	3.91E-10	0.99
50.7	1.64E-05	21.2	-11.02	3.91E-10	0.99
51.6	1.48E-05	20.3	-11.12	3.91E-10	0.99
53.0	1.25E-05	18.9	-11.29	3.89E-10	0.99
55.0	9.83E-06	16.9	-11.53	3.87E-10	0.98
56.5	7.98E-06	15.4	-11.74	3.83E-10	0.97
58.0	6.76E-06	13.9	-11.90	3.80E-10	0.96
59.4	5.70E-06	12.5	-12.08	3.76E-10	0.95
60.5	5.07E-06	11.4	-12.19	3.73E-10	0.94
61.8	4.22E-06	10.1	-12.38	3.67E-10	0.93
62.9	3.51E-06	9.0	-12.56	3.61E-10	0.91
63.9	3.01E-06	8.0	-12.71	3.55E-10	0.90
65.5	2.28E-06	6.4	-12.99	3.44E-10	0.87
71.9	0	0	-	0	0

Tabla 12.26. Sistema Agua-NF12 (70%)-NFS10 (30%).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

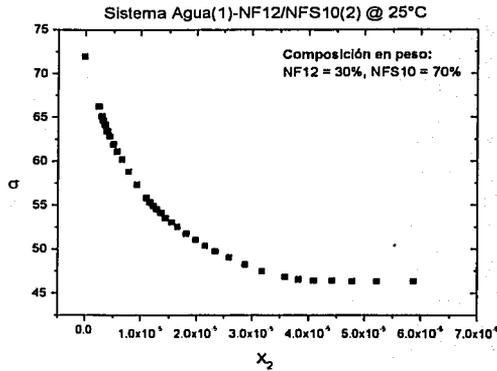


Figura 12.33. Tensión superficial en función de la composición. Sistema Agua-NF12 (30%)-NFS10 (70%).

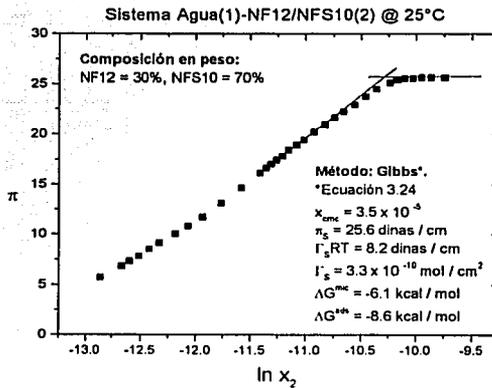
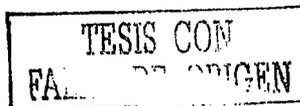


Figura 12.34. Presión superficial en función del $\ln x_2$. Sistema Agua-NF12 (30%)-NFS10 (70%).



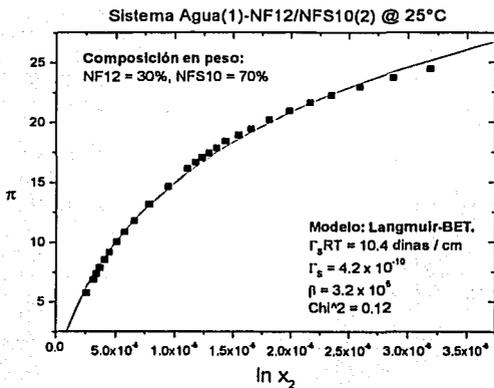


Figura 12.35. Presión superficial en función de la composición de tensoactivo. Sistema Agua-NF12 (30%)-NFS10 (70%).

TESIS CON
 FALLA DE CUBREN

$\sigma \left[\frac{\text{ergios}}{\text{cm}^2} \right]$	x_2	$\pi \left[\frac{\text{ergios}}{\text{cm}^2} \right]$	$\ln x_2$	$\Gamma(x)$	$\theta(x)$
46.3	5.88E-05	25.6	-9.74	-	-
46.3	5.23E-05	25.6	-9.86	-	-
46.3	4.78E-05	25.6	-9.95	-	-
46.4	4.42E-05	25.5	-10.03	-	-
46.4	4.09E-05	25.5	-10.10	-	-
46.5	3.84E-05	25.4	-10.17	-	-
46.8	3.60E-05	25.1	-10.23	4.01E-10	0.96
47.5	3.19E-05	24.5	-10.35	4.01E-10	0.95
48.2	2.88E-05	23.7	-10.46	4.01E-10	0.95
49.0	2.60E-05	22.9	-10.56	4.00E-10	0.95
49.7	2.35E-05	22.2	-10.66	3.99E-10	0.95
50.3	2.16E-05	21.6	-10.74	3.98E-10	0.95
51.0	1.99E-05	20.9	-10.82	3.96E-10	0.94
51.7	1.81E-05	20.2	-10.92	3.95E-10	0.94
52.5	1.66E-05	19.4	-11.01	3.93E-10	0.94
53.0	1.55E-05	18.9	-11.07	3.92E-10	0.93
53.5	1.44E-05	18.4	-11.15	3.90E-10	0.93
54.1	1.36E-05	17.8	-11.20	3.89E-10	0.92
54.5	1.29E-05	17.4	-11.26	3.87E-10	0.92
54.9	1.23E-05	17.0	-11.31	3.86E-10	0.92
55.3	1.18E-05	16.6	-11.35	3.84E-10	0.91
55.8	1.11E-05	16.1	-11.41	3.83E-10	0.91
57.3	9.40E-06	14.6	-11.57	3.77E-10	0.90
58.8	7.82E-06	13.1	-11.76	3.70E-10	0.88
60.2	6.59E-06	11.7	-11.93	3.63E-10	0.86
61.1	5.75E-06	10.8	-12.07	3.57E-10	0.85
61.9	5.12E-06	10.0	-12.18	3.51E-10	0.83
62.8	4.46E-06	9.1	-12.32	3.44E-10	0.82
63.4	4.07E-06	8.5	-12.41	3.39E-10	0.81
64.1	3.68E-06	7.8	-12.51	3.33E-10	0.79
64.6	3.38E-06	7.3	-12.60	3.28E-10	0.78
65.1	3.16E-06	6.8	-12.66	3.23E-10	0.77
66.2	2.61E-06	5.7	-12.86	3.11E-10	0.74
71.9	0	0	-	0	0

