



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“POLIMERIZACIÓN EN
EMULSIÓN SOBRE DIAGRAMAS
DE EQUILIBRIO DE FASES.
SISTEMA AGUA-ACRILATO DE
BUTILO-TENSOACTIVOS”**

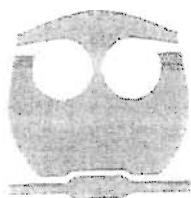
T E S I S M A N C O M U N A D A

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERAS QUÍMICAS

PRESENTAN

**LILIANA SALGADO VIGNA
VERÓNICA SOLÍS ORTEGA**



MÉXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2005

m.341999



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

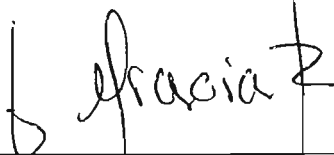
JURADO ASIGNADO:

Presidente: JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.
Vocal: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO.
Secretario: JESÚS GRACIA FADRIQUE.
1er Suplente: FRANCISCO LÓPEZ- SERRANO RAMOS.
2º. Suplente: EDUARDO VIVALDO LIMA.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Superficies.
Departamento de Físicoquímica
Facultad de Química.
Ciudad Universitaria.

Asesor del tema.



Dr. Jesús Gracia Fadrique.

Sustentantes.



Liliana Salgado Vigna.



Verónica Solís Ortega.

AGRADECIMIENTOS

LILIANA...

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, porque mi estancia en ellas me formó como profesionista y como una mejor persona.

A mis papás Lilia y Javier. Pá, gracias porque sin ti nunca lo hubiera logrado, eres mi mejor ejemplo para ser siempre responsable, honesta y trabajadora. Má, gracias por ser la mujer más maravillosa y por amarme tal como soy. Los amo muchísimo.

A mi hermana Arianna, eres la mejor hermana que cualquiera puede desear. Gracias por tu apoyo en todo momento de mi vida. Te quiero mucho Babís.

A mis abuelas Aurora † y Manuela † por ser las dos mujeres que más he querido en mi vida, por su amor en todo momento y por darme a los mejores papás del mundo.

A mis tíos y primos, por su apoyo y su cariño incondicional.

Al Dr. Jesús por adoptarme dos años en el Laboratorio de Superficies y por regalarme sus conocimientos y experiencia. Muchas gracias.

A mis sinodales: Dr. Joaquín Palacios, Dr. Marco Uresti, Dr. Francisco López Serrano y Dr. Eduardo Vivaldo. Gracias por su tiempo y dedicación para pulir este trabajo.

A Vero, por ser la mejor compañera de trabajo y por hacer la carga de trabajo menos pesada, pero sobretodo gracias por tu amistad.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de superficies: Luli, Miriam, Vero, Silvia, Yeya, Oscar, Liz (Qfa), Mary, Minerva, Karen, Víctor, Alonso, Humberto, Lupita, Esteban, Francisco, Carlos, Norma, Glinda, Efrén, Josefina, Mireille y Ximena.

A mis amigos de la facultad: Martha, Yeya, Silvia, Arturito, Antonio, Olmito, Huguito, Puig, Zorí, Sireno, Leo, Samy, Oswi, Paco, Richi, Carito, Julio, Vicky, Gerry, Isis, Marianito, Eva, Mini y Hanne.

A mis amigos de siempre: Toña, Luisita, Garé, Gilda, Joaquín, Fabiola, Neguín, Pablo, Karina, Cecilia, Laura y Gina.

A mis queridos profesores: Pili Ortega, Guillermo Segura, Lucila Méndez, Martín Rivera, Reynaldo Sandoval y Pablo Sandoval.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Liliana Salgado
FECHA: 14 mayo, 2005
FIRMA: [Firma]

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Verañu Salas
FECHA: 14 mayo 2005
FIRMA: [Firma]

AGRADECIMIENTOS

VERÓNICA.....

A la Universidad Nacional Autónoma de México la gran oportunidad de ser un miembro más de la Máxima Casa de Estudios.

A la Facultad de Química por proporcionarme conocimiento, razonamiento, aprendizaje, disciplina y carácter.

De manera especial a mis padres Blanca Ortega y Manuel Solís: no existirán palabras ni acciones para agradecer el infinito apoyo que me han dado los amo.

A mis hermanos Luis Manuel y Fernando, simplemente insustituibles.

A ti Verónica Sayil, pequeña, el ser que más amo en el mundo, gracias por llegar a mi vida.

Sin olvidar al Biol. Juan Manuel Villa B, todo el apoyo y las lecciones de mutua superación personal y profesional, infinitamente gracias por caminar conmigo sin importar tiempo y distancia, siempre lo recordaré.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique la invitación para la realización de este trabajo, paciencia y conocimientos compartidos.

Finalmente, a todas aquellas personas, familiares, compañeros, amigos, que de una u otra forma estuvieron presentes antes y durante el desarrollo de este trabajo, muchas gracias.

ÍNDICE

OBJETIVO	1
INTRODUCCIÓN	2
METAS E HIPÓTESIS	5
CAPÍTULO I. GENERALIDADES DE POLÍMEROS. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.	6
1.1 Generalidades de polímeros.	6
1.2 Tipos de polimerización.	9
1.2.1 Polimerización por adición.	9
1.2.2 Polimerización por etapas.	10
1.3 Polimerización por radicales libres.	10
1.4 Procesos de polimerización.	12
1.4.1 Polimerización en masa.	13
1.4.2 Polimerización en solución.	13
1.4.3 Polimerización en suspensión.	13
1.4.4 Polimerización en emulsión.	14
1.5 Definición de emulsión.	14
1.6 Polimerización en emulsión.	16
1.7 Componentes del proceso de polimerización en emulsión.	19
1.8 Procesos de producción para polimerización en emulsión.	22
1.8.1 Lotes.	22
1.8.2 Semi-lotes.	22
1.8.3 Equipo de polimerización.	23
1.8.4 Eliminación del monómero residual.	24
1.9 Acrilatos.	25
1.9.1 Usos de los acrilatos.	26
1.9.2 Toxicología y aspectos ambientales.	28
1.10 Características de dispersiones poliméricas.	28
1.10.1 Contenido residual de monómero.	29
1.10.2 Tamaño y distribución de tamaños de partícula.	29
1.10.3 Viscosidad.	29
1.10.4 Estabilidad.	30
1.11 Caracterización de polímeros.	30
1.11.1 Distribución de pesos moleculares.	30
1.11.2 Ecuación de Einstein.	32
1.11.3 Peso molecular viscosimétrico.	33

CAPÍTULO II.	
TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES.	35
2.1 Energía Interna. Ecuación de Gibbs-Duhem.	35
2.2 Isotherma de Langmuir.	43
2.3 Ecuación de Estado de Langmuir.	46
2.4 Isotherma de BET.	48
2.5 Ecuación de Estado para Superficies (Multicapa).	48
2.6 Efecto de curvatura. Ecuación de Young-Laplace.	51
 CAPÍTULO III.	
GENERALIDADES DE TENSOACTIVOS.	54
3.1 Tensoactivos no iónicos.	55
3.2 Nonil fenol etoxilados.	56
3.3 Propiedades de las soluciones acuosas de tensoactivos.	61
3.4 Presión superficial vs. Composición.	63
 CAPÍTULO IV.	
DESARROLLO EXPERIMENTAL.	65
4.1 Etapas experimentales.	65
4.2 Reactivos.	65
4.3 Diagramas de equilibrio de fases para tensoactivos.	70
4.4 Reacciones de polimerización en emulsión para el acrilato de butilo.	72
4.4.1 Reactor de 2000mL.	72
4.4.2 Reactor enchaquetado de 2000mL.	74
4.4.3 Reactor de 100mL.	75
4.4.4 Reactor de 250mL.	78
4.5 Caracterización de látexes.	82
4.5.1 Determinación de peso molecular por viscosimetría.	82
4.5.2 Determinación de sólidos totales.	84
4.5.3 Determinación de tamaño de partícula.	85
 CAPÍTULO V.	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	87
5.1 Diagramas de equilibrio de fases.	87
5.2 Efecto de hidrotropía.	89
5.3 Reacciones de polimerización.	91
5.4 Conversión y tamaño de partícula.	98
5.5 Pesos moleculares.	105
5.6 Sistema agua-acrilato de butilo-NF10-NFS	106

CONCLUSIONES	108
APÉNDICES	111
Apéndice 1. Diagramas de equilibrio de fases.	111
Apéndice 2. Cálculo de sólidos y conversión total.	115
Apéndice 3. Viscosimetría capilar.	129
Apéndice 4. Distribución de tamaño de partícula.	135
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159

OBJETIVO

Estudio de los diagramas de equilibrio de fases para sistemas Agua- tensoactivos no iónicos de tipo etoxilados y su homomorfo sulfatado en los procesos de polimerización en emulsión.

INTRODUCCIÓN

La polimerización en emulsión está conformada por una mezcla de emulsificante, agua y monómero en solución acuosa; la finalidad de este tipo de polimerización es reducir el tamaño de partícula al orden de micras o menos. Por la presencia de diversos componentes en su formulación, la polimerización en emulsión es un complejo proceso heterogéneo, los componentes afectan tanto el proceso como las características finales del látex obtenido.

El tipo de emulsificante o mezcla de emulsificantes seleccionados para los procesos de polimerización en emulsión se realiza tradicionalmente a partir del balance hidrofílico-lipofílico (HLB), que es un parámetro empírico que depende de la distribución de pesos moleculares del óxido de etileno en la molécula. El emulsificante es un componente importante para determinar la distribución y tamaños de partícula durante la reacción de polimerización.

Los diagramas de equilibrio de fases para sistemas agua–tensoactivo(s), presentan zonas de miscibilidad a ciertas concentraciones en función de la temperatura. Los nonil fenol etoxilados, presentan regiones de equilibrio en los diagramas de equilibrio de fases: regiones isotrópicas, zonas de una fase, zonas de dos fases, zonas de solidificación y zonas de cristales líquidos. En los procesos de polimerización en emulsión es conveniente situar al reactor en la zona de una fase. Por debajo de la curva de enturbiamiento el tensoactivo forma micelas en la fase acuosa, mientras que por debajo del punto crítico de solubilidad inferior se garantizan los mayores números de agregación y las menores energías interfaciales entre agua-monómero.

En un trabajo previo, Oscar Torreblanca¹ demostró que la estabilidad de la emulsión durante y al final del proceso de polimerización en emulsión depende directamente

1. TORREBLANCA CRUZ, Oscar. "Polimerización en emulsión y termodinámica de tensoactivos en solución: agua – acetato de vinilo – emulsificante(s) ". Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM (2003).

de la temperatura y composición del emulsificante o mezcla de emulsificantes en el sistema, estudiando el caso agua-acetato de vinilo-tensoactivos no iónicos etoxilados. Como resultado de la solubilidad en agua del acetato de vinilo, el PCSI del sistema binario agua-NF12 se desplaza hacia menores temperaturas, generando regiones de inestabilidad e impidiendo el buen desempeño del emulsificante en la fase acuosa; en el presente trabajo se elimina este problema al emplear un monómero poco soluble en agua como el acrilato de butilo.

Los diagramas de equilibrio de fases permiten predecir la estabilidad de una emulsión, al relacionar la solubilidad del sistema con la concentración de tensoactivo y la temperatura de operación. El objetivo de este trabajo es establecer las condiciones de operación y concentración de los emulsificantes no iónicos con el empleo de los diagramas de equilibrio de fases para obtener reacciones de polimerización estables.

Para una adecuada reacción de polimerización en emulsión, es importante considerar que las variables concentración de tensoactivo y temperatura de operación deben ser fácilmente controladas por el experimentador. La temperatura de operación seleccionada no debe ser alta, el costo de operación se elevaría y propiciaría la descomposición térmica de los componentes del sistema. Al llegar a la temperatura de operación, segregan las micelas y se adiciona un iniciador soluble en agua capaz de producir radicales libres en el medio; el monómero se adiciona de forma continua y controlada; algunas moléculas de monómero reaccionan en el medio acuoso debido a la solubilidad parcial de este compuesto al agua. Cuando las moléculas de monómero se agotan en el medio acuoso, las micelas se convierten en el sitio principal de la reacción. El monómero empieza a reaccionar de inmediato en el interior de las micelas formando las primeras partículas.

En el presente trabajo se determinó el diagrama de equilibrio de fases para el sistema binario agua-NF12 y se realizaron reacciones de polimerización con la concentración de tensoactivo no iónico etoxilado y temperatura correspondientes al punto crítico de solubilidad inferior. Comparativamente se realizaron reacciones de polimerización empleando diagramas de equilibrio de fases para los sistemas agua-NF10 y agua-NF10-hidrotropo(s). Los látexes obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas: se empleó viscosimetría capilar para determinar los pesos moleculares de los látexes que se lograron disolver en los solventes encontrados en la literatura y la distribución de tamaños de partícula para todos los látexes estables a temperatura ambiente.

METAS

- Estudiar el sistema agua-tensoactivo no iónico de tipo etoxilado desde el punto de vista termodinámico para predecir la estabilidad durante y al final del proceso de polimerización del acrilato de butilo. Demostrar que el emulsificante provee las condiciones necesarias para la nucleación y la estabilidad coloidal.
- Estudiar la estabilidad que ofrecen sistemas agua-tensoactivo no iónico etoxilado y sistemas agua-mezcla de tensioactivos.
- Estudiar el efecto de las variables que implican los procesos de polimerización en emulsión como son la temperatura y el gasto del monómero.

HIPÓTESIS

- La curva de temperaturas de enturbiamiento para los tensioactivos se desplazará a mayores temperaturas conforme aumente el número de moléculas de óxido de etileno en la molécula de tensioactivo.
- Si la polimerización del acrilato de butilo se efectúa por debajo de la curva de puntos de enturbiamiento para el sistema agua-tensoactivo no iónico etoxilado, la emulsión obtenida será estable.
- La mezcla de los tensioactivos NF12 y NFS, promoverá la estabilidad de la emulsión.
- El control de la temperatura es fundamental para la obtención de emulsiones estables.
- Al alimentar monómero al sistema, la curva de puntos de enturbiamiento cae algunos grados de temperatura provocando la segregación del tensioactivo y consecuentemente la coagulación.
- La operación en semilotes del reactor de polimerización (dosificación del monómero) permitirá un mejor control de temperatura y la obtención de un polímero con mayor peso molecular.

CAPÍTULO I

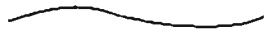
1.1 GENERALIDADES DE POLIMEROS

Los polímeros son moléculas de alto peso molecular o macromoléculas, compuestas por unidades estructurales repetitivas unidas por enlaces covalentes, llamadas monómeros. La palabra polímero viene del griego poli: muchos y mero: unidad o parte. Los usos de los polímeros son: hules, fibras, adhesivos, plásticos y recubrimientos.

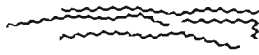
Una unidad monomérica o monómero es un compuesto químico no saturado formado por átomos de carbono en hidrógeno los cuáles están unidos por un doble enlace (enlace covalente). Esta molécula es de estructura sencilla y de bajo peso molecular, no está mezclado con ningún otro componente.

Los polímeros se pueden clasificar de varias formas, la más sencilla es por su arquitectura básica:

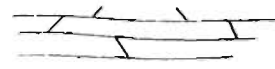
1. Polímeros lineales. Forman las estructuras más sencillas; las unidades monoméricas están unidas en forma lineal por enlaces covalentes y forman cadenas sin ramificaciones, que generalmente son muy largas.
2. Polímeros ramificados. Las unidades repetitivas están unidas en cadenas que contienen puntos de ramificación, en donde cadenas laterales pueden crecer. Las cadenas que se unen a la cadena principal pueden ser cadenas largas o cortas.
3. Polímeros en red o entrecruzados. Originalmente son polímeros lineales o ramificados donde las cadenas se han unido por una diversidad de entrecruzadores químicos como el calor, agentes químicos y otros medios. Las estructuras en red tienen formas tridimensionales.



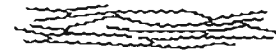
Polímero lineal



Polímero ramificado



Polímero entrecruzado



Otras estructuras importantes son:



Polímero en escalera



Polímero estrella

Por su comportamiento al estar expuestos al calor, los polímeros se clasifican en termoplásticos y termofijos. Los termoplásticos se caracterizan por ser cadenas lineales o ramificadas que se reblandecen y fluyen por la aplicación de calor y presión, son polímeros solubles en varios disolventes. Los termofijos forman redes entrecruzadas que no se reblandecen con la aplicación de calor y no son solubles.

Por su cristalinidad, los polímeros se clasifican en amorfos y semicristalinos. Los polímeros amorfos son aquellos donde las moléculas se encuentran en completo desorden por lo que dejan pasar la luz entre los huecos que se forman y por lo tanto son transparentes. Los polímeros semicristalinos tienen sus moléculas parcialmente ordenadas por lo que el paso de la luz se dificulta dando como resultado materiales translúcidos u opacos.

Por la presencia de los monómeros que los constituyen, se clasifican en homopolímeros y copolímeros. Los homopolímeros son polímeros que se forman a partir de la reacción de un solo tipo de unidad monomérica repetitiva y se sintetizan con ayuda de agentes llamados iniciadores, mientras que los copolímeros

Polímero aleatorio $-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-A-B-$

Polímero alternado -- A - B - A - B - A - B - A - B -

— A — A — A — A — A — A — A —

 | |

 B B

 | |

 B B

 | |

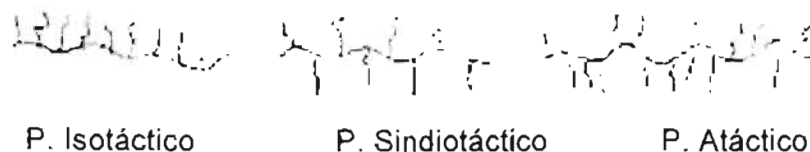
 B B

 | |

 B B

 | |

1. NYLÉN, P.; SUNDERLAND, E. "Modern Surface Coatings". Wiley-Interscience, 1965.



Las propiedades mecánicas de los polímeros están determinadas por su estructura química y su peso molecular. Las variables más importantes que determinan el estado físico de un polímero son la magnitud y la naturaleza del movimiento de las cadenas.

1.2 TIPOS DE POLIMERIZACIÓN

Los procesos de polimerización se pueden clasificar de acuerdo al mecanismo que los gobierna en polimerización por adición y en polimerización por etapas.

1.2.1 Polimerización por adición

El mecanismo de polimerización por adición se caracteriza porque la molécula entera de monómero pasa a formar parte del polímero y se lleva a cabo entre moléculas que presentan enlaces insaturados. Con la adición de cada unidad monomérica, la cadena de polímero aumenta su tamaño presentando desde el inicio de la polimerización altos pesos moleculares que cambian poco durante la reacción, la concentración de monómero disminuye de manera continua, los tiempos de reacción son largos y se obtienen altas conversiones sin afectar el peso molecular. Dentro de este tipo de polimerización se encuentran la polimerización por radicales libres, la polimerización iónica (catiónica y aniónica) y la polimerización por coordinación.

1.2.2 Polimerización por etapas

El mecanismo de polimerización por etapas o por pasos se lleva a cabo entre moléculas polifuncionales que al reaccionar forman otras moléculas pequeñas como subproductos de la reacción entre ellos el agua de condensación. Los intermediarios de la reacción pueden ser aislados. El mecanismo se inicia cuando dos monómeros se unen formando un dímero, un dímero más un monómero un trímero, un trímero más un monómero un tetrámero, etc., sin embargo, cualquier molécula puede reaccionar con otra presente en el medio de reacción formando moléculas más complejas, por ejemplo, dos dímeros forman un tetrámero. Como se observa a partir de este mecanismo, el inconveniente de esta polimerización es que para obtener cadenas de un determinado tamaño es necesario esperar cierto tiempo de reacción, es decir, los altos pesos moleculares se presentan únicamente en altas conversiones. La polimerización por condensación, la polimerización de aductos y la polimerización por apertura de ciclo son los diferentes tipos de polimerización por etapas.

1.3 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES

La polimerización en cadena es una reacción en cadena que se inicia por radicales libres. Los electrones π del doble enlace de una molécula de monómero se juntan a los electrones π de otra molécula de monómero. Un radical libre es una molécula o parte de una molécula en donde uno o varios átomos, tiene electrones de valencia dispares.

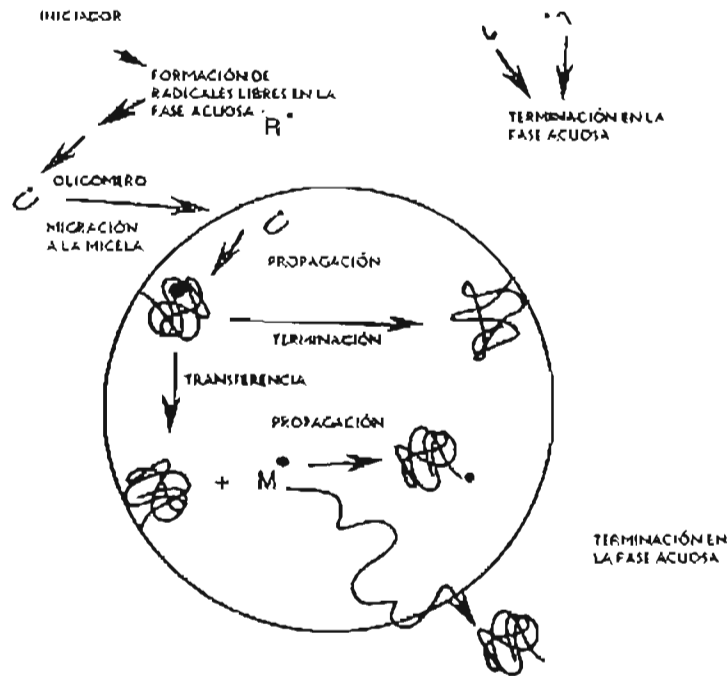
Las moléculas se descomponen de varias formas para formar radicales libres: descomposición térmica, descomposición Redox, descomposición fotoquímica, descargas eléctricas y reacción de metales con halogenuros orgánicos. Los radicales libres son poco estables pues se combinan rápidamente, su estabilidad depende del

medio reaccionante y su desaparición está relacionada con la probabilidad de encuentro con otro radical.

La polimerización por radicales libres se inicia con la formación de una especie activa, $R^\bullet$, por la acción de un iniciador que genera un radical libre, un anión o un catión. Los radicales libres se unen a la primera molécula de monómero, en la cual se rompe el enlace covalente de la cadena insaturada, formándose un centro reactivo, $RM^\bullet$, que a su vez se propaga al irse adicionando a nuevas moléculas de monómero que se encuentran en el medio hasta llegar a la terminación, la cual puede ocurrir de dos formas: terminación por combinación, cuando dos cadenas de polímero se unen formando una cadena más larga, y terminación por desproporción, cuando terminan dos cadenas poliméricas formando dos cadenas aisladas, una de ellas saturada y la otra insaturada.

Mecanismo de polimerización por radicales libres

Iniciación	$I \rightarrow 2R^\bullet$
	$R^\bullet + M \rightarrow RM^\bullet$
Propagación	$RM^\bullet + nM \rightarrow RM_nM^\bullet$
Terminación por combinación	$RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \rightarrow RM_nM_mR$
Terminación por desproporción	$RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \rightarrow RM_n + M_mR$
Reacción de transferencia	$RM_m^\bullet + XA \rightarrow M_nX + A^\bullet$



Mecanismo de polimerización por radicales libres

1.4 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

Una reacción de polimerización se puede llevar a cabo en la fase sólida, líquida o gaseosa, según la naturaleza del monómero y la utilización que se le vaya a dar al polímero. Las polimerizaciones a escala industrial casi siempre se llevan a cabo en fase líquida. Las polimerizaciones en fase líquida se subdividen en cuatro grupos dependiendo de la naturaleza del sistema físico empleado: polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión.

1.4.1 Polimerización en masa

El monómero líquido puro se polimeriza por la reacción del calor en presencia de un iniciador conveniente en un reactor agitador. El calor hace que el polímero se mantenga en estado líquido fundido, pero el medio reaccionante se hace cada vez más viscoso y puede solidificarse. Para casos donde el polímero es insoluble en el monómero, puede precipitar. Los polímeros obtenidos se presentan en forma de "bloque", no como polvo ni grano y tienen alta pureza. Las desventajas de este tipo de polimerización son la alta viscosidad de la mezcla que dificulta la transferencia de calor, al ser reacciones exotérmicas pueden tomar el carácter de explosivas, algunas veces es necesario trabajar bajo presión y finalmente el producto puede tener monómero residual.

1.4.2 Polimerización en solución

El monómero se disuelve en un disolvente con el catalizador. El producto de la polimerización precipita formándose un polvo fino pudiéndose aislar cuando se seca. En este tipo de polimerización, la solución permite una considerable disminución en la viscosidad y una buena transferencia de calor, sin embargo el disolvente debe ser eliminado enseguida del polímero y recuperado para disminuir costos. Los pesos moleculares obtenidos son bajos, excepto en los casos donde las reacciones son muy exotérmicas.

1.4.3 Polimerización en suspensión

El monómero y el iniciador se mezclan y se dispersan en un medio acuoso en gotas del orden de un milímetro y mediante un sistema de agitación se mantiene la suspensión a lo largo de la reacción. También es necesario un agente estabilizador para evitar la coalescencia de las gotas así como un tensoactivo para regular el tamaño de éstas. El producto final tiene apariencia de pequeñas perlas, fáciles de lavar y que

retienen pocas impurezas debido a su pequeña superficie. Las ventajas de esta polimerización son el buen control de temperatura, la buena transferencia de calor y la alta pureza del producto. La desventaja principal es que son sistemas poco estables.

1.4.4 Polimerización en emulsión

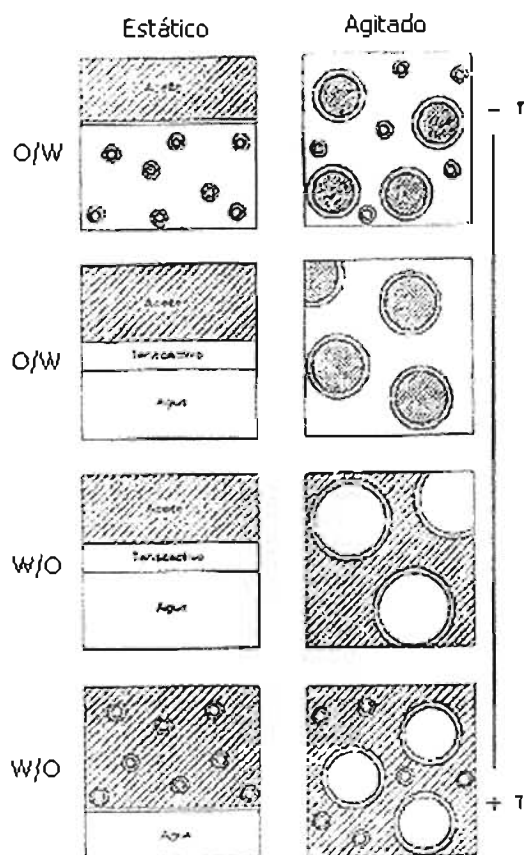
El monómero finamente dividido se emulsiona en agua u otro líquido dispersante, junto con un aditivo emulsionante. El producto obtenido es una emulsión acuosa del polímero mejor conocida como látex. Este tipo de polimerización presenta la ventaja de sustituir por agua a disolventes costosos así como el buen control de temperatura, el alto peso molecular del producto y la aplicación directa del látex para diversos usos. Como desventajas están la contaminación por tensoactivos y la posible inestabilidad de la emulsión.

1.5 DEFINICIÓN DE EMULSIÓN

La emulsión es un sistema de dos fases que consta de dos líquidos parcialmente miscibles, uno de los cuales es dispersado en el otro en forma de gotas. La fase dispersa, discontinua o interna es el líquido en gotas. El líquido circundante es la fase continua o externa. La IUPAC define una emulsión como una dispersión de gotas de un líquido en otro, donde uno de los líquidos es incompletamente miscible. Existen principalmente dos tipos de emulsiones: emulsiones aceite en agua y emulsiones agua en aceite, simbolizadas por O/W y W/O respectivamente.

Si se tiene un sistema agua-aceite, con una fracción volumétrica de aceite menor a la fracción de empaquetamiento, y a este sistema se le adiciona un tensoactivo no iónico, se observa que sin agitación, se presentan dos fases: una fase rica en agua con micelas hinchadas de aceite y otra fase rica en aceite con un poco de agua y tensoactivo disueltos. Si el sistema se agita entonces se pueden apreciar gotas de

aceite estabilizadas por el tensoactivo dispersas en la fase acuosa, formando así la emulsión aceite en agua. Al elevar la temperatura del sistema, el tensoactivo segrega en una fase adicional. Si se adiciona aceite al nuevo sistema de tres fases, la emulsión se invierte y se forma un sistema agua en aceite. Al continuar en aumento en temperatura, la solubilidad del tensoactivo no iónico en aceite se incrementa y se empiezan a formar micelas hinchadas de agua dispersas en la fase oleosa.



Efecto de la temperatura sobre la dispersión de un sistema agua-aceite-tensoactivo no iónico.²

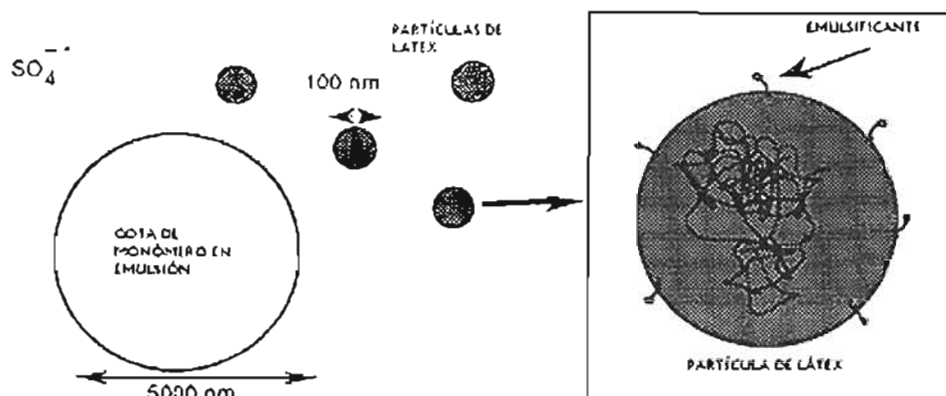
2. SHINODA, K. SHINODA, Kozo. "The Correlation between the Dissolution State of Noionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant". *Journal of Colloid and Interface Science*, 24, 4 – 9. (1967)

La estabilidad de una emulsión depende de los siguientes factores: el tamaño de partícula, la diferencia de densidad de ambas fases, la viscosidad de la fase continua y de la emulsión acabada, las cargas de las partículas, la naturaleza, la eficacia y cantidad del emulsificante, y las circunstancias de almacenamiento, o sea, las temperaturas altas y bajas, la agitación y vibración, la dilución o evaporación durante el almacenamiento o el uso. Para muchos fines industriales la definición de estabilidad incluye forzosamente la no coalescencia de las partículas de la emulsión y la no sedimentación. La incorporación de aire en una emulsión puede tener como consecuencia la reducción notable de la estabilidad.

1.6 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

La polimerización en emulsión comprende una fase continua que es una mezcla de disolvente, emulsificante e iniciador, y una fase dispersa o monómero. La fase continua generalmente es agua y se caracteriza por ser inerte e inmisible con los monómeros, mantiene baja la viscosidad del sistema y actúa como agente de transferencia de calor, el iniciador y el emulsificante son solubles en esta fase y el monómero puede ser parcialmente soluble en ella. La fase dispersa se encuentra en menor proporción respecto a la fase continua y está compuesta por el monómero disperso en el sistema.

En una polimerización en emulsión, el tensoactivo no iónico etoxilado es disuelto en agua disminuyendo la tensión superficial formando agregados micelares por arriba de la concentración micelar crítica (CMC); las cadenas hidrofóbicas del anfifilo se dirigen hacia el interior de la micela y las hidrofílicas hacia el exterior. El tamaño aproximado de las micelas es de 10 nm.



Relación entre tamaños de gota de monómero y partículas de látex.

Una vez formados los agregados micelares se agrega un iniciador que con el calor del sistema se descompone generando radicales libres, es en este momento cuando se inicia la adición del monómero. Los radicales libres reaccionan con el monómero que se encuentra disperso en la fase continua formando oligómeros, que después migran por difusión a las micelas hinchadas (*nucleación micelar*). En promedio, existe un radical por micela. Debido a esto, no existe mucha competencia por el monómero entre las cadenas en crecimiento de las partículas, por lo tanto éstas crecen a pesos moleculares casi idénticos y la polidispersidad es muy cercana a uno.

Cuando las micelas han sido nucleadas, se les llama partículas y constituyen una nueva fase dentro del sistema, cada micela puede considerarse como un sistema de polimerización en mini-masa o un mini-reactor. Dentro de las partículas, la polimerización se promueve aumentando rápidamente el peso molecular. La viscosidad del sistema aumenta impidiendo el transporte de monómero desde las gotas y el emulsificante se adsorbe en las partículas actuando como coloide protector evitando la coagulación.

A medida que las partículas crecen, se reduce la concentración de emulsificante en la fase acuosa y en las micelas sin nuclear pues estas últimas se desintegran para restaurar el equilibrio y estabilizar a las partículas nucleadas. Las gotas de monómero que están en la fase acuosa también se van consumiendo pues actúan como un suministro para las partículas y de esta forma se conserva el equilibrio.

Al llegar a 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 aumenta. Todo el emulsificante en el sistema es adsorbido sobre la interfase partícula-agua. En las partículas se manifiesta el efecto gel, y a medida que la conversión avanza, los radicales libres tienen menos movilidad en la fase polimérica, por lo que la cinética de la reacción está controlada en todo momento por la difusión.

Aproximadamente a una conversión del 60% todas las gotas desaparecen y el monómero libre es 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 en la temperatura o mayor tiempo de polimerización.

Existe otro tipo de mecanismo de reacción, conocido como *nucleación homogénea*, y se presenta cuando el número de micelas es insuficiente, por lo que los oligómeros formados en la fase acuosa se insolubilizan, promoviendo así la coalescencia y formando una nueva fase. Este fenómeno también depende de la solubilidad del monómero y se favorece entre mayor sea esta propiedad.

En las polimerizaciones por emulsión, prácticamente todo el monómero se consume, lo cual quiere decir que el látex puede ser usado sin purificación. Esto es importante para pinturas y revestimientos. A diferencia de las tradicionales polimerizaciones en masa, no existe monómero residual sin reaccionar y no se forman "puntos calientes".

Los puntos calientes causan degradación y decoloración, y la transferencia de cadena ensancha la distribución de pesos moleculares. A veces un incremento de la temperatura puede hacer que la velocidad de polimerización se incremente en forma explosiva. En cambio, en la polimerización en emulsión el agua actúa como un dispersante del calor para todos estos mini-reactores, impidiendo que exploten.

1.7 COMPONENTES DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

La polimerización en emulsión es un complejo proceso heterogéneo. Hay muchos componentes en la formulación de un látex como son los monómeros, emulsificantes, iniciador, buffer, agente de transferencia de cadena y agua, todos los cuales afectan el proceso en el que se forma el polímero y las características finales del látex, de las cuales dependen sus propiedades de aplicación. Además muchos componentes de formulación son agregados después de que la polimerización se ha completado para modificar la estabilidad coloidal del látex, proveer estabilidad UV, retardar efectos de oxidación, cambiar el módulo, prevenir degradación bacterial y modificar sus propiedades reológicas para aplicaciones en recubrimientos.

Monómeros

La selección de monómeros depende de varios factores como son: deben satisfacer las necesidades finales del uso del polímero, asegurar la compatibilidad con aditivos, el látex final debe ser procesable y estable para que se formen películas a partir de las partículas del látex y la Tg del polímero debe estar por debajo de la temperatura de uso para permitir la suficiente movilidad molecular.

Las principales familias de monómeros son:

- Butadieno-estireno-acrilonitrilo
- Etileno/vinilo clorado/ acetato de vinilo
- Vinilideno clorado

CAPÍTULO I. Generalidades de polímeros. Polimerización en emulsión. 🤖

- Acrilatos y metacrilatos
- Monómeros solubles en agua
- Monómeros con grupos funcionales: carboxilo, clorados, isocianato, hidroxilo, amino, epoxi, metilol, sulfonados.

Agua

Los procesos de polimerización en emulsión usan agua desionizada (por intercambio iónico, ósmosis inversa o destilación) y desoxigenizada. La calidad del agua se monitorea mediante la medición de resistividad ($5 \cdot 10^4$ a $1 \cdot 10^7$ ohm-cm).

Iniciadores

Los iniciadores son sustancias generadoras de radicales libres, producidos por descomposición térmica o por reacción redox. Se emplean en cantidades de 0.05 a 1% de peso de monómero. Se clasifican en: iniciadores solubles en agua, iniciadores solubles en aceite e iniciadores redox.

El iniciador comunmente usado en la polimerización en emulsión es el ión persulfato, en forma de persulfato de potasio, sodio o amonio. Este iniciador es soluble en agua e insoluble en soluciones de agua- monómero. El ión persulfato se descompone en la fase acuosa y da iones sulfatos en forma de radicales libres, los cuáles dan inicio a la polimerización en la fase acuosa y en la fase monómero- polimero después de difundirse.

Emulsificantes

Las diferentes funciones de los emulsificantes son : estabilizar las gotas de monómero en la emulsión que actúan como reservorio de monómero o pueden actuar como sitio de polimerización si las emulsiones de monómero son comparables en tamaño con

CAPÍTULO I. Generalidades de polímeros. Polimerización en emulsión. 🤖

micelas hinchadas de monómero, solubilizar al monómero dentro de la micela, estabilizar las partículas de látex formadas así como las partículas que continúan creciendo en la polimerización, solubilizar al polímero, servir como sitios de nucleación de partículas y actuar como agentes de transferencia de cadena o retardadores.

Los emulsificantes se emplean en cantidades que van de 1 a 6% el peso del monómero y determinan el tamaño y la distribución de tamaños de las partículas formadas durante la polimerización en emulsión. En general, las polimerizaciones llevadas a cabo en o por debajo de la CMC llevan a la formación de partículas con tamaños homogéneos.

El balance hidrofílico-lipofílico (HLB) predice la eficiencia de emulsificación de un emulsificante dado. Emulsificantes con un bajo HLB (6 o 7) son por lo general emulsificantes agua en aceite, mientras que aquellos con un alto HLB (mayor a 8) se emplean para formar emulsiones aceite en agua.

Los emulsificantes se dividen en:

- Aniónicos: sales de sodio, potasio y amonio de ácidos grasos y sulfónicos, sales alcalinas de alquil sulfatos, alquil fenoles, alcoholes grasos etoxilados y sulfatados o sulfonados y ésteres sulfodicarboxilados. Se caracterizan por tener un grupo hidrofílico cargado negativamente, el cual tiene influencia sobre la absorción superficial del surfactante en la superficie del látex, el valor de CMC, la tensión interfacial y la estabilidad estérica.
- Cationicos: compuestos de amonio, fosfonios y sulfonios que contienen al menos una cadena de hidrocarburo alifática larga. Se caracterizan por no ser compatibles con las partículas de látex cargadas negativamente.
- No iónicos: alcoholes grasos etoxilados y fenoles alquílicos con 2-150 moles de óxido de etileno por molécula. Se caracterizan por tener concentraciones micelares críticas mucho menores a los emulsificantes iónicos por la ausencia de repulsión electrostática entre los grupos hidrofílicos. Producen látexes con tamaños de

partícula mayores, por lo cual pueden ser usadas pequeñas cantidades de emulsificantes iónicos para reducir tamaños de partícula.

- Anfotéricos: ácidos alquilaminopropionicos. Muestran propiedades aniónicas en altos pH's y propiedades catiónicas en bajos pH's.

1.8 PROCESOS DE PRODUCCIÓN PARA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

1.8.1 Lotes

En la operación por lotes el reactor se carga con la emulsión del monómero y los aditivos necesarios, posteriormente se agrega el iniciador redox generalmente en solución acuosa. La polimerización empieza y variables como la velocidad de agitación y calentamiento se controlan. La temperatura se eleva por transcurso de treinta minutos hasta una hora, sin embargo esta desciende por la constante remoción de calor de reacción por medio del sistema de enfriamiento, que puede ser mediante intercambiadores de calor o por chaquetas que contienen agua fría. En la polimerización por lotes, la distribución de tamaños de partícula y peso molecular se puede controlar mediante la medición del iniciador. La ventaja de este procedimiento es la libre elección del operador para controlar el tiempo de reacción y la capacidad de cada lote, mientras que como desventajas se encuentran la baja reproducibilidad del procedimiento y de las propiedades del producto.

1.8.2 Semi-lotes

En la operación por semilotes, el reactor se carga con una parte de agua, emulsión de monómero (5 al 10%) y solución de iniciador, y esta mezcla se calienta hasta la temperatura de operación deseada durante quince o treinta minutos. El número de partículas y la distribución de tamaños están determinados por esta fase inicial, y las propiedades del producto pueden ser modificadas ajustando las proporciones de

tensoactivo en la carga inicial. El resto de la emulsión de monómero y el iniciador son alimentados al reactor por un periodo de dos o tres horas.

Cuando en la producción por semilotes se alimenta monómero puro, el agua, tensoactivos y una pequeña cantidad de iniciador se agregan desde el principio en el reactor. El monómero, la solución de iniciador y la solución de aditivos, se adicionan en continuo.

La ventaja de los procesos de polimerización por semilotes, es que controlando variables como temperatura, pH y adición de monómeros, se pueden obtener las características deseadas del látex que incluso pueden ser prácticamente constantes de lote a lote.

1.8.3 Equipo de polimerización

En escala industrial, el agua, monómeros, tensoactivos y aditivos son almacenados en tanques de almacenamiento y son alimentados mediante instrumentos especializados hacia un tanque mezclador, en el cual la emulsión de monómero es producida. El tanque mezclador está hecho de acero inoxidable y equipado con un agitador y una chaqueta de enfriamiento. La forma del agitador y el rango de agitación se escogen de manera que se asegure la emulsificación de los monómeros. Sin embargo, el tanque de mezclado, es innecesario cuando los componentes individuales son medidos adecuadamente y se usa un mezclador de línea para preparar la emulsión del monómero, o un procedimiento extra de alimentación del monómero es empleado.

La emulsión de monómero usualmente se agrega a la reacción de polimerización en forma de lotes o continuamente durante minutos u horas. El reactor puede estar conectado a otros recipientes para adicionar el iniciador y otros aditivos, y usualmente tiene conexiones para adicionar un gas inerte. La temperatura interna del reactor puede ser regulada por enfriamiento mediante las paredes o enfriamiento evaporativo.

Los recipientes, agitadores y todo lo que está en contacto con el producto está hecho de acero inoxidable. La pared interior del reactor debe ser lo más lisa posible para prevenir depósitos a nivel de paredes. La capacidad del reactor debe ser de 30m³ o mayor. El diseño, tamaño y poder de agitación dependen del tamaño del lote y de la viscosidad de la dispersión. Altos intervalos de agitación pueden provocar coagulación, mientras que la baja agitación puede dar como resultado un mezclado insuficiente.

Después del final de la etapa de alimentación, la dispersión se mantiene a la temperatura de reacción durante 1 o 2 horas más para reducir el contenido de monómero residual antes de ser enfriado. La dispersión se descarga usando un filtro y es bombeada a un tanque de almacenamiento. En el tanque de almacenamiento el contenido de sólidos y el valor de pH son ajustados mediante formulaciones previamente preparadas. Estabilizadores y microbiocidas también son agregados.

Las dispersiones son transportadas al consumidor en tambores de metal recubiertos con polietileno, recipientes de polietileno y carros tanque.

1.8.4 Eliminación del monómero residual

Después de que la polimerización en emulsión se completa, la dispersión se alienta por un periodo corto a 95-98 °C , si es necesario bajo presión reducida y los monómeros residuales se expelen. La espumación se puede eliminar agregando agentes antiespumantes.

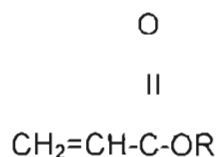
La remoción continua de monómeros residuales es más efectiva si se inyecta vapor en la dispersión, la cual está al vacío y empieza a espumar fuertemente. La espuma formada se destruye mecánicamente y la dispersión se regresa al reactor; los monómeros son condensados en un sistema de enfriamiento. Este es el procedimiento usado a escala industrial.

En algunos casos el contenido de monómero residual se disminuye adicionando pequeñas cantidades de iniciadores al final de la polimerización.

1.9 ACRILATOS

Los acrilatos se conocen desde mediados del siglo XIX, sin embargo las primeras polimerizaciones en emulsión de acrilatos se efectuaron alrededor de 1930 y fueron introducidos al mercado por BASF. Los poliacrilatos son producidos por diferentes métodos. La polimerización en emulsión es el proceso más empleado en la industria para la producción de acrilatos.

Los ésteres de acrilato son compuestos cuya fórmula general es:



donde R es un grupo alquílico.

Los acrilatos son polimerizados fácilmente debido a que sus grupos carbonílicos están adyacentes a un grupo vinilo.

Los ésteres acrílicos son líquidos incoloros que normalmente están estabilizados con 15 ± 5 ppm de éter monometílico de hidroquinona, que no afecta el proceso de polimerización.

Los poliacrilatos son producidos exclusivamente por polimerizaciones radicálicas y como iniciadores de la reacción pueden ser usadas sustancias generadoras de radicales libres, iniciadores fotoquímicos, rayos gamma o rayos de electrones. El calor

de reacción en polimerizaciones exotérmicas de acrilatos va de 60 a 80 kJ/mol, y éste debe ser removido del proceso para controlarlo eficientemente.

La polimerización en emulsión es el proceso industrial más importante para producir acrilatos y sus copolímeros. Polímeros de alto peso molecular se obtienen en altas conversiones y en tiempos de polimerización cortos. Como la viscosidad del sistema es relativamente baja, el calor de polimerización puede ser removido fácilmente. Polímeros con contenidos en sólidos mayores al 60% en peso y con pesos moleculares de 10^5 a 10^6 se pueden producir.

1.9.1 Usos de los acrilatos

a) Pinturas y recubrimientos

Para el caso de pinturas decorativas, los polímeros requieren de propiedades específicas como buena pigmentación, procesabilidad y propiedades de película. También es necesario que absorban poca agua y que tengan resistencia a la luz y rayos UV, así como a medio ambiente. Entre los poliacrilatos comúnmente usados para este fin se encuentran las dispersiones de ésteres vinílicos (absorben grandes cantidades de agua pero contienen coloides protectores), los copolímeros con alto contenido de estireno y los copolímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos.

Los metales requieren de recubrimientos especiales, como en el caso de la industria automovilística. Productos de la reacción de resinas acrílicas con grupos hidrófilo, resinas de melamina o isocianatos se utilizan como recubrimientos. Las soluciones poliméricas ofrecen ventajas en la aplicación, brillo y resistencia al clima.

Existen sistemas con resinas curadas, empleadas para recubrimiento de madera (puertas, muebles, pisos), papel (como lacas para papel de impresión) y plásticos (recubrimientos con PVC). Algunos polímeros empleados para estas aplicaciones son resinas de poliéster insaturadas, uretanos y poliésteres.

b) Industria del papel

Los papeles de alta calidad son recubiertos con pigmentos para mejorar sus cualidades de impresión, apariencia, brillo y otras. Esteres vinílicos, acrilonitrilos y estireno, son usados como comonómeros para acrilatos destinados a estos usos. Dispersiones catiónicas de acrilatos que contienen coloides protectores son usadas como agentes controladores de tamaño en la industria del papel.

c) Adhesivos

Adhesivos para laminado, adhesivos sensibles a la presión, adhesivos para construcción y compuestos selladores se producen a partir de poliacrilatos. Homopolímeros y copolímeros como acrilonitrilo, estireno, acetato de vinilo y metil metacrilato con una temperatura de transición vítrea baja son usados para obtener el espesor deseado del adhesivo.

El espesor es una propiedad muy importante en emulsiones adhesivas o adhesivos basados en soluciones poliméricas. A mayor temperatura de transición vítrea, menor debe ser el peso molecular para obtener el espesor deseado. A mayor peso molecular, mejor es la cohesión en la película; la cohesión muchas veces tiene que ser mejorada empleando entrecruzamiento adicional.

Los poliacrilatos muestran buena resistencia al paso del tiempo y a la temperatura, y las tendencias actuales son formular adhesivos libres de solvente.

d) Industria textil

Los poliacrilatos son usados para mejorar propiedades textiles como manejo, textura y resistencia a la abrasión, al lavado y al secado. Otros usos de los acrilatos son el diseño

de nuevas fibras, materiales impermeables, fibras termosensibles e imitaciones de piel y terciopelo.

e) Otros usos

Los poliacrilatos son usados en otras áreas como: fabricación de fibras textiles y fibras de vidrio, pulidores de pisos, recubrimientos para automóviles y zapatos, aditivos para selladores hidráulicos, aditivos para concretos, en agricultura para proteger las semillas y dispersión de fertilizantes, como matrices para intercambio iónico, etc.

1.9.2 Toxicología y aspectos ambientales

Los poliacrilatos, siendo compuestos de alto peso molecular, no son tóxicos. Las películas y recubrimientos producidas a partir de dispersiones de acrilatos son permitidas en empaques alimenticios en Alemania por La Empfehlung XIV Kunststoff Dispersionen y en E.U.A. por la FDA. La toxicología de estos productos no se determina por los polímeros en sí, sino por sus aditivos como son los restos de

iniciadores, tensoactivos, etc. así como por el contenido residual de monómero. En la mayoría de los casos, las soluciones de polímeros no son tan seguras ambientalmente como las dispersiones acuosas de polímero.