Tabla 12.27. Sistema Agua-NF12 (30%)-NFS10 (70%).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Datos de las reacciones de polimerización en emulsión

Propiedad		Reacción											
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
% Sólidos		12%	22%	32%	42%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%
Conversion		90.82%	81.8%	92.1%	81.8%	81.25%	81.9%	80.3%	88.8%	95.27%	84.55%	99.28%	99.28%
Tiempo (min)		120	120	185	185	120	130	120	120	120	120	180	180
Peso molecular (g/mol)	Mw	75274	78623	81370	178365	286470	156631	271837	182381	234849	230657	232874	324235
	Mv	25631	26850	21655	27950	23652	24250	146300	18330	100390	91625	86254	100000
	Mn	15522	17451	18645	24214	27851	18172	28414.5	26664	27437	26512	26333	30006
	Mz	281182	308961	336973	526185	681982	611236	692870	653175	642066	653873	639654	732157
	Mz+1	505459	519824	607313	823316	858432	832439	81929	81110	837427	844311	83510	881227
PDI (pesado)		4.4	4.39	4.92	7.29	9.57	6.73	10.29	7.24	8.25	9.37	9.18	11.14
Porcentaje de cada emulsificante													
Tensioactivos	NF12	0.755%	0.755%	0.755%	0.755%	0%	0%	0%	70% as	30% as	30% as	3.377%	30% as
	NF40	0%	0%	0%	0%	0.755%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	NF510	0%	0%	0%	0%	0%	0%	8.755%	30% as	70% as	3.377%	70% as	0%
	LS3	0%	0%	0%	0%	0%	0%	3.377%	0%	0%	0%	0%	0%
Gesta promedio (mL/min)	monómero	0.52	2.18	3.81	5.45	3.81	4.21	3.74	3.8	3.74	3.74	3.77	8.8
	iniciador	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No
Porcentaje de carga al reactor													
Composición	Agua	4%	80.00%	72%	62%	70.00%	72%	72%	70%	70%	70%	56%	40%
	Tensioactivos	4.61%	5.82%	5.07%	4.35%	5.07%	2.4%	3.07%	8.7%	5.07%	5.07%	5.07%	2.80%
	Monómero	14.4%	14.11%	24.85%	35.88%	24.85%	27.50%	24.85%	23.2%	24.85%	24.85%	24.85%	57.10%
	Iniciador	0.09%	0.09%	0.08%	0.07%	0.08%	0.1%	0.08%	0.1%	0.08%	0.08%	0.08%	0.05%
Residual		130.149	120.150	120.150	120.150	150	130.150	150	150	150	150	150	150
Temperatura de operación (°C)		71 ± 2°C	72 ± 2°C	72 ± 2°C	72 ± 2°C	72 ± 2°C	72 ± 2°C	72 ± 2°C	72 ± 2°C	72 ± 2°C	72 ± 2°C	72 ± 2°C	72 ± 2°C
Apariencia		lechosa	lechosa	lechosa	lechosa	Lechosa y un grumo	lechosa	Lechosa y un grumo	Dos fases	lechosa	lechosa	Dos fases	lechosa
Estabilidad		Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
Tg (°C)		21.1	23.4	28	22.1	31	25	33.5	29.3	32	30	27	24
* Composición del PCS del sistema NF10-Agua † Composición en el sistema NF12-NF510-Agua ‡ Sustituye al NF12 con la mitad del porcentaje de PCS § Basa la composición del PCS													
Reacción	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Caso	82NF12-10	82NF12-20	82NF12-30	82NF12-40	82NF12-50	82NF12-60	82NF12-70	82NF12-80	82NF12-90	82NF12-100	82NF12-EG-30	82NF12-EG-20	
Observaciones	La superior como emulsión diluida y la inferior como emulsión concentrada con un 44% de sólidos. Réplica de 8 La reacción se paró por efecto de la viscosidad por lo que el % de sólidos finales fue de alrededor del 50%.												

Tabla 12.28. Reacciones de polimerización.

FALLA EN EL ORIGINAL
 TESTEADO EN EL ORIGINAL