1.10 CARACTERÍSTICAS DE DISPERSIONES POLIMÉRICAS

Las propiedades más importantes de las dispersiones de polímeros son la apariencia, concentración, pH, tensión superficial, contenido residual de monómero, tamaño de partícula, distribución de tamaños de partícula, viscosidad y estabilidad.

1.10.1 Contenido residual de monómero

Los monómeros residuales se determinan por cromatografía. Los monómeros residuales volátiles se determinan por cromatografía de gases usando un estándar como referencia. El contenido de monómeros no volátiles, solubles en agua se determina por cromatografía de líquidos en alta presión.

1.10.2 Tamaño y distribución de tamaños de partícula

El tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partícula tienen influencia en otras propiedades como la viscosidad y el contenido en sólidos. Ambos parámetros se determinan mediante microscopía electrónica, con intervalo de medición de 1 a 1000nm.

Un método simple para determinar tamaño de partícula es midiendo la transmisión de luz en una solución muy diluida, siendo el grado de turbidez de la solución una función del radio de las partículas dispersas. Cuando el tamaño de las partículas va de 300 a 1500 nm se usa el método de la dispersión estática de luz, mientras que para partículas con diámetros que van de 10 a 3000 nm se emplea la dispersión de luz quasilástica. La distribución de tamaños de partícula puede ser determinada mediante ultracentrifugación. Las partículas deben ser esféricas y los intervalos de medición van de 10 a 20000 nm en tamaño de partícula y de 20 a 200000 gramos como campo de gravedad.

1.10.3 Viscosidad

Las dispersiones cuyo contenido en sólidos va de 40 al 60% en peso presentan un comportamiento reológico característico. Generalmente las dispersiones son muy

viscosas y hasta pastosas, y presentan comportamientos desde Newtonianos hasta viscoelásticos.

1.10.4 Estabilidad

Las dispersiones deben mostrar cierto grado de estabilidad mecánica, que se mide a través de la cantidad de coagulado, producto de una prueba de agitación. El agitador, la temperatura, el tiempo y otros parámetros deben corresponder a posibles esfuerzos durante la prueba. La estabilidad térmica se mide sometiendo a la dispersión a condiciones extremas de temperatura. Finalmente la dispersión polimérica debe ser estable a electrolitos cuando estos están disueltos en agua dura, así como cuando está presente en formulaciones para pinturas y adhesivos.

1.11 CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

1.11.1 Distribución de pesos moleculares

El grado de polimerización de un polímero es el número de unidades de monómero que están unidas para formar una cadena. La existencia de cadenas de diferente tamaño en la molécula de polímero proporciona cierta heterogeneidad del tamaño molecular, debido a esto los polímeros están constituidos por mezclas de cadenas de diferente peso molecular, cuando se hace referencia al peso molecular del polímero se refiere a un valor promedio. Las técnicas para medir el peso molecular de los polímeros, son sensibles al tipo de propiedad específica del polímero en solución: existen diferentes valores promedio.

Peso molecular numérico y ponderal

Para las propiedades coligativas donde el peso molecular depende del número de moléculas presentes en la solución, se obtiene un peso promedio numeral $\overline{M}_n$, el promedio numeral del peso molecular cuenta el número total de moléculas de un peso particular $\sum N_i M_i$, dividida por el número total de cadenas $\sum N_i$, de manera que:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

El promedio en peso $\overline{M}_w$, del peso molecular promedio, donde W_i es el peso de las especies i , M_i es el peso molecular de las especies i , está definido por :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i}$$

entonces

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

El numerador tiene una potencia mayor del peso molecular, debido a este término el valor promedio $\overline{M}_w$ es más grande que $\overline{M}_n$, para muestras heterogéneas, ponderadas a las especies i de alto peso molecular. La distribución del peso molecular está dado por el cociente $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, que indica el grado de polidispersidad o distribución molecular de especies contenidas en el polímero, generalmente éste cociente es mayor a la unidad e indica que tan ancha es la distribución de pesos moleculares³.

3. CRAVER, J.K.; TESS, R.E. "Applied Polymer Science". American Chemical Society, 1975.

1.11.2 Ecuación de Einstein

Einstein propone una teoría de la viscosidad de suspensiones coloidales diluidas, de manera que:

- Las partículas coloidales son consideradas esferas rígidas moviéndose en un medio continuo.
- La viscosidad específica está relacionada con un factor de forma:

$$\eta_{sp} = \nu \phi$$

donde ϕ es la fracción volumétrica:

$$\phi = \frac{n\nu}{V}$$

n es el número de partículas idénticas que no interactúan, ν el volumen de la partícula y V el volumen de la solución.

- Las moléculas son de forma esférica, rígidas y relativamente largas comparadas con las moléculas de solvente.
- Las partículas son bastante pequeñas presentan un movimiento browniano, pero bastante largas para obedecer las leyes de hidrodinámica macroscópica de manera que:

$$\nu = 2.5$$

De manera que la ecuación de Einstein, es usada como referencia para el estimado de la forma de las macromoléculas pero está limitada a esferas rígidas y medios diluidos.

$$[\eta] = 2.5\nu$$

1.11.3 Peso molecular viscosimétrico

La mayor parte de las soluciones poliméricas exhiben una significativa naturaleza viscosa, la viscosidad de las soluciones poliméricas dependen de la concentración del polímero en un regiones de concentración diluida; $[\eta]$ es expresado como:

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + [\eta]c + Kc^2 + \dots \right\}$$

Donde: η_0 = es la viscosidad del solvente.

$[\eta]$ = límite de viscosidad numérico.

K = parámetro independiente de la concentración.

C = concentración (g/cm³).

Físicamente η_r representa el incremento en viscosidad de la solución debido a la presencia de las moléculas del polímero. La viscosidad relativa η_r , es la relación de la viscosidad de la solución y el solvente:

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{solucion}}}{\eta_{\text{solvente}}} = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t_{\text{solucion}}}{t_{0(\text{solvente})}}$$

La viscosidad específica η_{sp} , es obtenida de la relación de la viscosidad relativa restando la unidad, de manera que se obtenga la viscosidad únicamente del polímero descartando al solvente puro.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

Para las soluciones poliméricas, la relación η_{sp}/c , relaciona la dependencia con la concentración, es llamado viscosidad reducida., de manera que:

$$\eta_{red} = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ se obtiene al extrapolar la viscosidad reducida η_{red} a concentración cero, sus unidades son $[mL/g]$.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

Staudinger demostró que la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de una solución, está relacionada con el peso molecular medio del polímero (M), expresada con la ecuación de Mark – Houwink.

$$[\eta] = KM^a$$

K es una constante de proporcionalidad característica del par polímero- solvente tiene valores entre 10^{-2} a 10^{-4} mL/g , el exponente a es una función de la hélice del polímero en solución medida de la interacción entre el solvente y el polímero normalmente con valores entre 0.5 y 0.8. La viscosimetría no proporciona valores de peso molecular absoluto, es una medida relativa del peso molecular del polímero, estas mediciones deben correlacionarse con otros métodos de determinación de peso molecular absolutos.

El método de determinación de peso molecular viscosimétrico fue aplicado por Staudinger y Freudenberg, clasificado como un método de determinación de peso molecular indirecto, fácilmente medible, con instrumentación de bajo costo; presentando ventajas adicionales comparado con los métodos directos como dispersión de luz o sedimentación. Los viscosímetros más empleados para las soluciones poliméricas son el Oswald, Fenski y Ubbelohde, y la base de todos ellos es la medición del flujo del líquido a través del tubo capilar.

CAPÍTULO II

TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

Una interfase es la región límite que separa dos fases, y se le asocia una energía libre por el exceso energético que presentan las moléculas en la superficie. Las fuerzas de van der Waals son responsables de la cohesión y repulsión entre moléculas. Las fuerzas de atracción están dirigidas hacia el seno del líquido y las fuerzas de repulsión hacia la superficie, estas causando el fenómeno de la tensión superficial para interfases líquido–gas o tensión interfacial para interfases líquido–líquido. La tensión superficial es la energía asociada a la formación de una superficie resultado de un desequilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión de las moléculas; se expresa en Ergios/cm², Dinas/cm o mN/m.

2.1 ENERGÍA INTERNA. ECUACIÓN DE GIBBS-DUHEM.

La energía interna para sistemas abiertos se define como:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

donde U es la energía interna, S la entropía, V el volumen, T la temperatura, P la presión, μ_i es el potencial químico del componente i y n_i es el número de moles del componente i. El término $\sum_i \mu_i dn_i$ define la participación de los diferentes componentes del sistema.

Para el caso de sistemas dispersos, es necesario adicionar un nuevo término que corresponde a la región interfacial en fases fluidas. El postulado fundamental de la termodinámica de superficies consiste en tratar a la región limítrofe como una fase adicional.

La ecuación de energía interna para un sistema abierto, modificada con el término superficial es:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (2)$$

donde las variables extensivas U^* , S^* , V^* , a y n_i^* se refieren a la superficie.

Las ecuaciones restantes para potenciales químicos son:

$$dH^* = TdS^* + V^* dP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (3)$$

$$dA^* = -SdT^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (4)$$

$$dG^* = -SdT^* + V^* dP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (5)$$

La ecuación de energía interna (2) contempla diferenciales para todas las variables extensivas: entalpia, volumen superficial y área superficial, obteniendo la siguiente expresión global:

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma a + \sum_i \mu_i n_i^* \quad (6)$$

diferenciando la ecuación (6) para la región superficial:

$$dU^* = TdS^* + S^* dT - PdV^* - V^* dP + \sigma da + ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^* + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad (7)$$

De la diferencia de la ecuaciones (2) y (7) se tiene:

$$S^* dT - V^* dP + ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (8)$$

Que corresponde a la ecuación de Gibbs–Duhem para superficies, donde la temperatura, presión, tensión superficial y potencial químico no varían de manera independiente.

Considerando un sistema isotérmico la ecuación (8) se reduce a:

$$-V^*dP + ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (9)$$

Gibbs considera que la contribución energética de la superficie está dada por el área y desprecia el volumen de la superficie ($V^*=0$):

$$ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (10)$$

La concentración superficial es el número de moles del componente i en la superficie por unidad de área:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad (11)$$

Sustituyendo en la ecuación (10):

$$d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (12)$$

Los decrementos en tensión superficial dependen de las concentraciones en la superficie de las especies con actividad superficial, veces el potencial químico. El potencial químico es una condición de equilibrio en un sistema para cada componente i y se refiere a cualquier fase volumétrica o de superficie.

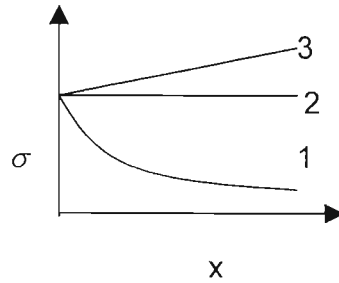
En un sistema binario (disolvente-tensoactivo) la ecuación (12) toma la forma:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (13)$$

Como la concentración de tensoactivo es del orden de 10^{-5} a 10^{-8} , entonces el término del soluto se puede despreciar:

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (14)$$

La tensión superficial puede variar en formas diferentes dependiendo del efecto del soluto como se muestra a continuación:



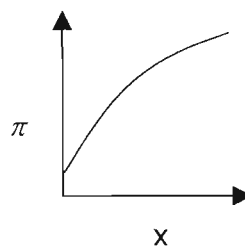
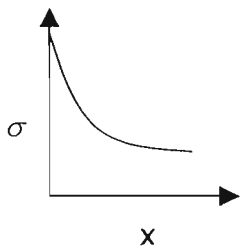
La actividad superficial de los materiales depende de la estructura de las moléculas. Las moléculas anfifílicas presentan una parte hidrocarbonada y otra no hidrocarbonada, la actividad superficial depende del arreglo de estas partes. Los electrolitos elevan la tensión superficial como lo indica la curva 3 y los tensoactivos abaten la tensión superficial como en la curva 1.

La presión superficial es el cambio neto de tensión superficial provocado por la concentración de soluto en la superficie.

$$\pi = \sigma'' - \sigma \quad (15)$$

Los decrementos en tensión, corresponden de manera idéntica a los incrementos en la presión superficial:

$$d\pi = -d\sigma \quad (16)$$



entonces la ecuación (14) se puede escribir como:

$$d\pi = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (17)$$

La ecuación de adsorción de Gibbs muestra la relación entre potencial químico de bulto o superficie, la isoterma y la ecuación de estado de superficie.

El postulado fundamental de equilibrio en las especies químicas es la uniformidad en los potenciales químicos para todas las fases de un sistema.

$$\mu^{\alpha}_i = \mu^{\beta} = \mu^s_i = \dots \quad (18)$$

Donde μ^{β} y μ^{α} son los potenciales químicos de las fases de bulto en un sistema y μ^s es el potencial químico en la región superficial.

La ecuación ideal fundamental de potencial químico en términos de concentración:

$$\mu = \mu^o + RT \ln x \quad (19)$$

Donde μ^o es el potencial químico de referencia o del disolvente puro. El potencial químico se iguala al potencial de referencia cuando la composición del soluto es igual a uno.

Diferenciando la ecuación anterior:

$$d\mu = RT d \ln x \quad (20)$$

y sustituyéndola en la Ecuación de Adsorción de Gibbs:

$$d\pi = \Gamma_2 RT \ln x_2 \quad (21)$$

Se obtiene la concentración superficial:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (22)$$

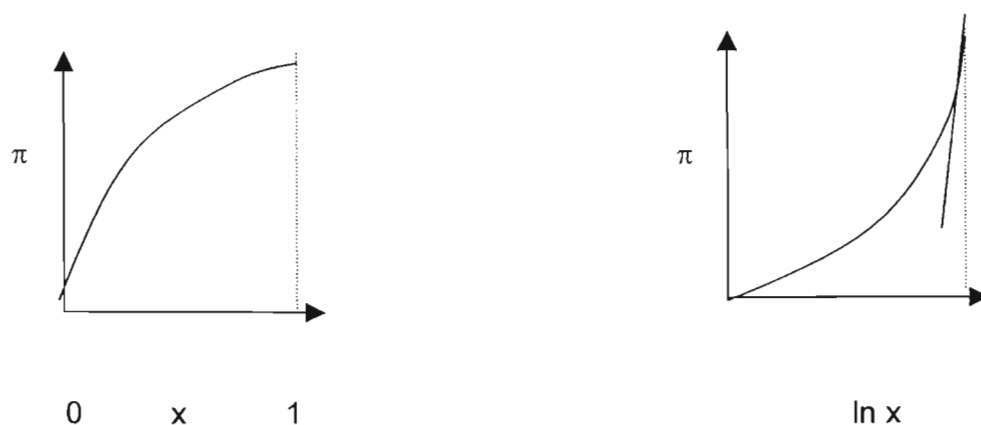
ó

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (23)$$

donde R es la constante de los gases en ergios/molK, T es la temperatura absoluto y Γ es la concentración del soluto en mol/cm²

La ecuación de adsorción de Gibbs indica que a mayor concentración de bulto, mayor concentración de superficie, sin embargo la concentración de superficie crece más rápido que la de bulto pues la preferencia de un material con actividad superficial es colocarse en la superficie. La concentración superficial es función del potencial químico ideal y depende directamente de la derivada de la presión superficial con respecto a la concentración de bulto.

Los líquidos ordinarios, líquidos que no forman micelas, presentan el siguiente comportamiento: función monotonica creciente para todas las concentraciones.



La segunda gráfica muestra que la pendiente $\frac{d\pi}{d \ln x}$ aumenta con la composición, a mayor concentración de bulto, mayor concentración de superficie. La derivada máxima y lineal se encuentra en la vecindad del compuesto puro, indica

que la superficie es preferencial en términos de recepción del soluto y que se satura mucho antes que el bulto.

La derivada máxima se define como:

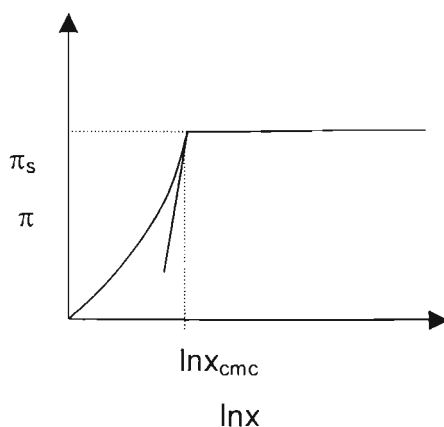
$$\left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{\max} = \Gamma_{\max} RT \quad (24)$$

Los tensoactivos o líquidos que forman micelas, presentan el siguiente comportamiento: función creciente con una derivada máxima a una concentración específica y después de la cual se observa un cambio de régimen en el sistema, en esta zona la pendiente se hace cero y la presión permanece constante. Esta condición corresponde a la presión límite o de saturación y a la concentración máxima de superficie, donde se empiezan a formar micelas y es conocida como concentración micelar crítica (CMC). Después de la CMC la población de tensoactivo se divide en la que micela y en la que no micela. La CMC y la $\pi_{\max}$ son valores propios para cada sistema.



La concentración micelar crítica se encuentra en valores de concentración que varían entre 10^{-5} y 10^{-7} y se puede determinar mediante conductividad, densidad, presión osmótica, dispersión luminosa, espumación y otros métodos. Termodinámicamente la concentración micelar crítica se obtiene considerando que en sus vecindades, la derivada es una constante¹:

¹ Gracia-Fadrique, J. Langmuir-BET surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces, Langmuir, 1999, 15, 3279-3282.



$$\Gamma_{\max} = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{\max} \quad (25)$$

por lo que

$$d\pi = \Gamma_{\max} RT d \ln x \quad (26)$$

si se integra para las vecindades de la concentración micelar crítica

$$\int_{\pi}^{\pi_s} d\pi = \Gamma_{\max} RT \int_x^{x_{CMC}} d \ln x \quad (27)$$

$$\pi_s - \pi = \Gamma_{\max} RT (\ln x_{CMC} - \ln x) \quad (28)$$

reacomodando términos

$$\pi = (\pi_s - \Gamma_{\max} RT \ln x_{CMC}) + \Gamma_{\max} RT \ln x \quad (29)$$

La ecuación (29) permite determinar Γ_s y x_{CMC} a través de las regresiones lineales experimentales y la curva de tensión².

2 Novelo, A. M.; Gracia-Fadrique, J. "Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs". Educación Química (ref. a publicar). UNAM (Enero 2005)

ECUACIONES DE ESTADO DE SUPERFICIES

2.2 ISOTERMA DE LANGMUIR

La isoterma de Langmuir relaciona la concentración en la superficie con la composición en el bulto, puede ser determinada en términos de θ que es la cobertura que existe en la superficie.

El modelo de Langmuir considera condiciones de carácter fenomenológico: La superficie está construida por una monocapa, cada espacio es ocupado por una molécula, todas las moléculas tienen la posibilidad de ocupar un espacio en la superficie, no existen interacciones entre las moléculas y el calor de adsorción es constante.

Existe un proceso dinámico y en equilibrio entre la región superficial y el bulto, el número de moléculas que emigran de la superficie al bulto con una velocidad de desorción y las que emigran del bulto hacia la superficie con una velocidad de adsorción es la misma.

La velocidad asociada a la adsorción es proporcional a la fracción de espacios disponibles multiplicados por la fracción mol en el bulto y la velocidad asociada a la desorción es proporcional a la fracción de espacios ocupados:

$$v_{ads} \propto (1 - \theta)x \quad (30)$$

$$v_{des} \propto \theta \quad (31)$$

Cuando el sistema está en equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales:

$$v_{ads} = k_{ads}(1 - \theta)x \quad (32)$$

$$v_{des} = k_{des}\theta \quad (33)$$

$$v_{ads} = v_{des} \quad (34)$$

$$k_{ads}x_2(1 - \theta) = k_{des}\theta \quad (35)$$

Y en términos de θ , los espacios ocupados son:

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}}x_2(1 - \theta) = \theta \quad (36)$$

$$\beta x_2(1 - \theta) = \theta \quad (37)$$

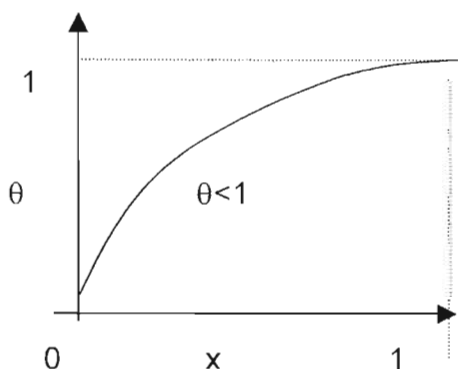
$$\beta x_2 - \theta \beta x_2 = \theta \quad (38)$$

$$\beta x_2 = \theta(1 + \beta x_2) \quad (39)$$

$$\theta = \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} \quad (40)$$

donde θ es la cobertura superficial $\left(\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s}\right)$, β es el coeficiente de reparto entre adsorción y desorción o coeficiente de reparto bulto-superficie, y x_2 es la concentración del soluto en el bulto³.

Esta ecuación corresponde a la Isoterma de Langmuir y relaciona las propiedades de fases en coexistencia, las propiedades del bulto y de la superficie.



La función es monótona creciente y su valor asintótico es uno, por lo que sólo se considera una aproximación o límite al valor de la concentración micelar crítica.

³ Langmuir, I. J. Am. Chem. Soc. 1917, 39, 1848.

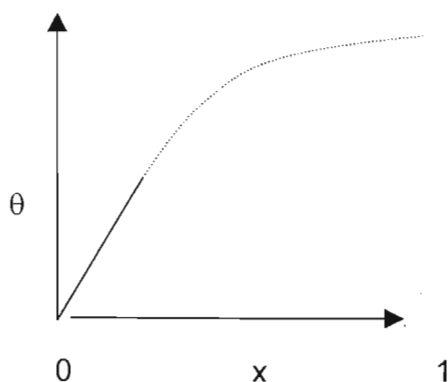
Para líquidos ordinarios:

$$\lim_{x \rightarrow 1} \theta = 1 \quad (41)$$

Para líquidos tensoactivos:

$$\lim_{x \rightarrow x_{CMC}} \theta = 1 \quad (42)$$

A dilución infinita, la función presenta un comportamiento lineal:



$$\lim_{x \rightarrow 0} \theta = \beta x \quad (43)$$

La isoterma que describe la relación proporcional y lineal entre la concentración de bulto y la concentración de superficie, se conoce como isoterma ideal.

$$\theta = \beta x \quad (44)$$

La ecuación de adsorción de Gibbs cumple con la condición de idealidad a dilución infinita. En términos de cobertura superficial, la ecuación de adsorción de Gibbs es:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (45)$$

pero como a dilución infinita, la derivada es una constante:

$$\left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T = cte. \quad (46)$$

la ecuación de adsorción de Gibbs toma la forma:

$$\theta = \frac{x}{\Gamma_s RT} cte. \quad (47)$$

$$\theta = \beta x \quad (48)$$

es la ecuación de adsorción de Gibbs para dilución infinita y es la isoterma ideal.

2.3 ECUACIÓN DE ESTADO DE LANGMUIR

Una ecuación de estado permite determinar el comportamiento de un sistema a partir de parámetros experimentales. La ecuación de estado de Langmuir se obtiene igualando la ecuación de adsorción de Gibbs con la ecuación de Langmuir e integrando⁴:

$$\frac{x_2}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx_2} \right)_T = \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} \quad (49)$$

$$d\pi = \Gamma_s RT \frac{dx_2}{1 + \beta x_2} \quad (50)$$

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x \frac{dx_2}{1 + \beta x_2} \quad (51)$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x_2) \quad (52)$$

⁴ Brunauer, S.; Emmettand, P.H.; Teller, E.T. J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309.

En términos de θ :

$$\theta = \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} \quad (53)$$

$$1 - \theta = 1 - \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} \quad (54)$$

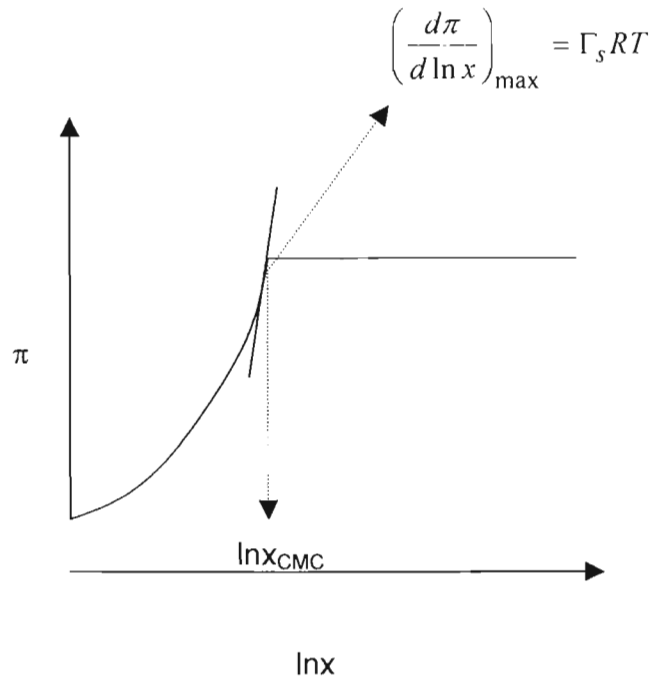
$$1 - \theta = \frac{1}{1 + \beta x_2} \quad (55)$$

$$\ln(1 - \theta) = -\ln(1 + \beta x_2) \quad (56)$$

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1 - \theta) \quad (57)$$

La ecuación de estado de Langmuir ⁵ contiene los parámetros fundamentales para describir a la superficie: el efecto hidrofóbico y la concentración superficial $\Gamma_s RT$. En la gráfica de $\ln x$ vs π se observa que la derivada máxima corresponde a $\Gamma_s RT$ e indica la posición de la molécula en la superficie. El coeficiente de reparto, β , indica cómo y con qué intensidad sufre una molécula el efecto hidrofóbico y se traslada a la superficie. Cuando $\beta < 1$ la molécula se encuentra preferentemente en solución pero si $\beta > 1$, la molécula se encuentra en la superficie.

⁵ Hinojosa, H.; Lemus, M.G. Gracia-Fadrique, J. "Isoterma de Langmuir. Contenido Termodinámico". XIX Congreso Nacional de Termodinámica 2004. XVII 1 p.p. 417-421.



El inconveniente de la ecuación de estado de Langmuir es que únicamente se puede emplear en regiones diluidas o parcialmente saturadas por debajo de la concentración micelar crítica.

2.4 ISOTERMA DE BET

Es una extensión natural del modelo de Langmuir, usada para multicapas.

$$\theta = \frac{\beta x_2}{(1 - x_2)(1 - x_2 + \beta x_2)} \quad (58)$$

2.5 ECUACIÓN DE ESTADO PARA SUPERFICIES (MULTICAPA)

Igualando la ecuación de adsorción de Gibbs con la isoterma de BET e integrando:

$$\frac{x_2}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx_2} \right)_T = \frac{\beta x_2}{(1-x_2)(1-x_2 + \beta x_2)} \quad (59)$$

$$d\pi = \Gamma_s RT \frac{\beta dx_2}{(1-x_2)(1-x_2 + \beta x_2)} \quad (60)$$

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x \frac{\beta dx_2}{(1-x_2)(1-x_2 + \beta x_2)} \quad (61)$$

$$\frac{1}{(1-x_2)(1-x_2 + \beta x_2)} = \frac{\beta - 1}{1-x_2 + \beta x_2} - \frac{1}{1-x_2} \quad (62)$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[\frac{1-x_2 + \beta x_2}{1-x_2} \right] \quad (63)$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \beta \frac{x_2}{1-x_2} \right] \quad (64)$$

Esta ecuación de estado presenta la ventaja de que a partir de ella se puede obtener una solución analítica cuando el sistema alcanza la condición de saturación, es decir, si

$$\theta \rightarrow 1$$

entonces

$$x \rightarrow x_{CMC}$$

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_s$$

$$\pi \rightarrow \pi_s$$

La cobertura superficial es:

$$\theta = \frac{\beta x_{CMC}}{(1-x_{CMC})(1-x_{CMC} + \beta x_{CMC})} = 1 \quad (65)$$

y en términos de β :

$$\beta = \left(\frac{1 - x_{CMC}}{x_{CMC}} \right)^2 \quad (66)$$

Sustituyendo β en la ecuación de estado para multicapas:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \left(\frac{1 - x_{CMC}}{x_{CMC}} \right)^2 \frac{x_2}{1 - x_2} \right] \quad (67)$$

se obtiene una ecuación de estado no ideal con parámetros completamente medibles.

Como la concentración tiene valores muy pequeños (10^{-3} a 10^{-7}), la ecuación anterior se puede reducir a:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \frac{x_2}{x_{CMC}^2} \right] \quad (68)$$

Cuando $x_2 = x_{CMC}$:

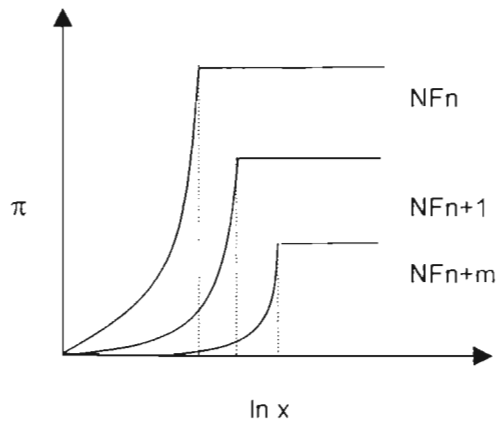
$$\pi_s = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \frac{1}{x_{CMC}} \right] \quad (69)$$

y la ecuación se reduce a:

$$\pi_s = -\Gamma_s RT \ln x_{CMC} \quad (70)$$

Esta ecuación describe el comportamiento experimental periódico de familias homólogas de tensoactivos no iónicos etoxilados respecto a la presión de saturación y a la concentración micelar crítica ⁶. A presiones altas, aumenta la actividad superficial y la CMC se alcanza a menor concentración.

⁶Gracia-Fadrique, J. Langmuir-BET surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces, Langmuir, 1999, 15, 3279-3282.



Conociendo la Γ_s y el tamaño promedio de partícula mediante una distribución de tamaños de partícula, es posible calcular el volumen total ocupado por las partículas y con ello la cantidad de emulsificante necesario para cubrir la superficie de todas ellas.

2.6 EFECTO DE CURVATURA. ECUACIÓN DE YOUNG-LAPLACE.

Un fenómeno importante en la física de dispersiones, es el incremento de presión en un líquido que posee una superficie curva.

Aplicando la ecuación de la primera ley de la termodinámica a un sistema de dos fases:

$$dA = -SdT - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (71)$$

$$dA = -\sum_{\phi} S_{\phi} dT - \sum_{\phi} P_{\phi} dV + \sigma da + \sum_{\phi} \sum_i \mu_i dn_i \quad (72)$$

$$dA = -P^{\alpha} dV^{\alpha} - P^{\beta} dV^{\beta} + \sigma da = 0 \quad \text{en el equilibrio} \quad (73)$$

Considerando un sistema cerrado e isotérmico, surgen dos casos:

1. No se genera área ($da=0$).

$$-P^{\alpha}dV^{\alpha} - P^{\beta}dV^{\beta} = 0 \quad (74)$$

$$dV^{\alpha} = -dV^{\beta} = dV \quad (75)$$

$$(P^{\alpha} - P^{\beta})dV = 0 \quad (76)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} \quad (77)$$

El sistema es estable.

2. Se genera área ($da \neq 0$).

$$-P^{\alpha}dV^{\alpha} - P^{\beta}dV^{\beta} + \sigma da = 0 \quad (78)$$

$$(P^{\alpha} - P^{\beta})dV = \sigma da \quad (79)$$

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{da}{dV} \right) \quad (80)$$

Para una esfera donde el volumen y el área están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (81)$$

$$A = 4\pi r^2 \quad (82)$$

y las diferenciales por:

$$dV = 4\pi r^2 \quad (83)$$

$$da = 8\pi r \quad (84)$$

Sustituyendo dV y da en la ecuación (80):

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{8\pi r}{4\pi r^2} \right) \quad (85)$$

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (86)$$

donde ΔP es la diferencia de presiones, σ es la tensión superficial y r es el radio de curvatura de las gotas.

Esta ecuación corresponde a la ecuación de Young-Laplace⁷ para superficies esféricas y explica el comportamiento de una emulsión respecto a la diferencia entre los tamaños de las partículas que la constituyen. De acuerdo con esta ecuación la diferencia de presiones se incrementa conforme el radio disminuye. En una emulsión la estabilidad está directamente relacionada con el radio de las partículas de la fase dispersa.

Para el caso de superficies no esféricas, es necesario considerar dos radios de curvatura: R_1 y R_2 :

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (87)$$

Si el tamaño de las gotas de un sistema disperso es homogéneo, no hay efectos de curvatura y el sistema es estable. Cuando el tamaño de las gotas es heterogéneo existen efectos mecánicos provocando la inestabilidad. En el mecanismo de polimerización en emulsión es posible controlar el tamaño de partícula para cancelar los efectos mecánicos. Las distribuciones de tamaño de partícula unimodales y homogéneas indican emulsiones estables.

7. ADAMSON, Arthur. "Physical Chemistry of Surfaces" 3a edición. John Wiley and Sons, 1982.

CAPÍTULO III

GENERALIDADES DE TENSOACTIVOS

Un tensioactivo es un material que disminuye o abate la tensión superficial de un disolvente aún en concentraciones muy pequeñas. Esta propiedad se debe a la estructura anfifílica de las moléculas y su efecto depende del arreglo estructural de la porción hidrofóbica o no polar y la porción hidrofílica o polar. Los tensioactivos son solubles en al menos una fase de los sistemas líquido-líquido.



Estructura de un tensioactivo

Los tensioactivos se han clasificado de acuerdo a su uso y estructura química en : catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfotéricos. Los *catiónicos* (carga positiva) se ionizan en solución y se caracterizan por estar constituidos de una parte hidrocarbonada unida a un átomo que le proporciona carga positiva a la molécula, es decir, el grupo hidrófobo se carga positivamente.

Los *aniónicos* (carga negativa) se ionizan en solución y se caracterizan por tener en su molécula cationes orgánicos ó inorgánicos y una porción hidrofílica que contiene los grupos aniónicos unidos a la porción orgánica, en ellos el grupo hidrófobo se carga negativamente.

Los *no iónicos* (sin carga) son derivados de polioxietilenados y ésteres de ácidos grasos, se caracterizan por no formar sales con el agua, es decir, no se ionizan y como consecuencia son estables a la mayoría de los productos químicos. Su solubilidad se debe a la solvatación de la porción hidrofílica.

Finalmente los *anfotéricos* (ambas cargas) se caracterizan por la presencia de grupos catiónicos y aniónicos; el comportamiento de estas moléculas depende del medio ácido-base en el que se encuentren.

3.1 TENSOACTIVOS NO IÓNICOS

Los tensoactivos no iónicos etoxilados son principalmente derivados poli(oxietilenados), poli(oxipropilenados) y derivados de ésteres de ácidos grasos. Los tensoactivos no iónicos tienen la ventaja de ser estables frente a la mayoría de los productos químicos, en las concentraciones usuales de empleo. Al no ionizarse en agua no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en aguas blandas y duras. Cuando un tensoactivo no iónico se adiciona a un sistema agua-hidrocarburo, preferentemente se absorbe en la interfase formando una monocapa. La curvatura cóncava o convexa de la monocapa absorbida depende del estado de disolución del no iónico.

Las fuerzas de hidratación entre la cadena hidrofílica del tensoactivo y el agua son mayores a bajas temperaturas, provocando que la monocapa forme una curvatura convexa hacia el agua, dando como producto emulsiones tipo aceite en agua (O/W). Como una mayor interacción significa mayor afinidad y menor energía interfacial, el consecuente incremento en la interfase no provoca un incremento en la energía libre del sistema. El decremento de la interfase aceite-tensoactivo contribuye al decremento de la energía libre del sistema a menores temperaturas, por lo tanto, la curvatura convexa hacia el agua es un estado termodinámicamente favorable.

Para un sistema de tres componentes: agua-hidrocarburo-tensoactivo no iónico, se pueden tener varios tipos de dispersiones según la temperatura del sistema. Si la temperatura de la solución se eleva, la hidratación entre el agua y la parte hidrofílica, decrece gradualmente tomando un carácter más hidrofóbico. La curvatura convexa de la monocapa hacia el agua cambia gradualmente hasta una curvatura cóncava. En alguna temperatura a la cual la curvatura de la monocapa absorbida es casi cero, el tensoactivo no iónico forma pequeños agregados y una

fase de tensoactivo se separa de la solución. Este fenómeno se conoce como “cloud point”. Conforme las moléculas de tensoactivo forman agregados, la solución se separa en dos fases y la solubilización no ocurre por encima de este punto.

Shinoda¹ define el “cloud point” como la temperatura de una pseudo-inversión de fases, la cual se caracteriza por la formación de agregados micelares que provoca una separación de fases, y en la cual los sistemas tensoactivo-agua se convierten en sistemas agua-tensoactivo.

Algunos ejemplos de tensoactivos no iónicos son compuestos poli(oxietilenados) y poli(oxipropilenados) de alcoholes grasos, alquilfenoles, ácidos grasos, aminas grasas, amidas grasas, mercaptanos grasos, alcanoamidas, ácidos grasos derivados del sorbitol y derivados del azúcar.

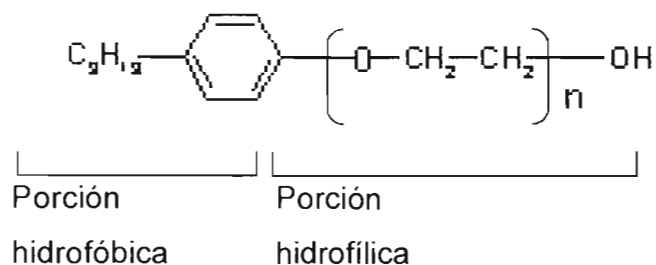
3.2 NONIL FENOL ETOXILADOS

Los éteres de nonil fenol poli(etoxilados), NF-n, donde n es el grado de polimerización con óxido de etileno, conforman una de las familias homólogas de tensoactivos de mayor versatilidad, usos y disponibilidad dentro de la familia de los tensoactivos no iónicos. Estos tensoactivos aparecieron en el mercado por primera vez en Alemania, alrededor de 1930 como resultado de una investigación en busca de auxiliares para la industria textil.

Esta familia de tensoactivos varía en su apariencia dependiendo del número de óxido de etileno en su molécula. Para tensoactivos cuya n es menor a 30, la apariencia es de líquidos amarillos viscosos o incoloros, con pocos sedimentos y algo de turbidez. Los compuestos cuya n es mayor, tienen la apariencia de ceras amarillas o blancas que aumentan en dureza con el aumento de óxidos de etileno.

1. SHINODA, K. SHINODA, Kozo. “The Correlation between the Dissolution State of Noionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24, 4 – 9. (1967)

Los nonil fenol etoxilados presentan una estructura anfifílica, es decir, estas moléculas están compuestas por grupos con solubilidades opuestas. La porción hidrofóbica (repelente al agua) está compuesta por el nonil-fenol y la porción hidrofílica (atractiva al agua) por la cadena polioxi-etilénica, esta porción varía en el número de moléculas de óxido de etileno, y manifiesta diferentes propiedades según el número de uniones.



Los nonil fenol etoxilados presentan propiedades de detergencia, humectación, solubilidad, tensión superficial e interfacial, HLB, estabilidad de espuma, CMC y otras, sin embargo estas propiedades pueden cambiar de lote a lote del producto². Esta variabilidad de propiedades se origina desde el proceso de fabricación; varían según el contenido de óxido de etileno adicionado al nonil fenol y dependen de la relación promedio y de la distribución en pesos moleculares entre las poblaciones hidrofílica e hidrofóbica que los componen. La porción alifática presenta una distribución de pesos moleculares y la porción hidrofílica origina una segunda distribución de pesos moleculares de mayor influencia en las propiedades superficiales; variaciones que se reflejan en el diagrama de equilibrio de fases.

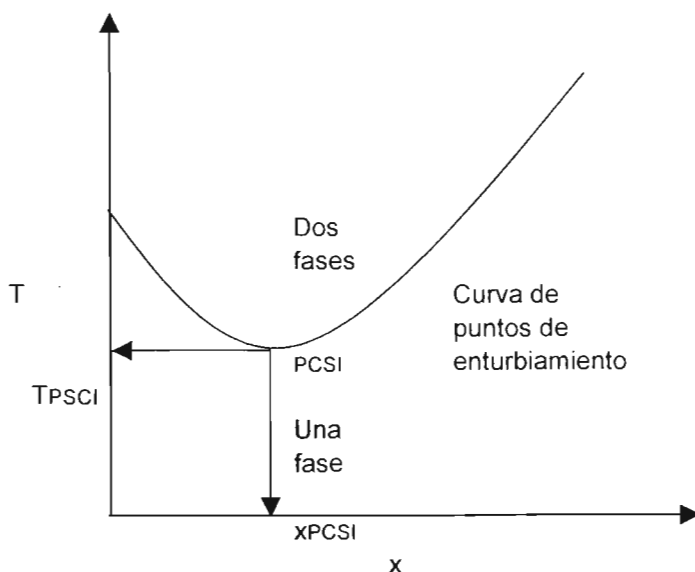
Las unidades de óxido de etileno son las responsables del comportamiento de los nonil fenol etoxilados en solución. El incremento de la fracción de óxido de etileno provoca varios fenómenos como son el desplazamiento hacia mayores temperaturas de la curva de puntos de enturbiamiento y hacia regiones más diluidas del solvente, el incremento de la actividad superficial o capacidad de adsorción, aumento de la solubilidad en agua, etc.

2. GRACIA-FADRIQUE, J.; BARRAGÁN, A. "Diagrama de equilibrio de fases para el sistema agua-nonil fenol etoxilado con 10 moles de óxido de etileno". UNAM.

Al concentrarse en las interfases, los nonil fenol etoxilados producen un abatimiento en la tensión superficial e interfacial. Este abatimiento se logra con cantidades del orden de 10^{-5} a 10^{-7} molar para disoluciones acuosas. A menor cantidad de óxido de etileno en la molécula, mayor es el abatimiento de la tensión superficial, pues el carácter global de la molécula es más hidrófobo; la capacidad tensoactiva de la molécula aumenta.

La solubilidad de los nonil fenol etoxilados en agua y otros solventes polares, se incrementa con el aumento en la fracción volumétrica de óxidos de etileno, esto se debe a la hidratación de las uniones éter pertenecientes a la cadena polioxietilénica. La porción hidrofílica forma puentes de hidrógeno con el agua, por lo que al aumentar los grupos éter, aumentan los puentes de hidrógeno y con ello la solubilidad en agua. La solubilidad en agua decrece al aumentar la temperatura, pues los puentes de hidrógeno se debilitan hasta que se presenta una separación de fases.

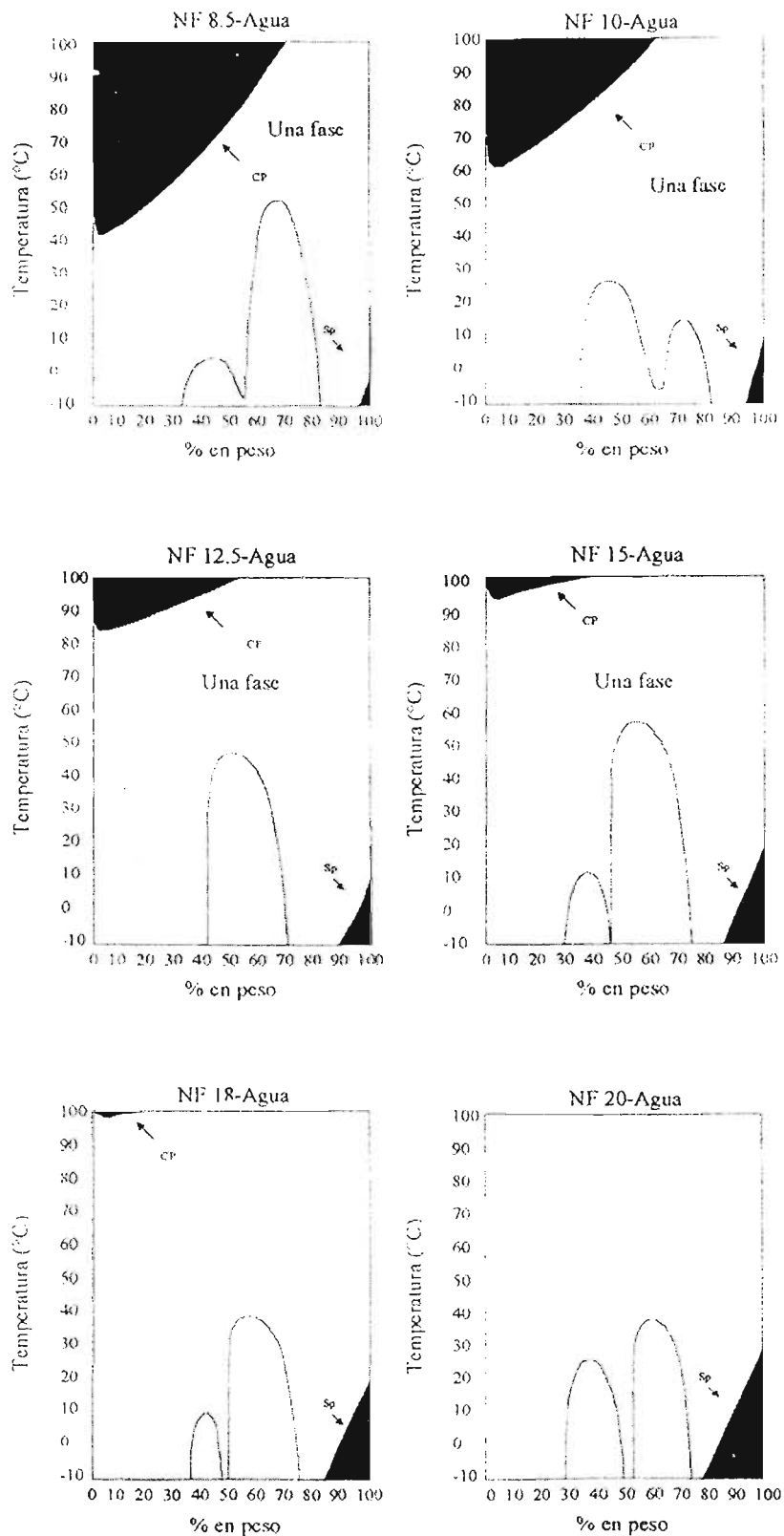
Los nonil fenol etoxilados, presentan regiones de equilibrio de mayor versatilidad en los diagramas de equilibrio de fases: la presencia de regiones isotrópicas, zonas de una fase, zonas de dos fases, zonas de solidificación y zonas de cristales líquidos. Su aplicación industrial depende de propiedades específicas como temperatura, tamaño y forma de las estructuras micelares que dependen de la concentración y la solubilidad limitada para cada tensoactivo.



Las zonas de una y dos fases tienen como frontera la curva de puntos de solubilidad inferior, el punto a la menor temperatura de la línea límite entre una y dos fases, se conoce como *punto crítico de solubilidad inferior* y es un parámetro propio de los tensoactivos etoxilados y sus mezclas. Cuando la porción hidrofílica del tensoactivo está constituida por moléculas de óxido de etileno y se incrementa la temperatura, se genera movimiento cinético en las moléculas provocando la pérdida de agua o deshidratación y consecuentemente una segregación en dos fases: la fase acuosa y la fase oleosa (tensoactivo). A temperaturas bajas existe hidratación de las moléculas de la porción hidrofílica por lo que los componentes son totalmente solubles y forman una fase homogénea. En el PCSI se alcanzan las menores regiones interfaciales del sistema agua-monómero, las vecindades del PSCI son 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 tamaño de partícula homogéneo (Torreblanca, 2003).

Las zonas de cristales líquidos, son regiones de alta densidad que se deben principalmente a la formación de redes por moléculas de tensoactivo no hidratadas completamente, o por moléculas de agua inmovilizadas en la solución debido a los impedimentos espaciales. Estas regiones se presentan en concentraciones de tensoactivo que van desde el 30 hasta el 80 % en peso y a temperaturas que van desde los 50 hasta los menos $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. Finalmente las zonas de sólidos se encuentran en concentraciones de tensoactivo mayores al 90 % en peso y a bajas temperaturas. A medida que el número de moles de óxido de etileno aumenta, la curva de enturbiamiento desaparece, la región de cristales líquidos disminuye y las zonas de solidificación se incrementan en composición.³

3. AINSCOW, R.V. Nonyl Phenol-Ethylene Oxide Condensates as Nonionic Surface Active Agents, Lankro Chemical LTd., Manufacturing Chemist and Aerosol News, February, 1965.



Diagramas binarios de tensoactivos no iónicos etoxilados.

3.3 PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE TENSOACTIVOS

En un sistema de dos fases, la porción hidrofóbica del tensioactivo se adsorbe en la región superficial, mientras que la porción hidrofílica se solubiliza en la fase acuosa. Las moléculas en la superficie forman una monocapa y recubren completamente a la superficie al llegar al equilibrio entre la región superficial y el seno del líquido. Cuando la región superficial se satura, en el interior del líquido se minimiza la energía, el tensioactivo abate la tensión superficial promoviendo la formación de agregados llamados *micelas*, la concentración a la cuál ocurre éste fenómeno se le llama *concentración micelar crítica (CMC)*. Al incrementar el número de óxidos de etileno en la molécula, aumenta la solubilidad en agua, por lo que se requieren cantidades mayores de tensioactivo para propiciar el fenómeno de agregación.

La concentración en la superficie, Γ , de un tensioactivo puede determinarse a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs midiendo la tensión superficial en función de la concentración superficial. Con un incremento en la concentración del tensioactivo en el seno del líquido, la concentración en la superficie aumenta hasta que la superficie se satura por las moléculas de tensioactivo.

El área que requiere la molécula de tensioactivo según la ecuación de adsorción de Gibbs puede ser calculada a partir de la concentración en la superficie de la ocupación máxima de las moléculas o condición de saturación.

El efecto entrópico es extremadamente importante para la actividad interfacial. Los grupos hidrofóbicos de las moléculas del tensioactivo son solvatados en la solución acuosa. Así las moléculas de agua están altamente ordenadas en las vecindades de las especies hidrofóbicas en cuál está asociado al decremento en la entropía. Si el grupo hidrofóbico es desplazado desde la fase acuosa, el estado de desorden del agua y la entropía del sistema se incrementa. Este efecto es llamado "efecto hidrofóbico".

La concentración micelar depende de propiedades coligativas como presión de vapor y presión osmótica y en el caso de tensoactivos iónicos depende de la conductancia equivalente, con cambios en la concentración.

La naturaleza del grupo hidrofílico del tensoactivo ejerce una influencia decisiva en el comportamiento de las soluciones acuosas de los tensoactivos. La solubilidad de tensoactivos iónicos depende de la disociación electrolítica y de la solvatación de grupo hidrofílico, mientras que la solubilidad de tensoactivos no iónicos depende esencialmente de la hidratación pero no de la disociación del grupo hidrofílico. La solubilidad de tensoactivos iónicos generalmente se incrementa con el aumento de la temperatura, mientras que en los tensoactivos no iónicos decrece porque la hidratación y la formación de los enlaces de hidrógeno decrece con el incremento de la temperatura.

Un tensoactivo iónico adicionado a un sistema de dos fases agua – hidrocarburo, preferencialmente se adsorbe en la interfase formando una monocapa. El tensoactivo no adsorbido se disuelve en la fase acuosa o en la fase hidrocarbonada, dependiendo de la temperatura de la solución y del balance hidrofílico-lipofílico de la molécula de tensoactivo, un tensoactivo no iónico con una parte polar, con una cadena de óxido de etileno, usualmente se disuelve en la fase oleosa a temperatura alta, mientras que se disuelve en agua a temperaturas bajas, reduciendo el intervalo de temperatura media en el cuál la solubilidad del tensoactivo es extremadamente pequeña en agua y baja en la fase oleosa.

La curvatura cóncava o convexa de la monocapa adsorbida cerca del agua (o el aceite) parece cerrar la relación del estado de la disolución del agente no iónico y del diagrama de fases del sistema de tres componentes agua, hidrocarburo y tensoactivo. Las fuerzas de hidratación entre las moléculas hidrofílicas del tensoactivo y el agua son intensas a bajas temperaturas, y la monocapa adsorbida tiene una curvatura convexa hacia el agua. Las intensas interacciones median un grado de afinidad o energía interfacial pequeña como consecuencia el aumento en

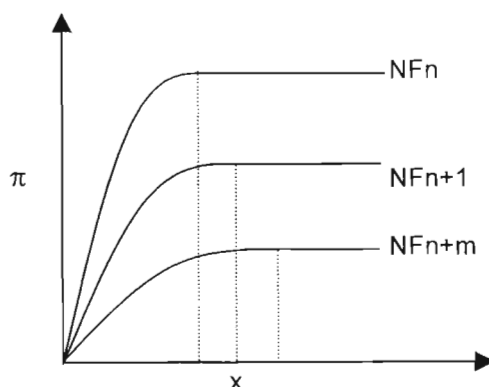
la interfase. Este concepto correlaciona con las emulsiones tipos O/W a bajas temperaturas. Por otro lado el decremento de la interfase aceite/tensoactivo contribuye más eficientemente al decremento de la energía libre del sistema a bajas temperaturas.

Si la temperatura del sistema aumenta, las interacciones entre el agua y la porción hidrofílica del tensoactivo decrece. El efecto del incremento de la temperatura y la longitud de la cadena de oxido de etileno (porción hidrofílica) de la molécula del tensoactivo es similar. Esto es confirmado por el diagrama de fases del tensoactivo no iónico en agua. Aquí la longitud de cadena del óxido de etileno del tensoactivo en la ordenada decrece instantáneamente con la temperatura.

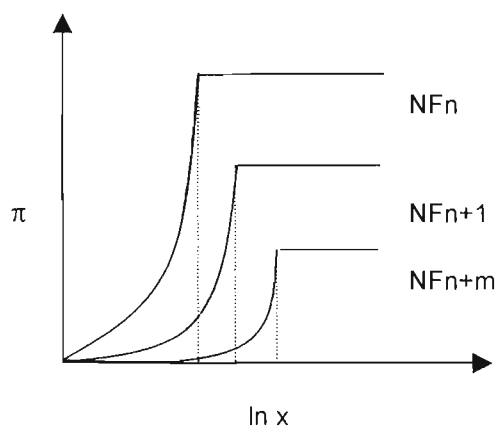
3.4 PRESIÓN SUPERFICIAL VS. COMPOSICIÓN

El óxido de etileno propicia la solubilidad en agua de las cadenas carbonadas, esta solubilidad es el resultado de la presencia de puentes de hidrógeno de las moléculas de óxido de etileno asociadas con el agua.

Cuando disminuye el contenido de óxido de etileno, predomina la parte hidrofóbica de la molécula patrocinando una mayor actividad superficial (aumenta el valor de la concentración superficial), las moléculas se vuelven solubles en grasas (bajo HLB) y la concentración micelar crítica toma valores pequeños para altas presiones.

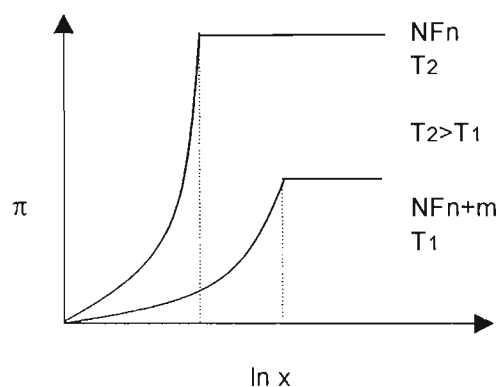


Presión superficial en función de la fracción mol para un tensoactivo etoxilado.



Presión superficial en función del logaritmo natural de la fracción mol para un tensoactivo etoxilado.

El aumento en la temperatura de estos sistemas, equivale a la pérdida de moléculas de óxido de etileno, decae la solubilidad y patrocina la actividad superficial, por la pérdida de agua de hidratación en la molécula.



Correspondencia inversamente proporcional entre temperatura y número de moles de óxido de etileno.



CAPÍTULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 ETAPAS EXPERIMENTALES

1. Elaboración de diagramas de equilibrio de fases para tensoactivos.
2. Reacciones de polimerización en emulsión para acrilato de butilo.
3. Caracterización del látex:
 - Determinación de peso molecular por viscosimetría.
 - Determinación de sólidos totales.
 - Determinación de tamaño de partícula.

4.2 REACTIVOS

Componentes utilizados en la polimerización en emulsión del acrilato de butilo.

Función en la polimerización	Reactivo	Estructura química
Fase dispersa	Acrilato de butilo	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Fase continuo	Agua	H ₂ O
Tensoactivos	Nonil fenol etoxilado de 10 moles	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_{10}-\text{OH}$
	Nonil fenol etoxilado de 12 moles	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_{12}-\text{OH}$
	Nonil fenol etoxilado de 20 moles	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_{20}-\text{OH}$



	Nonil fenol sulfatado etoxilado de 10 moles (sódico)	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{10}-\text{SO}_3\text{Na}$
Iniciador	Persulfato de amonio	$\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{NH}_2$
Inhibidor	Hidroquinona	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$

Acrilato de butilo

El Acrilato de Butilo es un líquido claro, incoloro, con olor característico. Puede ser mezclado libremente con la mayor parte de los solventes orgánicos.

CAS No. 141-32-2

Fórmula condensada: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$

Masa molar: 128.2 g/mol.

El Acrilato de Butilo es un monómero usado en la manufactura de:

- homopolímeros
- copolímeros

Ejemplos de monómeros con los cuales el Acrilato de Butilo puede ser copolimerizado incluyen ácido acrílico y sus sales, almidones, ésteres, metacrilatos, acrilonitrilos, maleatos, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, butadieno, poliésteres insaturados y aceites secantes. El Acrilato de Butilo es también muy apropiado para el uso en síntesis químicas. Entra rápidamente en reacciones de adición con numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos. Puede ser polimerizado por medio de técnicas convencionales, o sea, polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión. Normalmente no es



necesario remover el inhibidor antes de la polimerización. De ser necesario, la acción del inhibidor puede ser compensada por un exceso de catalizador.

Propiedades físicas:

Punto de ebullición.....	aprox. 148° C
Punto de congelamiento.....	aprox.- 64° C
Densidad a 20° C,.....	0.8986 g/cm ³
Densidad a 15° C,.....	0.9110 g/cm ³
Densidad a 12° C,.....	0.9117 g/cm ³
Densidad a 0° C,.....	0.9202 g/cm ³
Índice de refracción n _D a 20° C	1.415
Calor de polimerización,.....	504 kJ/kg
Presión de vapor:	
0° C ,	1.0 mbar
20° C,.....	4.3 mbar
50° C,	25.5 mbar
100° C ,	228 mbar
200° C,	3620 mbar
Punto de fulgor (vaso cerrado),.....	40.0° C
Temperatura de autoignición	267, ° C
Límites de explosión (vapor / aire),	1.5 – 9.9 % volumen
Calor latente de evaporación en el punto de ebullición,.....	278.9 kJ/kg
Viscosidad:	
20° C,	0.75 mPa·s
40° C,	0.50 mPa·s
60° C,	0.45 mPa·s
80° C	0.37 mPa·s
Solubilidad de Acrilato de Butilo en agua a 25° C,	0.2 g/100g
Solubilidad de Acrilato de Butilo en agua a 20° C,	0.14 g/100mL



Solubilidad de Acrilato de Butilo en agua a 35° C,	0.16 g/100mL
Solubilidad de Acrilato de Butilo en agua a 40° C,.....	0.12 g/100mL
Solubilidad de agua en Acrilato de Butilo a 25° C	0.7 g/100g
Solubilidad de agua en Acrilato de Butilo a 20° C,	0.8 g/100g

Precaución:

- Oral. La ingestión, aun de pequeñas cantidades de Acrilato de Butilo, puede ocasionar un efecto perjudicial. Aproximadamente LD50 (rato, oral): 3143 mg/kg.
- Piel. Acrilato de Butilo produce irritación en la piel. Por lo tanto, cualquier contacto con piel debe ser evitado. Ropas contaminadas con el producto deben ser cambiadas inmediatamente y las partes afectadas piel deben ser lavadas con abundante agua.
- Membranas mucosas y ojos. Acrilato de Butilo produce irritación las membranas mucosas y en los ojos. En el caso de que los ojos hayan tomado contacto con producto, será necesario lavarlos bien, con abundante agua, por lo menos por 10 minutos. De inmediato, deberá consultarse un médico.
- Inhalación. La inhalación del vapor de Acrilato de Butilo puede irritar el aparato respiratorio. Estudios crónicos indican irritación localizada de la porción olfativa de mucosa nasal de animales usados en pruebas de laboratorio. De cualquier manera, en lugares donde puede haber exposición significativa al vapor de Acrilato de Butilo, es necesario el uso de protección respiratoria. Aunque los acrilatos tengan un bajo límite de olor – que lleva a un cierto efecto de alerta esta propiedad por si sola no garantiza seguridad. Puede ocurrir fatiga olfatoria sobre-exposición.

Tensoactivos

No iónicos etoxilados. NF12

CAS No. 25154-52-3

Líquido amarillo con leve olor a fenol y alta viscosidad.

$$\rho_4^{20} = 0.950 \text{ g/mL}$$

$$T_{eb} = 293 - 297^\circ\text{C}$$



Prácticamente insoluble en agua.

Soluble en benceno, solventes clorados, anilina, heptano, alcoholes alifáticos, etilenglicol.

Alquil aril éter sulfonato de sodio, 30% activo. CANAPOL NFS.

Tensoactivo aniónico, líquido color amarillo a 25°C de tipo sulfonado, soluble en agua y alcohol, no flamable.

Persulfato de amonio

CAS No. 7727-54-0

Fórmula condensada: $\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$

Cristales blancos inoloros

Fuerte agente oxidante.

Soluble en agua.

Dosis letal 50 = 820 mg/kg

Hidroquinona

CAS No. 123-31-9

Fórmula condensada: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$

Cristales

$T_{\text{fus}} = 170 - 171\text{ }^\circ\text{C}$

$\rho_{\text{liq}} = 1.332\text{ g/mL}$

$T_{\text{eb}} = 285 - 287\text{ }^\circ\text{C}$

Solubilidad de 14 partes en agua.

Soluble en alcohol, éter, benceno.

Sus soluciones se vuelven cafés producto de la oxidación.

Precaución: El contacto con la piel puede causar dermatitis. El contacto con los ojos puede causar irritación, decoloración de la conjuntiva y cambios en la cornea. La ingestión puede causar náusea, mareo, sensación de sofocación, incremento de la respiración, vómito, dolor de cabeza, delirio y colapso.



4.3 DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES PARA TENSOACTIVOS

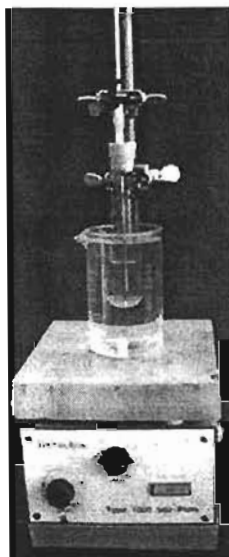
Material y equipo.

- *Vaso de precipitados de 400mL.*
- *Tubo de ensaye de vidrio de 25mL con tapón monohoradado.*
- *Condensador de vidrio (25cm de longitud).*
- *Agitadores magnéticos.*
- *Termopar de acero inoxidable (10 cm de longitud).*
- *Parrilla eléctrica.*
- *Termómetro Cole-Parmer Instrument Company Modelo 8112 – 20. Tolerancia $1.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.*
- *Soporte universal con pinzas de tres dedos.*
- *Tensoactivos.*
- *Agua destilada.*

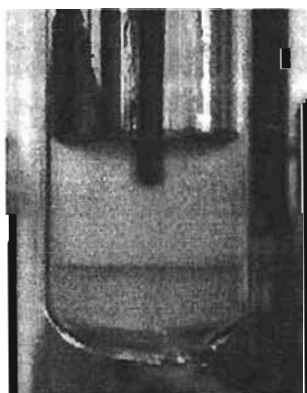
Procedimiento.

Las determinaciones de los puntos de enturbiamiento se efectuaron en un tubo de ensaye de vidrio sumergido en un sistema de calentamiento a baño maría bajo agitación constante; el condensador con recirculación de agua de enfriamiento y el termómetro digital se adaptan con el tapón monohoradado en el tubo.

En el tubo de ensaye se adiciona la mezcla de composición conocida de tensoactivo (1 al 10%) tapándolo perfectamente. Se incrementa la temperatura del baño y se observa la segregación de la mezcla de una a dos fases líquidas, se registran las temperaturas de translucidez y opalescencia para cada concentración. Esta transición de fases resulta difícil de apreciar por lo cual se repite el procedimiento al menos 3 veces para comparar las lecturas.



Elaboración del Diagrama de Fases para el Sistema Agua-Tensoactivo no iónico de tipo etoxilado.



Separación de fases en el Sistema Agua-Tensoactivo.



4.4 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN PARA EL ACRILATO DE BUTILO

Las reacciones de polimerización se efectuaron en cuatro tipos de reactores:

- Reactor de 2000mL.
- Reactor enchaquetado de 2000mL.
- Reactor enchaquetado de 100mL con 2 bocas.
- Reactor enchaquetado de 250mL con 3 bocas.

Se realizaron 39 reacciones de polimerización: nueve en el reactor de 2000mL, dieciocho en el reactor de 100 mL y doce en los reactores de 250 mL. De estas reacciones veinte se realizaron con NF10, dieciocho con NF12 y una con NF2000.

4.4.1 REACTOR DE 2000 mL.

Material.

- *Reactor de vidrio de 2000mL:*
- *Tapa de vidrio con 4 bocas esmeriladas.*
- *2 abrazaderas de metal recubiertas con manguera*
- *1 condensador de 40cm de largo.*
- *1 embudo de adición de vidrio.*
- *Cuatro juntas de vidrio esmerilado 24/40.*
- *Dos juntas de vidrio tipo "Y".*
- *Junta de vidrio con anillo de teflón .*
- *Dos propelas de teflón de 7x3cm con orificio.*
- *Flecha de vidrio de 50cm de longitud.*
- *Anillo metálico.*
- *4 pinzas con 3 dedos.*



- *Pipeta graduada de 10mL.*
- *13 tubos de ensaye de vidrio.*
- *Propipeta.*
- *Charolas de aluminio.*
- *Gotero.*
- *Termopar de acero inoxidable Cole- Parmer.*
- *Termómetro Cole-Parmer Instruments Company Modelo 8112-20.*
Tolerancia $1.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.
- *Baño de calentamiento marca Haake NK22.*
- *Estufa marca Fisher Vacuum Oven.*
- *Cronómetro digital.*

Procedimiento.

El reactor se sumerge en el baño de calentamiento con control de temperatura y se sostiene con el anillo metálico y las abrazaderas metálicas; se verifica que la tapa de vidrio esmerilado quede perfectamente alineada y ajustada, después se instalan el embudo de adición, el condensador y el termopar. Una vez instalado el reactor se prepara la solución agua-tensoactivo no iónico etoxilado con una concentración al 5% (de acuerdo al diagrama de equilibrio de fases) y se adiciona al reactor. Se calienta la mezcla con agitación constante hasta llegar a la temperatura de operación de $75^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Al alcanzar la temperatura deseada se pesa y se adiciona el iniciador (persulfato de amonio) e inicia la adición del monómero con el gasto controlado durante el tiempo de adición. Se realiza toma de muestra cada 10 minutos para dar seguimiento a la conversión durante la adición continua del monómero. Al término de la adición del monómero se mantiene el agotamiento durante dos horas manteniendo la temperatura controlada. Finalizando el agotamiento la mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo la agitación dentro del reactor.



4.4.2 REACTOR ENCHAQUETADO DE 2000mL.

Material.

- *Reactor de vidrio enchaquetado de 2000mL.*
- *Tapa de vidrio con 4 bocas esmeriladas.*
- *2 abrazaderas de metal recubiertas con manguera.*
- *1 condensador de 40cm de largo.*
- *1 embudo de adición de vidrio.*
- *Cuatro juntas de vidrio esmerilado 24/40.*
- *Dos juntas de vidrio tipo "Y".*
- *Junta de vidrio con anillo de teflón .*
- *Dos propelas de teflón de 7x3cm con orificio.*
- *Flecha de vidrio de 50cm de longitud.*
- *Anillo metálico.*
- *4 pinzas con 3 dedos.*
- *Pipeta graduada de 10mL:*
- *13 tubos de ensaye de vidrio.*
- *Propipeta.*
- *Charolas de aluminio.*
- *Gotero.*
- *Termopar de acero inoxidable Cole- Parmer.*
- *Termómetro Cole-Parmer Instruments Company Modelo 8112-20.*
Tolerancia $1.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.
- *Baño Colora Ultra-Thermostat Modelo NB-33104*
- *Estufa marca Fisher Vacuum Oven.*
- *Cronómetro digital.*

**Procedimiento.**

En el reactor enchaquetado, el agua de recirculación se suministra con un baño de calentamiento con control de temperatura que la mantiene constante todo el tiempo; sostenido por el anillo metálico y las dos abrazaderas de metal y con la tapa de vidrio esmerilado se instala el embudo de adición, el condensador y el termopar. Una vez instalado el reactor se prepara la solución agua-tensoactivo con una concentración al 5% (de acuerdo al diagrama de fases) y se adiciona al reactor. Se calienta la mezcla con agitación constante hasta llegar a la temperatura de operación de $75^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Al llegar a la temperatura deseada se pesa y se adiciona el iniciador (persulfato de amonio) e inicia la adición del monómero con el gasto controlado durante el tiempo de adición. Se realiza toma de muestra cada 10 minutos para dar seguimiento a la conversión durante la adición continua del monómero. Al término de la adición del monómero se mantiene el agotamiento durante 2 horas conservando la misma temperatura. Finalizando el agotamiento se deja enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo la agitación.

4.4.3 REACTOR DE 100 mL.**Material.**

- *Reactor enchaquetado con boquilla superior 24/40 y boquilla lateral 14/23.*
- *Condensador de vidrio de 25 cm con juntas 14/23.*
- *Unión 24/40.*
- *Tapón de corcho.*
- *Termómetro Cole-Parmer Instrument Company modelo 8112-20*
Tolerancia $1.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.
- *Termopar de acero inoxidable de 35 cm de longitud.*
- *Cronómetro Robic Modelo SC-505.*
- *Dosificador 1-800-323-4340 Serie 74900 Marca Cole-Parmer.*
- *3 jeringas de 10 mL.*



- *Agitador Magnético Modelo 4802-00. Marca Cole-Parmer.*
- *Agitador magnético de 2 cm.*
- *Soporte universal.*
- *3 pinzas.*
- *4 mangueras de 50 cm longitud.*
- *4 abrazaderas.*
- *Baño Colora Ultra-Thermostat Modelo NB-33104.*
- *Estufa marca Fisher Vacuum Oven.*

Procedimiento.

El reactor enchaquetado se conecta al baño de agua caliente, se instala el condensador y además un termopar para tener un buen control de temperatura. Una vez instalado el reactor se preparan 70 mL de la disolución agua-tensoactivo a la concentración de 5% en peso (concentración correspondiente al punto crítico de solubilidad inferior) y se adicionan al reactor. Se calienta la mezcla con agitación constante hasta llegar a la temperatura deseada y se adiciona el iniciador previamente pesado a la mezcla. En este momento se inicia la adición del monómero cuidando un gasto constante durante dos horas. Al término de la adición se mantiene el reactor en agotamiento durante una hora conservando la temperatura de operación. Finalmente la emulsión se deja enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo agitación constante.



Sistema de polimerización en emulsión. Reactor de 100mL.



Reactor de polimerización de 100mL.



4.4.4 REACTOR DE 250 mL.

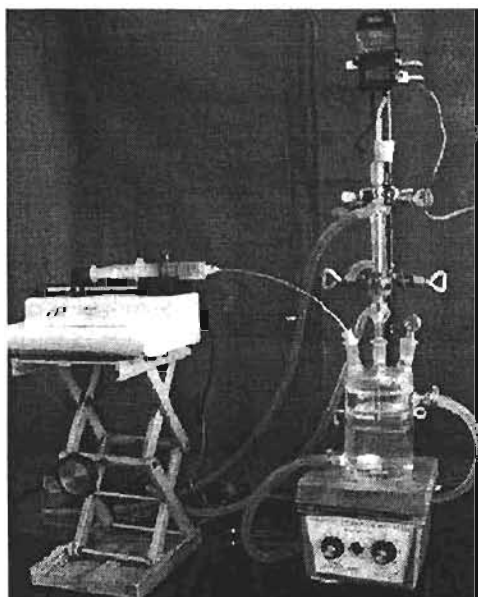
Material.

- 2 reactores enchaquetados con dos boquillas superiores 14/23 y una 7/16.
- 2 tapones 14/23.
- 2 condensadores de vidrio de 25 cm con juntas 14/23.
- Termopar Modelo 8112-20 Marca Cole-Parmer. Dos puntas de acero inoxidable de 35 cm. Tolerancia $1.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.
- Cronómetro Robic Modelo SC-505.
- Dosificador 1-800-323-4340 Serie 74900 Marca Cole-Parmer.
- 3 jeringas de 10mL.
- Bureta Modelo 2103 Marca Pirex de 50 mL.
- Agitador magnético Modelo 4802-00. Marca Cole-Parmer.
- Agitador magnético con parrilla de calentamiento Modelo 4803-00. Marca Cole-Parmer.
- 2 agitadores magnético de 2 cm.
- 2 soportes universales.
- 6 pinzas.
- 6 mangueras de 40 cm longitud.
- 6 abrazaderas.
- Baño Colora Ultra-Thermostat Modelo NB-33104.
- 18 charolas de aluminio de 2g aproximadamente.
- 2 pipetas Marca Pirex de 10 mL.
- 2 propipetas.
- Gotero.
- 18 tubos de ensaye con tapón.
- Estufa marca Fisher Vacuum Oven.



Procedimiento.

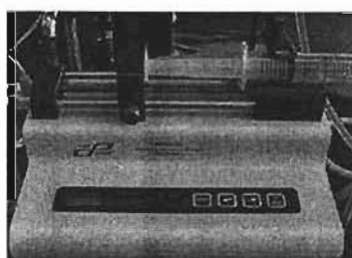
Los dos reactores de 250 mL se conectan al baño de calentamiento *Baño Colora Ultra-Thermostat Modelo NB-33104*, y en cada uno se instalan su correspondiente condensador, termómetro y sistema de adición del monómero (bomba o bureta). Se preparan 200mL de la disolución agua-tensoactivo a la concentración de 5% en peso (concentración correspondiente al PCSI) por cada reactor y se adicionan en ellos. Las mezclas se calientan con agitación constante hasta la temperatura deseada, y una vez alcanzada se pesa y adiciona el iniciador en éstas. La adición del monómero se inicia en cada uno de los reactores manteniendo un gasto constante durante dos horas. Se toman alícuotas de 2 o 3 mL cada 15 min para determinar el % en sólidos de la reacción, y además otros 2 o 3 mL para colocarlos en tubos de ensaye y hacer el seguimiento de las reacciones. Al término de la adición se mantienen los reactores en agotamiento durante una hora y pasado este tiempo las emulsiones se dejan enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo agitación constante.



Sistema de polimerización en emulsión. Reactor de 250 mL.



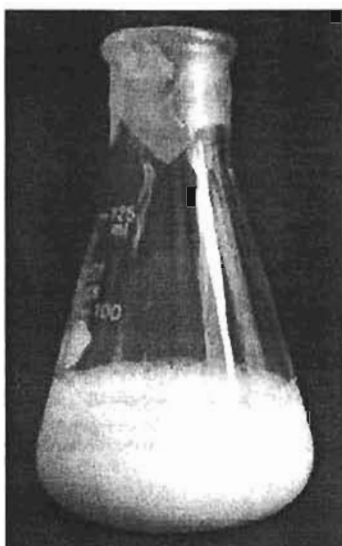
Baño Colora Ultra-Thermostat Modelo NB-33104.



Dosificador 1-800-323-4340 Serie 74900 Marca Cole-Parmer.



Reactor de polimerización de 250 mL



Emulsión estable



Látex coagulado



4.5 CARACTERIZACIÓN DEL LÁTEX

4.5.1 DETERMINACIÓN DE PESO MOLECULAR POR VISCOSIMETRÍA.

El peso molecular de un polímero se determinó por viscosimetría capilar, siendo una de los análisis más sencillos y primordiales para caracterizar a los polímeros. Se utilizó un viscosímetro capilar Cannon – Fenske No.75.

Material y equipo.

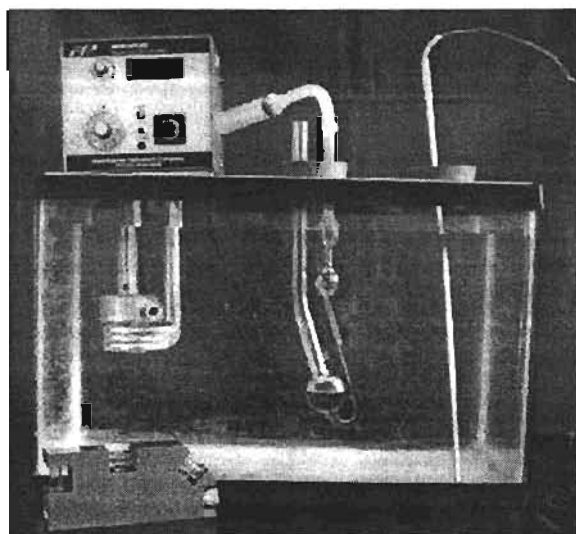
- *Matraz aforado de 100 mL*
- *10 matraces aforados de 10 mL*
- *Pipeta volumétrica de 1 mL*
- *Pipeta volumétrica de 5 mL*
- *Espátula*
- *Vidrio de reloj*
- *Balanza analítica:*
- *Viscosímetro Canon-Fenske No. 75*
- *Baño aislado con control de temperatura*
- *Tapones bihoradados para viscosímetro*
- *Nivel láser*
- *Termómetro digital*
- *Cronómetro digital*
- *Jeringa con manguera para succión.*
- *Estufa marca Fisher Vacuum Oven.*

Procedimiento.

Una alícuota de la emulsión obtenida se precipita con etanol y sosa, posteriormente se lava con suficiente agua para eliminar la mayor cantidad de tensoactivo. La muestra se seca en una estufa a una temperatura de aproximadamente 60°C durante 2 días para eliminar el agua retenida por el



polímero, y una vez que se encuentre totalmente seca, se prepara una disolución polimérica con acetona como disolvente. Posteriormente se hacen diluciones de la solución original (10, 20, 40, 60 y 80%). Las determinaciones de viscosidad se efectuaron en un baño con control de temperatura, esta temperatura se mantuvo a $20.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, con el fin de disminuir la volatilidad del disolvente. Se adicionan diez mililitros de solución al viscosímetro capilar Cannon – Fenske y se introduce en el baño soportado con tapones sujetadores, con la jeringa se succiona el líquido de manera que el menisco se encuentre en el nivel superior del bulbo usando un nivel láser para alinear el viscosímetro en posición vertical, logrado esto se mide el tiempo de desplazamiento del menisco de una marca a otra a través del capilar. Este procedimiento se repite al menos tres veces para cada muestra problema. Es necesario que el viscosímetro se encuentre perfectamente libre de impurezas y residuos debido a las altas probabilidades de modificación del tiempo de desplazamiento de los flujos dentro del capilar, para evitar estos inconvenientes se lava el viscosímetro minuciosamente con acetona.



Equipo de viscosimetría capilar



4.5.2 DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS TOTALES

El contenido de sólidos totales se determinó en cada reacción de polimerización, mediante la toma de muestras cada 10 minutos durante la adición del monómero, y mediante gravimetría se obtiene el contenido de sólidos totales y la conversión de la reacción.

Material y equipo.

- *Charolas de aluminio.*
- *Pipeta graduada de 10mL:*
- *Propipeta.*
- *Estufa marca Fisher Vacuum Oven.*
- *Balanza analítica marca Shimadzu AW220*
- *Solución de hidroquinona 2M.*

Procedimiento.

Durante la adición del monómero al reactor se puede dar seguimiento al contenido de sólidos totales. Se toma una alícuota de la muestra de reacción cada 10 minutos trasladándola a una charola de aluminio previamente pesada agregando de 2 a 3 gotas de una solución de hidroquinona 2M con el fin de inhibir la producción de radicales libres formados en ese instante, posteriormente se introducen las muestras a la estufa para secado a una temperatura de $60 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Finalmente se obtiene el peso final de la muestra, y por gravimetría se calcula el % de sólidos de cada muestra, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\% \text{sólidos} = \frac{\text{muestra seca}}{\text{muestra húmeda}} * 100$$



Estufa para secado del látex

4.5.3 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

La determinación de tamaño de partícula promedio es obtenido directamente de tablas y/o gráficas del software del NANOSIZER ZS. Los parámetros medidos se obtienen con correlaciones estadísticas; a partir del paso de un haz de luz a través de la solución problema y registrando frecuencias del movimiento de las moléculas.

Material y equipo.

- *Equipo Nanosizer ZS. Malvern Instruments.*
- *Celda de plástico*
- *Tapón de plástico*
- *Solución estándar de nanoesferas de poliestireno de 60nm*
- *Agua destilada*
- *Franela*



- *Diluciones de PAB en agua:*

-

Tamaño de partícula	Diluciones
<10 nm	0.5 g/L
10 nm – 100 nm	0.1 mg/L
100 nm - 1µm	0.01 g/L (10^{-3} % masa)
> 1 µm	0.1 g/L (10^{-2} % masa)

Procedimiento.

El equipo se calibra con la solución estándar de poliestireno en la opción de medición de tamaño de partícula. Una vez calibrado, se especifican los parámetros de disolvente empleado e índice de refracción y densidad del compuesto en solución; además se identifica cada muestra mediante la opción de etiquetas. Ya que los parámetros se han especificado correctamente, se introduce la celda al equipo e inicia la medición. La medición se monitorea a partir de gráficas de correlación, ya sea por conteo (frecuencias constantes) o por el paso de luz (movimiento browniano de las moléculas). Al final el tamaño de partícula promedio se obtiene directamente de tablas o gráficas que el programa arroja como resultados.



Nanosizer ZS

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES

PUNTO CRÍTICO DE SOLUBILIDAD INFERIOR

El diagrama de equilibrio de fases para un sistema binario agua-tensoactivo no iónico etoxilado, es la base para encontrar las condiciones óptimas de composición y temperatura donde están definidos los límites de solubilidad e insolubilidad. Si se sitúa al sistema agua-tensoactivo en las vecindades del punto crítico de solubilidad inferior (PCSI), se garantiza la concentración mayor de micelas o número máximo de agregados micelares, en esta zona los estados de energía interfacial son menores y la emulsión se mantiene estable. En la curva de puntos de enturbiamiento de los sistemas agua-tensoactivo no iónico etoxilado se observa un punto mínimo de solubilidad (PCSI), es decir, la temperatura mínima a la cual se separan las fases del sistema. Para el sistema binario agua-NF12, el PCSI se localiza a los 81.5 °C y composición de tensoactivo de 5% en peso, mientras que para el sistema agua-NF10, el PCSI se encuentra a los 58.7°C y 5% en peso de tensoactivo.

En las familias homólogas de tensoactivos no iónicos etoxilados como los nonil fenol etoxilados, el número de moles de óxido de etileno presentes en la molécula es directamente responsable del comportamiento de la curva de puntos de enturbiamiento en los diagramas de equilibrio de fases, a mayor número de moles de óxido de etileno la solubilidad del sistema se incrementa debido la formación de puentes de hidrógeno y la temperatura para segregar las fases se incrementa.

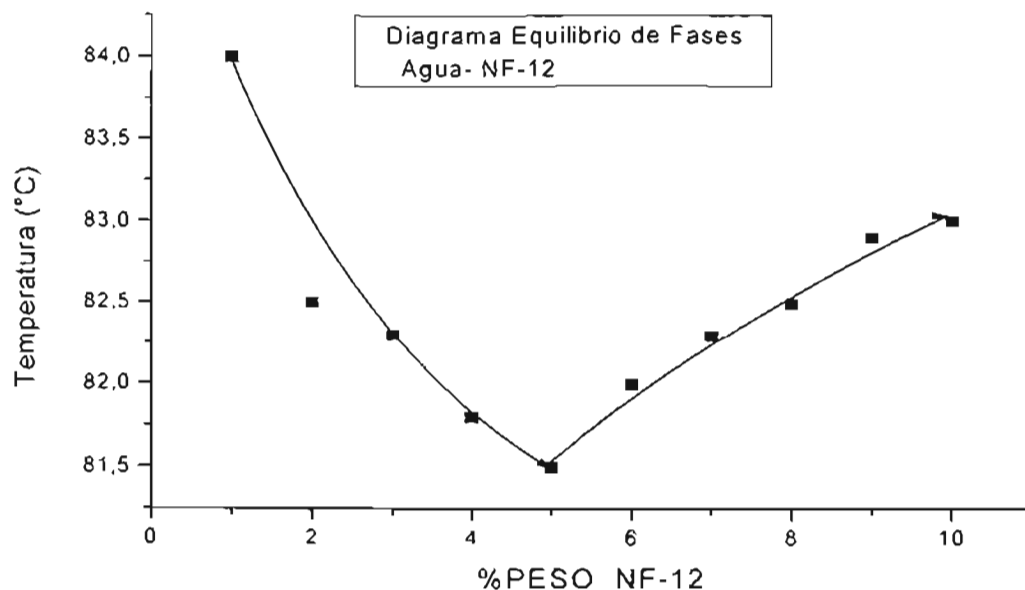


Figura 1. Sistema binario Agua - Nonilfenol 12 moles

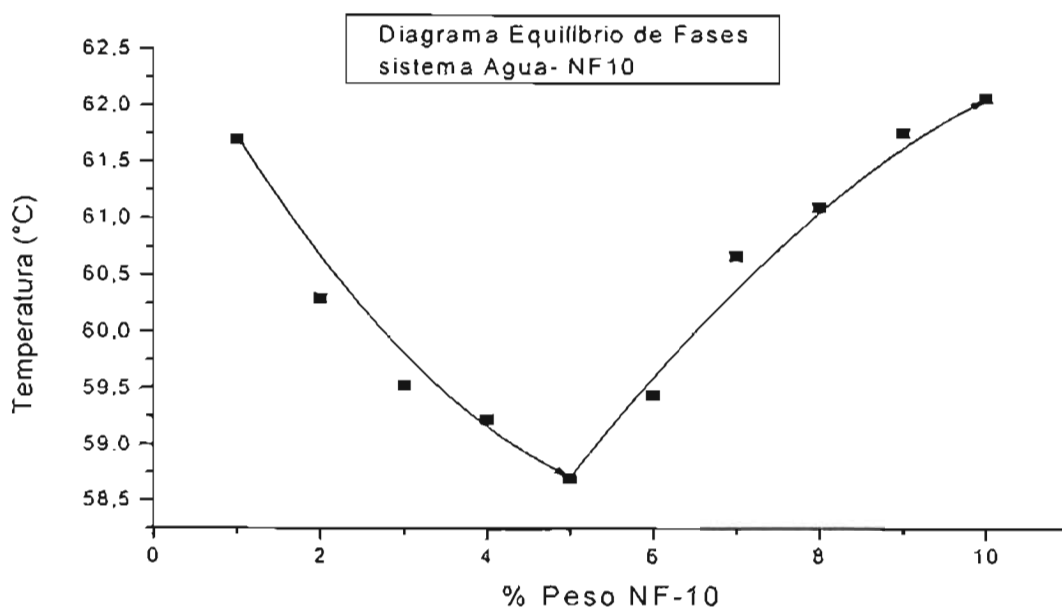


Figura 2. Sistema binario Agua – Nonilfenol 10 moles

5.2 EFECTO DE HIDROTOPIA

En las reacciones de polimerización en emulsión se emplean agentes iniciadores que forman radicales libres a temperaturas alrededor de los $70^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, es necesario mantener estas condiciones de temperatura evitando el abatimiento de la curva de los puntos de enturbiamiento de una a dos fases por la presencia de cargas del agente iniciador. Como se observa en la figura 2, la temperatura del punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) del sistema binario agua-NF10 es $58.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, a partir de esta información es necesario desplazar la curva de puntos de enturbiamiento hacia mayores temperaturas. Este efecto se logra adicionando un agente hidrotropico, como la urea o un tensoactivo iónico de tipo etoxilado. Estas sustancias promueven la hidratación de las moléculas de óxido de etileno, incrementando la solubilidad de los sistemas binarios con estas características.

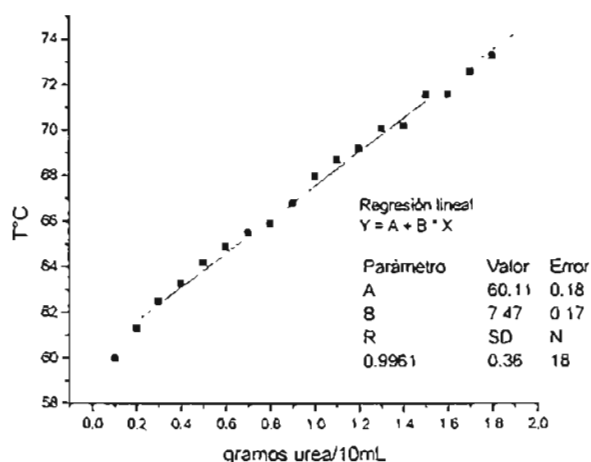


Figura 3. Hidrotropía en el sistema Agua- NF10 - Urea.

Como se observa en la figura 3, con 1.8 g de urea el punto crítico de solubilidad (PCSI) se eleva hasta $14^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ en un volumen de 10 mL de solución. En la práctica, esto resulta inconveniente, el costo de la urea incrementa el costo del proceso. Una alternativa es el uso de tensoactivos iónicos de tipo etoxilado sulfatado. De acuerdo a la figura 4, en un volumen de 10 mL de solución agua-tensoactivo iónico etoxilado sulfatado, el PCSI se eleva hasta $30^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ con 0.14mL de tensoactivo iónico etoxilado sulfatado.

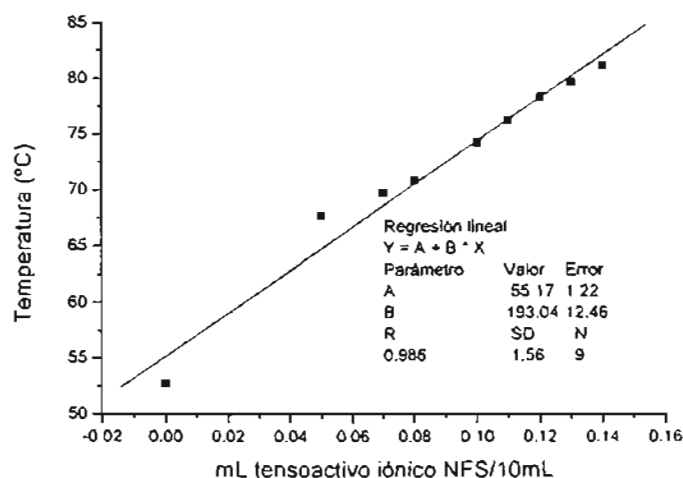


Figura 4. Hidrotropía en el sistema Agua- NF10 - NFS.

El objetivo de este trabajo es obtener las mejores condiciones de operación en la polimerización en emulsión, la mezcla de tensoactivos iónicos - no iónicos es una alternativa que favorece la estabilidad de la emulsión.

5.3 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

1. Reactor de 2000mL.

(Reacciones 1 – 4)

TABLA 1.Reactor de 2000mL.

Reacción	1	2	3	4
V total (mL)	1000	1500	1500	1500
Agua (g)	950	1425	1425	1425
NF12 (g)	50	75	75	75
AB (mL)	250	272.10	272.10	272.10
Persulfato (g)	1	2	2	2
%Sólidos teo.	30	21.25	21.25	21.25
%Sólidos exp.	5.25	20.26	-	23.08
T reactor (°C)	75±0.1	75±0.1	73±0.1	75±0.1
T adición (h)	2	2	44min	2
T agotam. (h)	1	1	-	1
PM (g/gmol)	-	81400	-	76800
Estabilidad	inestable	estable	inestable	Estable
Observaciones	Formación de dos fases. Problemas con la agitación	Emulsión estable	No incorporación del acrilato de butilo en la emulsión.	Emulsión estable.

Las condiciones de operación en este reactor son: operación en semicontinuo, sistema agua-NF12 5%, 21.25% de sólidos, 2g de persulfato de amonio y temperatura de operación de $75 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Las emulsiones estables cumplieron con estas condiciones de operación: en la reacción 3 la temperatura de operación no fue controlada adecuadamente y el sistema segregó en dos fases, el monómero se acumuló en la parte superior del sistema como fase adicional sin reaccionar, la adición se suspendió al minuto 44. Para las emulsiones estables 2 y 4 se determinó el peso molecular viscosimétrico, 81,400 g/gmol y 76,800 g/gmol respectivamente.

2. Reactor 100mL.

(Reacciones 5 - 22)

TABLA 2. Reactor de 100mL.

Reacción	5	6	7	8
V total (mL)	70	70	70	70
Agua (g)	66.5	66.5	66.5	66.5
NF12 (g)	3.5	3.5	3.5	3.5
NFS (g)	-	-	-	0.6
AB (mL)	14.13	14.13	14.13	14.13
Persulfato (g)	0.05	0.05	0.05	0.05
%Sólidos teo.	21.25	21.25	21.25	21.25
T reactor (°C)	74.5	74.81	74.76	74.65
T adición (h)	-	-	-	-
T agotam. (h)	2	2	2	1h 30min
Estabilidad	Inestable	Inestable	Inestable	Inestable
Observaciones	Coagulación después de 1h de reacción. Separación de fases.	Coagulación después de 1h de reacción. No hay separación. Exceso de sólidos.	Coagulación a los 50 min. Se rompe completamente la emulsión a los 62 min. Separación de fases. Exceso de sólidos.	Coagulación a los 40 min. Se agregan 0.6g de NFS a los 55 min y se presenta una aparente reincorporación del monómero. Pocos sólidos.

Las condiciones de operación en este reactor son: operación en lotes, sistema agua-NF12 5%, 21.25% de sólidos, 0.05g de persulfato de amonio y temperatura de operación de $74.5 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$. Las emulsiones son inestables, principalmente por el tipo de dosificación al reactor, el monómero se adicionó en una sola carga y la temperatura de operación se ubicó por debajo del PCSI, los agregados micelares son mínimos e incapaces de proporcionar estabilidad al sistema no se permite la reacción instantánea del monómero adicionado y el exceso esta contenido en una tercera fase. No se determina el peso molecular viscosimétrico, los productos de reacción se están coagulados y con exceso de sólidos sedimentables.

TABLA 3.Reactor de 100mL.

Reacción	9	10	11	12
V total (mL)	70	70	70	70
Agua (g)	66.5	66.5	66.5	66.5
NF12 (g)	3.5	3.5	3.5	3.5
NFS (g)	0.6	0.6	-	-
AB (mL)	14.13	14.13	14.13	14.13
Persulfato (g)	0.05	0.05	0.05	0.05
%Sólidos teo.	21.25	21.25	21.25	21.25
T reactor (°C)	75.01	75.13	75.61	75.47
T adición (h)	2	3h 20min	2	4
T agotam. (h)	1	40min	-	1
Tam. Part. (nm)	64	73	-	154
Estabilidad	Estable	Estable	Inestable	Estable
Observaciones	Emulsión. Muy pocos sólidos.	Emulsión.	Coagulación a los 25 min, separación de fases.	Emulsión inmediata. Pocos sólidos.

Las condiciones de operación en este reactor son: operación en semicontinuo, sistema agua-NF12 5% (reacciones 11 y 12), sistema agua-NF12 5%-NFS (reacciones 9 y 10), 21.25% de sólidos, 0.05g de persulfato de amonio y temperatura de operación de $75.2 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$. Las reacciones 9 y 10 son estables y con un mínimo de sólidos sedimentados, la mezcla de tensoactivos promueve la solubilidad del sistema a temperaturas superiores logrando mantener durante el transcurso de la reacción una fase. La diferencia de la estabilidad entre las reacciones 11 y 12 radica en el tiempo de adición del monómero, a mayor tiempo de adición, el sistema se mantiene en condiciones de consumo instantáneo de monómero favoreciendo la estabilidad de la emulsión. No fue posible determinar el peso molecular viscosimétrico, la nula solubilidad del polímero en los solventes no permitió hacerlo, el polímero únicamente se “hincha” en la solución para las emulsiones estables. Se determinó la distribución de tamaño de partícula, en las reacciones 9 y 10, el tamaño promedio es de 64 y 73 nm respectivamente y la reacción 12 de 154 nm.

TABLA 4. Reactor de 100mL.

Reacción	13	14	15	16
V total (mL)	70	70	70	70
Agua (g)	66.5	66.5	66.5	66.5
NF10 (g)	3.5	3.5	3.5	3.5
NFS (g)	0.6	0.6	-	-
AB (mL)	14.13	14.13	14.13	14.13
Persulfato (g)	0.05	0.05	0.05	0.05
%Sólidos teo.	21.25	21.25	21.25	21.25
T reactor (°C)	75.7	75.5	58.1	54.3
T adición (h)	3	2	1h 30min	1h 45min
T agotam. (h)	30min	30min	1h 30min	30min
Estabilidad	Estable	Estable	Inestable	Inestable
Observaciones	Inicialmente el aspecto de la solución es turbio, con el transcurso de la reacción es opalescente, después se observa una emulsión estable.	Inicialmente el aspecto de la solución es turbio, con el transcurso de la reacción es opalescente, después es una emulsión estable.	Inicialmente el aspecto de la solución es turbio y posteriormente es estable, al final se separan las fases.	Inicialmente el aspecto de la solución es turbio y posteriormente es estable, al final se separan las fases.

Las condiciones de operación en este reactor son: operación en semicontinuo, sistema agua-NF10 5% (reacciones 15 y 16), sistema agua-NF10 5%-NFS (reacciones 13 y 14), 21.25% de sólidos, 0.05g de persulfato de amonio y temperatura de operación de $75.6 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ (reacciones 13 y 14) y $56.2 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$ (reacciones 15 y 16). Las reacciones 13 y 14 son estables se atribuye a la mezcla de tensoactivos y el tiempo de adición del monómero con un mínimo de 2 hr. Las reacciones 15 y 16 son inestables, no se empleó la mezcla de tensoactivos desplazando la curva de puntos de enturbiamiento a regiones de insolubilidad y por tanto la formación de dos fases y la temperatura de operación es de $56 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$, indica que esta temperatura no es adecuada para la formación de radicales libres, como se había mencionado antes, los radicales libres del persulfato de amonio se forman a una temperatura aproximada de $70 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

TABLA 5.Reactor de 100mL.

Reacción	17	18	19	20	21	22
V total (mL)	70	70	70	70	70	70
Agua (g)	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5
NF12 (g)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
NFS (g)	0.5	0.5	0.5	-	-	-
AB (mL)	14.13	14.13	14.13	14.13	14.13	14.13
Persulfato (g)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
%Sólidos teo.	21.25	21.25	21.25	21.25	21.25	21.25
T reactor (°C)	74.25	74.22	74.45	74.71	74.48	74.37
T adición (h)	2	2	2	2	2	2
T agotam. (h)	1	1	1	1	1	1
PM (g/gmol)	430,000	-	-	-	-	-
Estabilidad	Estable	Estable	Estable	Inestable	Parcialmente estable	Inestable
Observaciones	Ligero enturbiamiento al inicio de la reacción. Aspecto de microemulsión a los 12 min. Emulsión a los 25 min.	Aspecto de microemulsión a los 3 min. Solución turbia durante 25 min. Emulsión al min 30.	Se presenta opalescencia y aspecto de microemulsión durante los primeros 10 min. Enturbiamiento de los 10 a los 17 min. Finalmente se tiene una emulsión.	Aspecto turbio durante los primeros 30 min. y poco precipitado. Emulsión a los 53 min. A los 77 min se rompe la emulsión y al final de la adición se reincorpora Grumos al final de la reacción.	Microemulsión los primeros 5 min. Emulsión a los 5 min. Grumos de los 30 a los 40 min, después reincorporación en emulsión.	Aspecto opalescente al inicio de la reacción. Se forma la emulsión a los 5 min, pero a los 109 min se rompe.

Las condiciones de operación en este reactor son: operación en semicontinuo, sistema agua-NF12 5% (reacciones 20, 21 y 22), sistema agua-NF12 5%-NFS (reacciones 17, 18 y 19), 21.25% de sólidos, 0.05g de persulfato de amonio y temperatura de operación de $74.5 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$. Las reacciones 17, 18 y 19 son estables por la mezcla de tensoactivos, la reacción 21 es parcialmente estable para el caso de un solo tensoactivo. Se determinó el peso molecular viscosimétrico para la reacción 17, pues fue la única cuyo látex se logró disolver para su determinación. El peso calculado es 430 000 g/gmol por lo que suponemos que el resto de las reacciones superan este peso molecular. El promedio de tamaño de partícula para las reacciones estables está alrededor de los 90nm.

3. Reactor de 250mL. (Reacciones 23 - 34)

TABLA 6. Reactor de 250mL.

Reacción	23	24	25	26	27	28
V total (mL)	200	200	200	200	200	200
Agua (g)	190	190	190	190	190	190
NF10 (g)	10	10	10	10	10	10
NFS (g)	1.6	1.6	2.2	2.2	2.8	2.8
AB (mL)	36.28	36.28	36.28	36.28	36.28	36.28
Persulfato (g)	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142
%Sólidos teo.	21.25	21.25	21.25	21.25	21.25	21.25
T reactor (°C)	70.23	70.12	74.75	74.52	80.15	79.98
T adición (h)	2	2	2	2	2	2
T agotam. (h)	1	1	1	1	1	1
Tam Par (nm)	-	-	-	-	139	126
Estabilidad	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
Observaciones	Ligero enturbiamiento durante los primeros 30 min de reacción. Emulsión a los 75 min. Al final emulsión estable con sólidos sedimentados.	Ligero enturbiamiento al inicio de la reacción. Formación de la emulsión a los 45 min. Separación de fases a los 60 min. Reincorporación a las 2 hr de reacción.	Emulsión a los 30 min de reacción. Separación de fases a los 60 min. Reincorporación de fases a los 90 min. Finalmente se tiene una emulsión estable con sólidos.	Opalescencia al inicio de la reacción. Ligero enturbiamiento a los 30 min. Separación de fases a los 45 min. Reincorporación en emulsión a los 105 min. Finalmente se tiene una emulsión con sólidos.	Opalescencia durante los primeros 30 minutos. Formación de la emulsión estable a los 45 min.	Opalescencia durante los primeros 30 minutos. Formación de la emulsión estable a los 45 min.

TABLA 7. Reactor de 250mL.

Reacción	29	30	31	32	33	34
V total (mL)	200	200	200	200	200	200
Agua (g)	190	190	190	190	190	190
NF10 (g)	10	10	10	10	10	10
NFS (g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.2	2.2
AB (mL)	36.28	36.28	36.28	36.28	20	20
Persulfato (g)	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142
%Sólidos teo.	21.25	21.25	21.25	21.25	21.25	21.25
%Sólidos exp.	20.21	16.51	22.31	21.47	12.38	12.73
T reactor (°C)	70.25	70.05	75.11	74.88	74.88	73.92
T adición (h)	2	2	2	2	2	2
T agotam. (h)	1	1	1	1	1	1
Tam Par (nm)	71	79	99	98	-	-
Estabilidad	Estable	Estable	Estable	Estable	Inestable	Inestable
Observaciones	Opalescencia a los 30 min de reacción. Emulsión estable a los 105 min.	Ligero enturbiamiento al inicio de la reacción. Opalescencia a los 45 min de reacción. Emulsión estable a los 90 min.	Ligero enturbiamiento al inicio de la reacción. Opalescencia a los 30 min de reacción. Emulsión estable a los 75 min.	Ligero enturbiamiento al inicio de la reacción. Opalescencia a los 30 min de reacción. Emulsión estable a los 75 min.	Opalescencia al inicio de la reacción. Enturbiamiento a los 45 min. Separación total de fases a los 60 min.	Enturbiamiento durante la primera hora de reacción. Separación total de fases a los 75 min.

Las condiciones de operación en este reactor son: operación en semicontinuo, sistema agua-NF10 5%-NFS (en diferentes concentraciones), 21.25% de sólidos, 0.142g de persulfato de amonio y diferentes temperaturas de operación.

La concentración de NFS necesaria para elevar la temperatura del punto crítico de solubilidad inferior (PSCI) hasta 20°C, se realizó previamente en el diagrama de hidrotropía en el sistema agua-NF10-NFS (ver figura 4). Se efectuaron reacciones a tres diferentes temperaturas, considerando la concentración de NFS correspondiente para el desplazamiento específico sobre del PCSI a éstas temperaturas.

Las reacciones 23 y 24 se operaron a la temperatura de $70.1 \pm 0.1^\circ\text{C}$ y concentración de NFS de 1.6g/200mL de solución. Las emulsiones son estables, con presencia de sólidos sedimentados y no fue posible determinar el peso molecular viscosimétrico debido a la dificultad de solubilidad del polímero en los disolventes reportados en la literatura. Las reacciones 25 y 26, a una temperatura de $74.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$ y concentración de NFS de 2.2g/200mL de solución. Las emulsiones son estables, con presencia de sólidos y no fue posible determinar el peso molecular viscosimétrico. Las reacciones 27 y 28, se operaron a la temperatura de $80.1 \pm 0.1^\circ\text{C}$ y concentración de tensoactivo de 2.8g/200mL de solución. Las emulsiones son estables, con sólidos y no es posible determinar el peso molecular viscosimétrico, se determinó el tamaño de partícula, los parámetros obtenidos son de 130nm en promedio.

En las reacciones 29 y 30, se opera con una temperatura de $70.1 \pm 0.1^\circ\text{C}$ y la concentración de NFS correspondiente a la temperatura de operación de 80°C, de 2.8g/200 mL de solución. Con estas condiciones se aseguró una mejor estabilidad de la emulsión evitando al momento de inicio de la reacción que la curva de puntos de enturbiamiento sea desplazada a regiones de dos fases, la formación de agregados micelares es favorable y la temperatura asegura la formación de radicales libres por el iniciador y una disminución en el tamaño de partícula promedio de 75nm.

En las reacciones 31 y 32, una temperatura de $75.1 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$, y la concentración de NFS de 2.8g/200 mL de solución. Se obtienen emulsiones estables y con un tamaño de partícula de 100nm en promedio.

Las reacciones 33 y 34 se operaron a las mismas condiciones que la reacción 25 y 26, se adicionaron 20 mL de acrilato de butilo hasta el punto de separación de fases, esto con la finalidad de encontrar un estado del sistema en el cual se formen partículas de látex visibles.

5.4 CONVERSIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULA

CONVERSIÓN

Para las emulsiones estables de PAB en el reactor de 2000mL sin enchaquetar empleando nonil fenol 12 moles de oxido de etileno (NF12) como tensoactivo y temperatura de operación promedio de $75^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, en las reacciones 2 y 4, la conversión de 0.9537 y de 0.8129 respectivamente, es decir, reacciona la mayor parte del monómero.

En las reacciones 23 a 34 se empleó la mezcla de NF10-NFS modificando las concentraciones del tensoactivo iónico etoxilado. En las reacciones 23 y 24 en condiciones de menor concentración de NFS y temperatura, las emulsiones son estables, presentan sólidos sedimentados y la conversión de monómero oscila de 0.57 a 0.67, el rendimiento es bajo. Para concentraciones intermedias de NFS y temperatura de $75^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, la conversión se mantiene baja, con promedio de 0.6; las emulsiones son estables y el contenido de sólidos disminuy . Las reacciones con la mayor concentración de NFS presentan estabilidad y pocos sólidos en un intervalo de temperaturas entre 70°C - 80°C , sin embargo, el mejor resultado considera la mayor conversión para el menor tamaño de partícula para las reacciones 31 y 32, donde la concentración de tensoactivo de tipo etoxilado (NFS) es máxima y la temperatura de $75^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

TAMAÑO DE PARTÍCULA

En el análisis de distribución de tamaño de partícula se consideran las reacciones con producto terminado en emulsión estable, sin presencia de sólidos sedimentados y solubles en agua. Las muestras son preparadas a partir de concentraciones estándares para evaluar el tamaño de partícula aproximado de una muestra cualquiera con la finalidad de encontrar un tamaño de partícula promedio en función de la concentración y el porcentaje de población de las moléculas para cada una de las disoluciones. El equipo empleado es el Nanosizer ZS con celda de plástico.

Reacciones Agua-Acrilato de butilo-NF10-NFS

TABLA 8

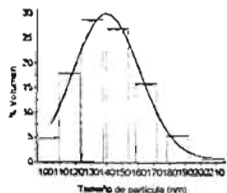
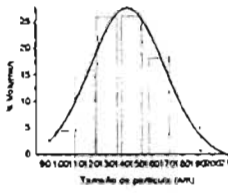
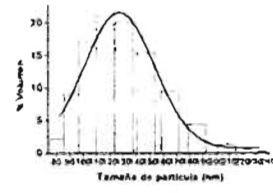
Reacción No.	27		
Tensoactivos	NF10-NFS		
NF10 (g)	10		
NFS (g)	2.8		
T reactor (°C)	80		
Conc. Sol. (g/L)	0.5	0.01	0.1
Tamaño promedio de partícula (nm)	140	144	127
Distribución de tamaños de partícula			

TABLA 9

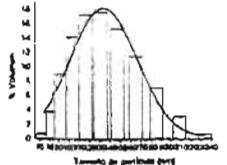
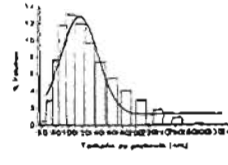
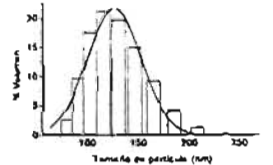
Reacción No.	28		
Tensoactivos	NF10-NFS		
NF10 (g)	10		
NFS (g)	2.8		
T reactor (°C)	80		
Conc. Sol. (g/L)	0.5	0.01	0.1
Tamaño promedio de partícula (nm)	134	116	127
Distribución de tamaños de partícula			

TABLA 10

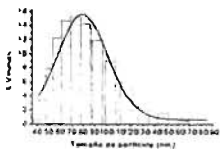
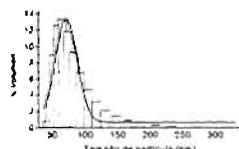
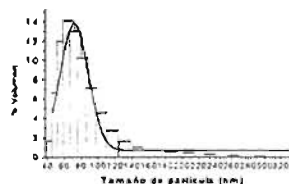
Reacción No.	29		
Tensoactivos	NF10-NFS		
NF10 (g)	10		
NFS (g)	2.8		
T reactor (°C)	70		
Conc. Sol. (g/L)	0.5	0.01	0.1
Tamaño promedio de partícula (nm)	79	71	72
Distribución de tamaños de partícula			

TABLA 11

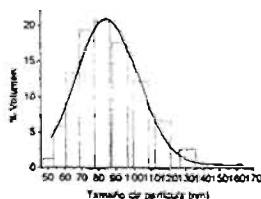
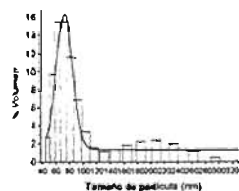
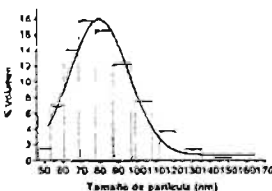
Reacción No.	30		
Tensoactivos	NF10-NFS		
NF10 (g)	10		
NFS (g)	2.8		
T reactor (°C)	70		
Conc. Sol. (g/L)	0.5	0.01	0.1
Tamaño promedio de partícula (nm)	85	73	80
Distribución de tamaños de partícula			

TABLA 12

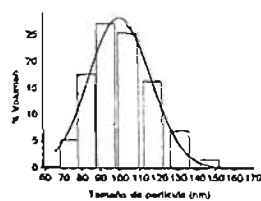
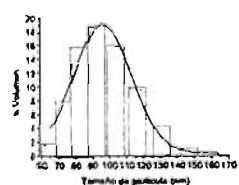
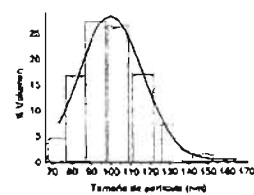
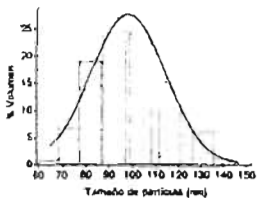
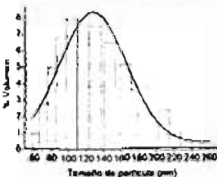
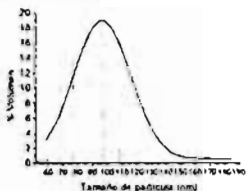
Reacción No.	31		
Tensoactivos	NF10-NFS		
NF10 (g)	10		
NFS (g)	2.8		
T reactor (°C)	75		
Conc. Sol. (g/L)	0.5	0.01	0.1
Tamaño promedio de partícula (nm)	100	100	100
Distribución de tamaños de partícula			

TABLA 13

Reacción No.	32		
Tensoactivos	NF10-NFS		
NF10 (g)	10		
NFS (g)	2.8		
T reactor (°C)	75		
Conc. Sol. (g/L)	0.5	0.01	0.1
Tamaño promedio de partícula (nm)	98	127	97
Distribución de tamaños de partícula			

En las tablas 8 a 13 se muestra el cálculo de tamaño promedio de partícula para tres diferentes concentraciones de polímero en solución: 0.5 g/L, 0.01 g/L y 0.1g/L. Los datos de tamaño promedio no presentan diferencias significativas entre ellos, prácticamente son iguales para todas las concentraciones por lo que para las siguientes soluciones de polímero, únicamente se empleó la concentración de 0.5g/L.

Las tablas 12 y 13 indican que los polímeros preparados con 2.8g de NFS y trabajando a 75°C (reacciones 31 y 32) tienen tamaños de partícula de 100nm, y este número se mantiene constante en todas las concentraciones.

Reacciones Agua-Acrilato de butilo-NF12-NFS

TABLA 14

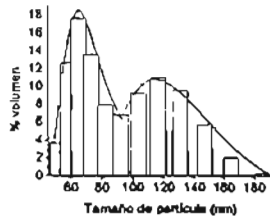
Reacción No.	17
Tensoactivos	NF12-NFS
NF12 (g)	3.5
NFS (g)	0.5
T reactor (°C)	74.25
Conc. Sol. (g/L)	0.5
Tamaño promedio de partícula (nm)	82
Distribución de tamaños de partícula	

TABLA 15

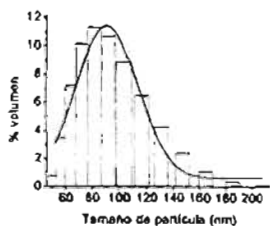
Reacción No.	18
Tensoactivos	NF12-NFS
NF12 (g)	3.5
NFS (g)	0.5
T reactor (°C)	74.22
Conc. Sol. (g/L)	0.5
Tamaño promedio de partícula (nm)	91
Distribución de tamaños de partícula	

TABLA 16

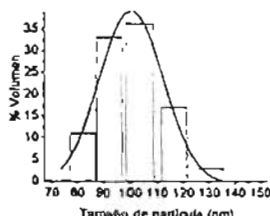
Reacción No.	19
Tensoactivos	NF12-NFS
NF12 (g)	3.5
NFS (g)	0.5
T reactor (°C)	74.45
Conc. Sol. (g/L)	0.5
Tamaño promedio de partícula (nm)	100
Distribución de tamaños de partícula	

TABLA 17

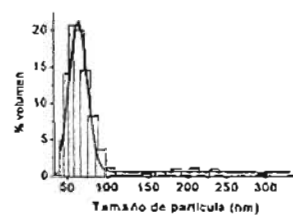
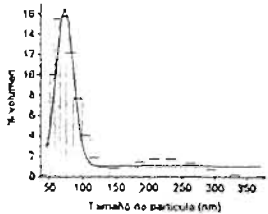
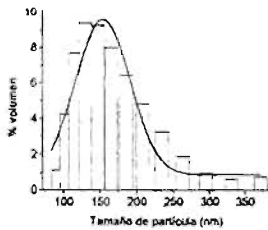
Reacción No.	09
Tensoactivos	NF12-NFS
NF12 (g)	3.5
NFS (g)	0.6
T reactor (°C)	75.01
Conc. Sol. (g/L)	0.5
Tamaño promedio de partícula (nm)	64
Distribución de tamaños de partícula	

TABLA 18

Reacción No.	10
Tensoactivos	NF12-NFS
NF12 (g)	3.5
NFS (g)	0.6
T reactor (°C)	75.13
Conc. Sol. (g/L)	0.5
Tamaño promedio de partícula (nm)	73
Distribución de tamaños de partícula	

Reacción Agua-Acrilato de butilo-NF12**TABLA 19**

Reacción No.	12
Tensoactivos	NF12
NF12 (g)	3.5
NFS (g)	0
T reactor (°C)	75.47
Conc. Sol. (g/L)	0.5
Tamaño promedio de partícula (nm)	154
Distribución de tamaños de partícula	

El análisis de tamaño de partícula involucra parámetros estadísticos como media, moda y % de población para evaluar el comportamiento de las partículas en emulsión. Algunas características que se pueden evaluar son: homogeneidad del tamaño de partícula, tendencia al crecimiento o disminución de las partículas y la relación que existe entre el tamaño y la estabilidad de las emulsiones.

TABLA 20. Estadística de las distribuciones de tamaños de partícula.

Reacción (PAB)	Concentración (g/L)	Tipo de distribución	Dispersión	Sesgo	Media (nm)	Moda (nm)	%población
27	0.5	unimodal	abierta	Derecho	140	131	81.21
27	0.01	unimodal	abierta	Izquierdo	144	147	85.50
27	0.1	unimodal	abierta	Izquierdo	127	131	83.75
28	0.5	unimodal	abierta	Izquierdo	134	131	91.74
28	0.01	unimodal	cerrada	Izquierdo	116	116	64.36
28	0.1	unimodal	cerrada	Izquierdo	127	131	98.11
29	0.5	unimodal	abierta	Izquierdo	80	73	70.23
29	0.01	unimodal	cerrada	Derecho	71	65	50.15
29	0.1	unimodal	cerrada	Derecho	72	65	65.55
30	0.5	unimodal	abierta	Izquierda	85	82	74.10
30	0.01	unimodal	cerrada	Derecha	73	65	64.17
30	0.1	unimodal	abierta	Izquierda	80	73	60.46
31	0.5	unimodal	cerrada	Izquierda	100	92	86.20
31	0.01	unimodal	abierta	Izquierda	96	92	78.20
31	0.1	unimodal	abierta	Izquierda	100	92	86.95
32	0.5	unimodal	abierta	Izquierda	99	92	87.16
32	0.01	unimodal	abierta	Izquierda	127	92	62.34
32	0.1	unimodal	abierta	Izquierda	97	92	72.64
17	0.5	bimodal	abierta	Bimodal	82	65/52	46.69/43.83
18	0.5	unimodal	abierta	Izquierda	91	65	56.72
19	0.5	unimodal	cerrada	Derecha	100	104	97.10
09	0.5	unimodal	cerrada	Izquierda	64	58	69.25
10	0.5	unimodal	cerrada	Izquierda	73	65	56.77
12	0.5	unimodal	abierta	Izquierda	154	131	45.24

Las distribuciones son en la mayoría unimodales esto es: la mayor parte de la población de moléculas tiene un tamaño de partícula que recae en parámetros de tendencia central como el tamaño de partícula promedio presentado. La distribución bimodal se presenta en una reacción, el % de población está dividido en 44 y 47%, en ambas campanas, el valor de la moda es el mismo. La moda es el valor que se repite con mayor frecuencia, en este caso es el tamaño que tienen la mayor cantidad de partículas de la población; este parámetro no necesariamente se aproxima al tamaño de partícula promedio.

La dispersión de las gráficas: abiertas o cerradas, indica si los tamaños de partícula están por encima o por debajo del valor promedio. Si la dispersión es abierta significa el tamaño de partícula del polímero es heterogéneo pero en un cierto porcentaje de población se aproxima hacia los tamaños de partícula promedio. Si la dispersión es cerrada indica que el porcentaje de población es homogéneo con un parámetro promedio de tamaño de partícula.

El sesgo a la izquierda o derecha, indica si la tendencia del tamaño de las partículas es de aumentar o disminuir, dependiendo de la frecuencia y % de población la mayoría de ellas tiende a un aumento en el tamaño de partícula, el sesgo se inclina hacia la derecha; en la mayoría de las emulsiones estables el tamaño de partícula aumenta.

5.5 PESOS MOLECULARES

En las reacciones de polimerización efectuadas con NF12 en el reactor de 2000mL, se obtienen polímeros con un peso molecular promedio de 80,000 g/gmol, mientras las reacciones efectuadas con la mezcla NF12-NFS en el reactor de 250mL, el peso molecular promedio obtenido se incrementó hasta 400,000g/gmol. Este incremento en el peso molecular se atribuye a la mezcla de par tensoactivo iónico-tensoactivo no iónico, favoreciendo la solubilidad del sistema y la reacción se realiza a temperaturas superiores, desplazando la curva de puntos de enturbiamientos permitiendo la formación de agregados micelares estables y homogéneos, disminuyendo la energía interfacial, estas temperaturas favorecen la descomposición del iniciador en radicales libres promoviendo la reacción de polimerización.

El volumen del reactor es importante, para el reactor de 2000mL se adicionaban 272 mL de monómero en dos horas y para el reactor de 250 mL, se adicionaban 36 mL de monómero en el mismo tiempo. Si la cantidad de monómero adicionado es menor, se garantizan las condiciones "starved" o de consumo instantáneo., para volúmenes mayores el tiempo de adición es prolongado, esto es inconveniente el proceso elevará su costo en tiempos de operación y propiedades del producto final.

No fue posible determinar los pesos moleculares de todos los látexes, la alta insolubilidad que presentaron en los solventes recomendados en la literatura prevaleció en los productos de reacción, incluso cuando se intentó disolver con métodos físicos alternos: evaporación y reflujo. Se estima que los pesos moleculares para los polímeros insolubles son superiores a 500,000 g/gmol.

5.6 SISTEMA AGUA-ACRILATO DE BUTILO-NF10-NFS

Reacciones 31 y 32

La adición de un tensoactivo aniónico de tipo etoxilado (NFS) a la mezcla agua-tensoactivo no iónico produce el fenómeno de hidrotropía. El tensoactivo aniónico, NFS, genera un aumento en la solubilidad del tensoactivo no iónico etoxilado en el agua, provocando un desplazamiento de la curva de puntos de enturbiamiento hacia mayores temperaturas, logrando que el monómero soluble en las micelas se encuentre en la zona de una fase.

Las reacciones 31 y 32 se realizaron a una composición de 21.25% en peso de acrilato de butilo y 2.8g de NFS. Con esta composición de tensoactivo aniónico etoxilado garantiza que la curva original de puntos de enturbiamiento se desplace aproximadamente $\pm 20^{\circ}\text{C}$ logrando llegar a una temperatura sobre el punto crítico de solubilidad inferior (PSCI) como parámetro de referencia de 80°C , sin embargo la temperatura de operación del reactor se mantuvo en 75°C ($\pm 5.0^{\circ}\text{C}$ por debajo del PCSI) para garantizar la reacción en una sola fase. Las reacciones se efectuaron en un tiempo de reacción de 2 horas y 1 hora de agotamiento para asegurar el consumo total del monómero residual. Después del agotamiento el látex se enfría hasta temperatura ambiente y posteriormente se almacena en recipientes de polietileno para su observación y análisis.

El empleo de una mayor concentración de tensoactivo aniónico etoxilado (NFS), logra mantener estable la emulsión durante y después de la reacción de polimerización obteniendo altas conversiones (0.98) para el menor tamaño de partícula (100nm).

TABLA 21. Reacción 31.

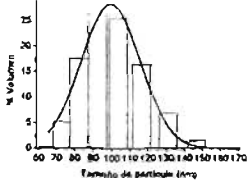
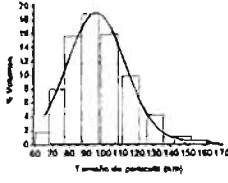
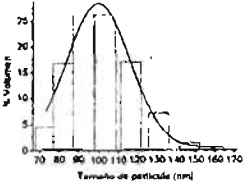
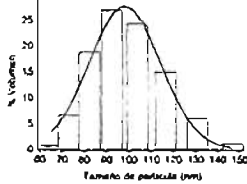
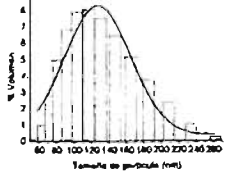
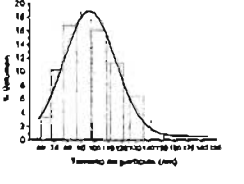
V solución (mL)	200		
V agua (mL)	190		
NF10 (g)	10		
NFS (g)	2.8		
Acrilato de B. (mL)	36.28		
Persulfato de a.(g)	0.142		
%sólidos teóricos	21.25		
%sólidos exp	22.31		
T adición AB (h)	2		
T agotamiento (h)	1		
Estabilidad	Estable		
Observaciones	Ligero enturbiamiento al inicio de la reacción. Opalescencia a los 30 min de reacción. Emulsión estable a los 75 min.		
T reactor (°C)	75		
Conc. Sol. (g/L)	0.5	0.01	0.1
Tamaño promedio de partícula (nm)	100	100	100.
Distribución de tamaños de partícula			

TABLA 22. Reacción 32.

V solución (mL)	200		
V agua (mL)	190		
NF10 (g)	10		
NFS (g)	2.8		
Acrilato de B. (mL)	36.28		
Persulfato de a.(g)	0.142		
%sólidos teóricos	21.25		
%sólidos exp	21.47		
T adición AB (h)	2		
T agotamiento (h)	1		
Estabilidad	Estable		
Observaciones	Ligero enturbiamiento al inicio de la reacción. Opalescencia a los 30 min de reacción. Emulsión estable a los 75 min.		
T reactor (°C)	75		
Conc. Sol. (g/L)	0.5	0.01	0.1
Tamaño promedio de partícula (nm)	98	127	97
Distribución de tamaños de partícula			

CONCLUSIONES

Los agregados micelares son el elemento principal para efectuar las reacciones de polimerización en emulsión; estabilizan al sistema logrando que una sustancia que inicialmente no es soluble en la fase continua, logre hacerlo en forma de emulsión. La estabilidad de las emulsiones en los procesos de polimerización, no sólo depende de la mezcla de tensoactivos, sino de factores importantes en la operación, como son la dosificación del monómero (lotes o semi-continuo) , agitación, temperatura, concentración de iniciador y tiempos de reacción y agotamiento. Cuando el reactor se opera por lotes, existen problemas de incorporación del monómero por el exceso que éste presenta en el medio, en cambio cuando se opera en semi-continuo, se aseguran condiciones de consumo instantáneo de monómero evitando la floculación.

Los diagramas de equilibrio de fases para los sistemas agua-tensoactivo no iónico etoxilado delimitan las zonas de solubilidad e insolubilidad. Las familias homólogas de tensoactivos no iónicos, los del tipo nonil fenol etoxilados; presentan en el diagrama de equilibrio de fases una curva de puntos de enturbiamiento, donde se localiza un punto crítico de solubilidad inferior (PCSI). El punto crítico de solubilidad inferior , es un parámetro importante en los sistemas agua-tensoactivo no iónico, en la región limítrofe inferior de este punto existen las menores energías interfaciales. El punto crítico de solubilidad inferior aparece en concentraciones no mayores al 5% peso de concentración del tensoactivo no iónico de tipo etoxilado y depende directamente del número de moles de óxido de etileno que conforman la molécula del tensoactivo. Por debajo de éste punto es posible establecer las condiciones de concentración de tensoactivo no iónico y temperatura de operación para las reacciones de polimerización en emulsión.

En el proceso de polimerización en emulsión, los productos de reacción al emplear el sistema agua-acrilato de butilo-NF12 (o NF10) son inestables, la presencia del acrilato de butilo en el sistema agua- NF12 y agua- NF10 abate o desplaza la curva de puntos de enturbiamiento y las regiones de solubilidad se ven afectadas provocando la formación de zonas de dos fases a temperaturas inferiores generando la inestabilidad de la emulsión. En las reacciones de polimerización

efectuadas con NF12 y NF10 las emulsiones resultantes son inestables, el tensoactivo segrega de la fase acuosa, el monómero no tiene un medio en donde se pueda disolver y reaccionar. Los pesos moleculares de las reacciones donde se usó sólo el tensoactivo no iónico etoxilado oscilan entre 76,000 y 81,000 g/gmol. El avance de las reacciones por gravimetría indica un comportamiento diferente en cada reacción debido a la inestabilidad de las emulsiones y la nula presencia de partículas poliméricas en la emulsión, esto se comprueba con el seguimiento de la conversión de las reacciones de polimerización que van desde 0.20 hasta 0.70. El seguimiento de las reacciones de polimerización en emulsión por conversión relaciona la cantidad de monómero que reacciona en el tiempo, la cinética química de la reacción, el remanente de monómero sin reaccionar y la capacidad de los radicales libres en el medio de reacción o su consumo.

En la polimerización en emulsión es posible agregar un tercer componente que logre incrementar la solubilidad del sistema, desplazando la curva de puntos de enturbiamiento hacia mayores temperaturas, a este efecto se le conoce como hidrotropía. La hidrotropía se logra al emplear sustancias que promueven la hidratación de las moléculas de óxido de etileno, incrementando la solubilidad de los sistemas binarios tales como urea o tensoactivos iónicos de tipo etoxilado sulfatado (NFS).

Con el antecedente de obtener emulsiones inestables, y la posibilidad de desplazar la curva de puntos de enturbiamiento a temperaturas mayores para evitar la segregación de fases de los látexes anteriores se recomienda el uso de mezclas de tensoactivos. Agregando 0.14mL de NFS a un volumen de 10 mL de solución agua-NF10 se logra un desplazamiento de la curva de enturbiamiento de 20°C. En el sistema agua-NF10 la T_{PCSI} es de 58.7°C y en el sistema agua-NF10-NFS es de 81°C. En las reacciones de polimerización en emulsión se empleó un volumen de solución de 200mL con 2.8g de tensoactivo aniónico. Conforme se aumenta la concentración del tensoactivo iónico, las emulsiones resultan estables, y dependiendo de las condiciones de composición-temperatura es posible manipular el tamaño promedio de las partículas de látex y el peso molecular. Se encontró que

a mayores concentraciones de tensoactivo iónico y una temperatura promedio de 75°C, se obtienen emulsiones estables y con un tamaño de partícula promedio de 100nm con conversiones de monómero, superiores al 0.95.

Se lograron obtener tamaños de partícula homogéneos que tienden a disminuir dependiendo de las condiciones de reacción (temperatura y concentración de mezcla de tensoactivos). La dispersión de partículas homogéneas va de 50 a 91 % de la población. El parámetro más frecuente de tamaño de partícula esta entre 92 y 100nm, e indica los valores máximos en cada población de moléculas. La distribución de partícula es de tipo unimodal indicando tamaños de partícula homogéneos y emulsiones estables.

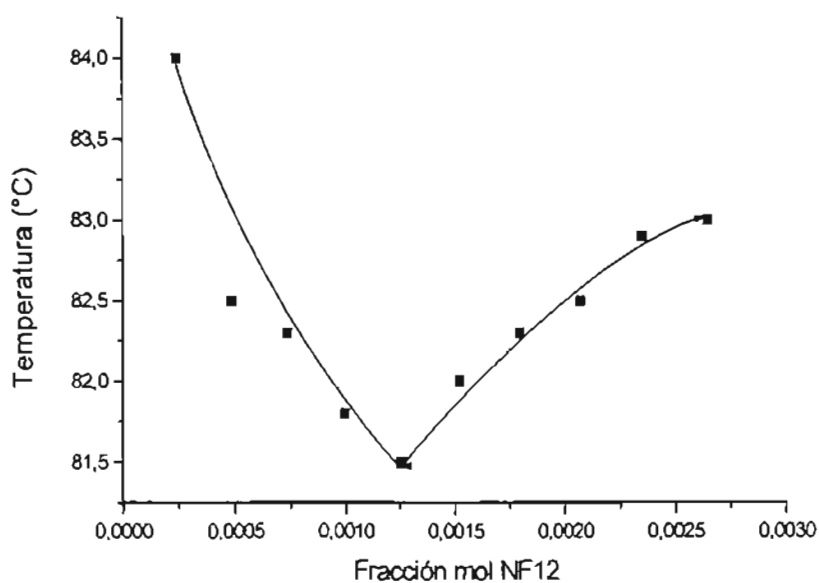
El peso molecular es una de las propiedades que caracterizan a un polímero, es un parámetro que acota el uso del látex. En la práctica es difícil determinar el peso molecular para el poliacrilato de butilo; el peso molecular obtenido es de 430,000 g/gmol y es difícil solubilizarlo en los disolventes reportados en la literatura. El acrilato obtenido no presenta propiedades adhesivas, es necesario continuar analizando sus propiedades de forma que se encuentre un uso conveniente como de recubrimiento.

RECOMENDACIONES

La polimerización en emulsión del poliacrilato de butilo puede ser estudiada empleando diferentes técnicas, equipo y diseño del proceso. Algunas propuestas son cambiar la mezcla de tensoactivos, elevar el contenido de sólidos del látex, rediseñar los accesorios del reactor con el fin de mejorar la temperatura y agitación, etc. de manera que se mejoren las propiedades finales del látex como son peso molecular, propiedades físicas y aplicaciones.

APÉNDICE 1. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES.**A1. TABLA 01. Diagrama de equilibrio de fases. Sistema binario Agua – NF12.**

Solución NF12 Fracción mol ($\cdot 10^{-4}$)	Temperatura opalescencia ($1.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$)	Temperatura de turbidez ($1.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$)
2.40	81.5	84.0
4.80	79.7	82.5
7.36	78.4	82.3
9.93	76.6	81.8
12.54	74.7	81.5
15.20	80.0	82.0
17.93	81.3	82.3
20.71	81.6	82.5
23.50	81.1	82.9
26.44	82.7	83.0

**Figura 1. Diagrama de equilibrio de fases. Sistema binario Agua – NF12.**

A1. TABLA 02. Diagrama de equilibrio de fases. Sistema binario Agua – NF10.

Solución NF10 Fracción mol(*10 ⁻⁴)	Temperatura de opalescencia (1.0 ± 0.1°C)	Temperatura de turbidez (1.0 ± 0.1°C)
2.73	61.0	61.7
5.51	59.76	60.3
8.36	57.53	59.53
11.26	58.1	59.23
14.21	57.32	58.70
17.24	58.31	59.44
20.32	60.20	60.67
23.48	58.90	61.10
26.69	59.60	61.76
29.97	61.03	62.07

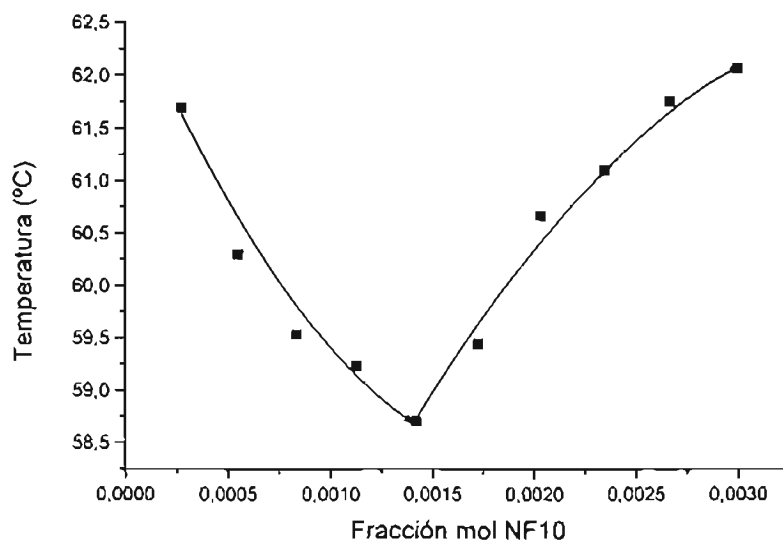


Figura 2. Diagrama de equilibrio de fases. Sistema binario Agua – NF10.

A1.TABLA 03. Hidrotropía (elevación del PCSI) .Sistema Agua – NF10 - Urea.

Urea (g)	Temperatura (°C)
0.1	60
0.2	61.3
0.3	62.5
0.4	63.3
0.5	64.2
0.6	64.9
0.7	65.5
0.8	65.9
0.9	66.8
1.0	68
1.1	68.7
1.2	69.2
1.3	70.1
1.4	70.2
1.5	71.6
1.6	71.6
1.7	72.6
1.8	73.3

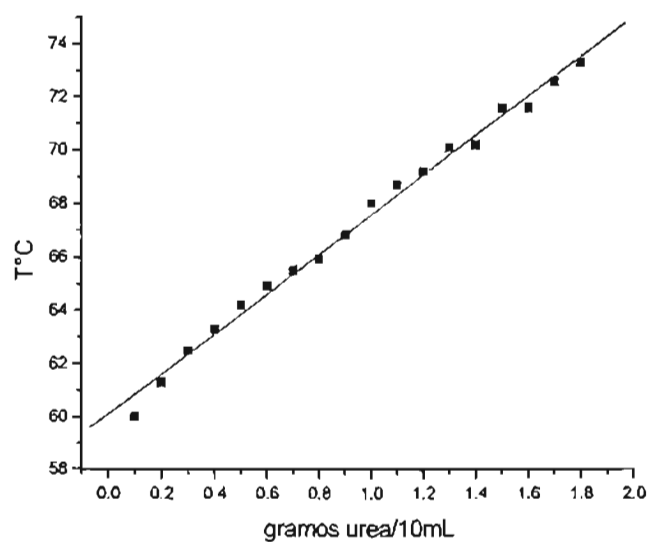


Figura 3. Hidrotropía. Sistema Agua- NF10 - Urea.

A1.TABLA 04. Hidrotropía (elevación del PSCI) Sistema Agua – NF10 - NFS.

Volumen de NFS (mL)	Temperatura (°C)
0	52.75
0.05	67.73
0.07	69.82
0.08	70.86
0.10	74.29
0.11	76.30
0.12	78.36
0.13	79.72
0.14	81.17

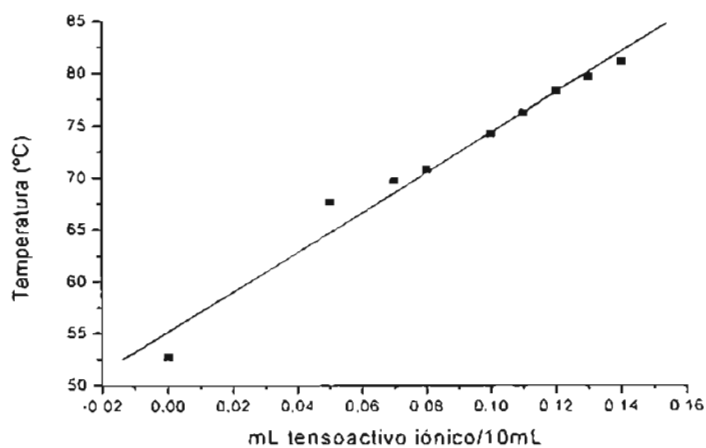


Figura 4. Hidrotropía. Sistema Agua- NF10 - NFS.

APÉNDICE 2. CÁLCULO DE SÓLIDOS Y CONVERSIÓN TOTAL.

A2.1 Reactor de 2000mL(Reacciones 2 y 4).

TABLA 05. Reacción 02.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
10	6.048	28.46
20	7.2041	33.90
30	8.62	40.56
40	9.9866	46.99
50	11.3812	53.55
60	12.4765	58.71
70	13.8055	64.96
80	14.9243	70.23
90	15.767	74.19
100	16.8806	76.28
110	17.6748	79.43
120	18.2463	83.17
130	20.2666	95.37

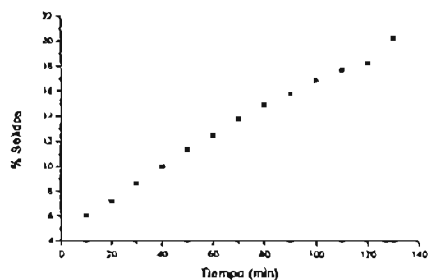


Figura 6. % Sólidos vs tiempo (min).
Reacción 02.

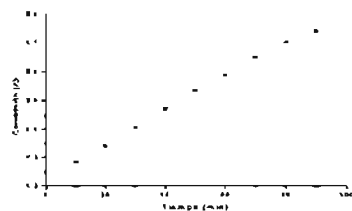


Figura 7. % Conversión vs tiempo (min). Reacción 02.

TABLA 06. Reacción 04.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
10	5.9556	28.02
20	6.7834	31.92
30	9.099	42.81
40	10.4648	49.24
50	10.5074	49.44
60	11.5782	54.48
70	12.7325	59.91
80	13.3426	62.78
90	14.4168	67.84
100	15.3478	72.22
110	16.3652	77.01
120	17.2752	81.29

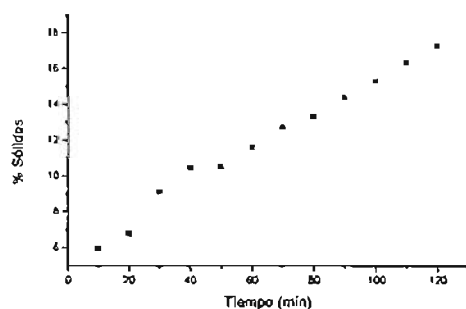


Figura 8. %Sólidos vs tiempo (min).
Reacción 04

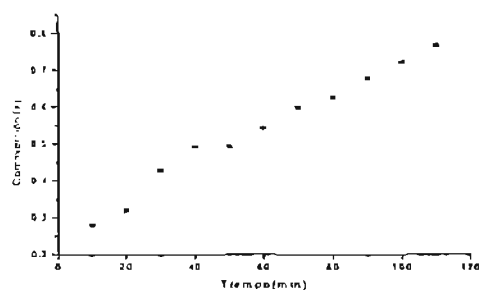


Figura 9. %Conversión vs tiempo (min)
Reacción 04

A2.2 Reactor de vidrio enchaquetado de 250mL (Reacciones 23 -34)

TABLA 07. Reacción 23.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
15	4.8849	22.99
30	5.1723	24.34
45	5.5313	26.03
90	10.8057	50.85
180	14.2741	67.17

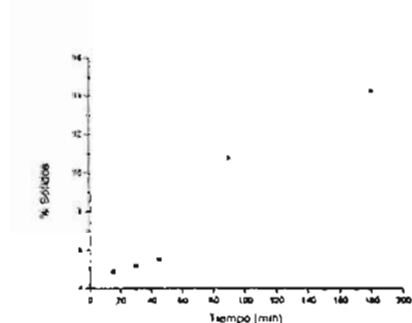


Figura 10. %Sólidos vs tiempo (min). Reacción 23.

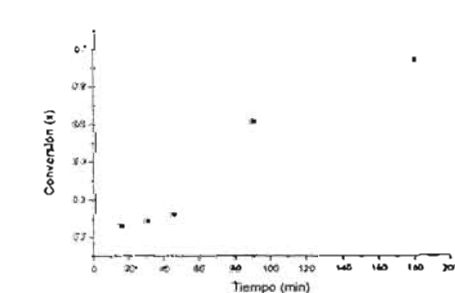


Figura 11. % Conversión vs tiempo (min). Reacción 23.



TABLA 08. Reacción 24.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
15	5.0973	23.99
30	5.1216	24.10
45	5.766	27.13
60	7.866	37.02
75	8.4317	39.68
90	8.434	39.69
105	12.1729	57.28

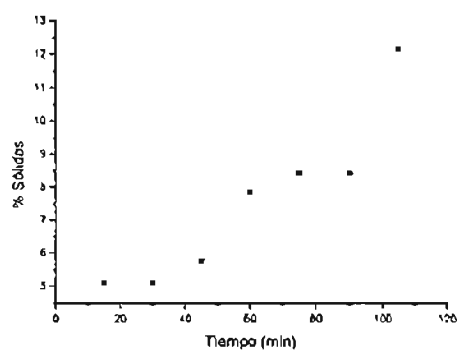


Figura 12. %Sólidos vs Tiempo (min). Reacción 24.

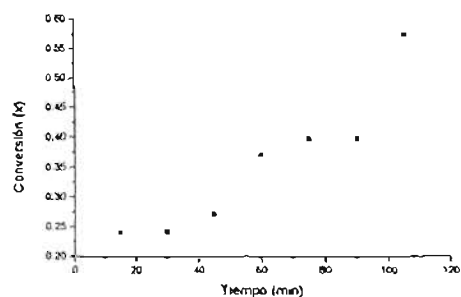


Figura 13. %Conversión vs tiempo (min) Reacción 24.



TABLA 09. Reacción 25.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
15	5.5816	26.27
30	6.3125	29.71
45	7.2773	34.25
60	8.9939	42.32
75	12.2997	57.88
120	13.5624	63.82
180	16.0485	75.52

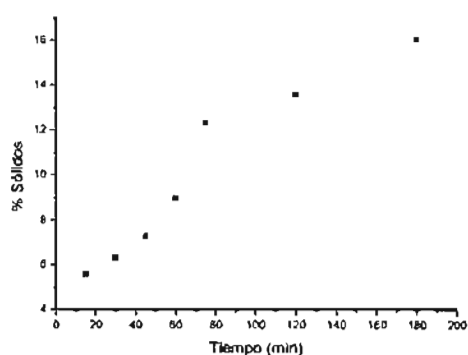


Figura 14. %Sólidos vs tiempo (min). Reacción 25.

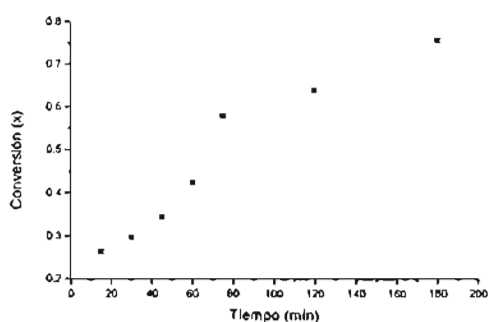


Figura 15. %Conversión vs tiempo (min). Reacción 25.



TABLA 10. Reacción 26.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
15	5.3042	24.96
30	5.8699	27.62
45	7.8361	36.88
60	9.0511	42.59
75	11.1377	52.41
90	11.6038	54.61
105	15.3249	72.12
120	18.0175	84.79
180	20.2213	95.16

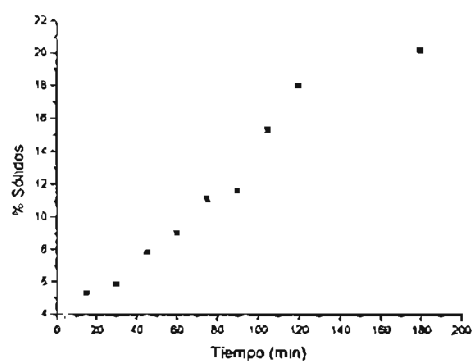


Figura 16. % Sólidos vs tiempo (min). Reacción 26.

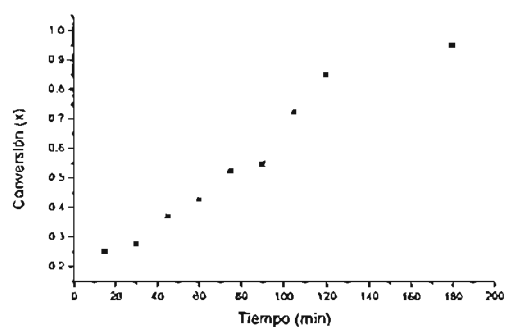


Figura 17. % Conversión vs tiempo (min) . Reacción 26.



TABLA 11. Reacción 27.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
15	6.5482	30.82
30	8.1040	38.14
45	9.5248	44.82
60	11.1154	52.31
75	12.6520	59.54
90	14.2775	67.19
105	15.3000	72.00
120	16.8301	79.20
180	19.4993	91.76

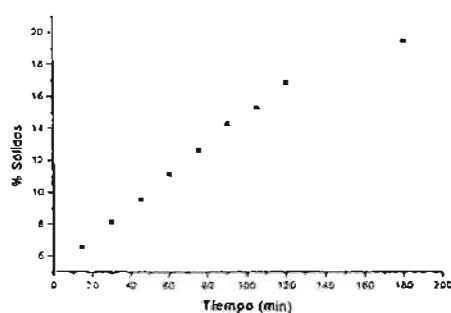


Figura 18. % Sólidos vs tiempo (min). Reacción 27.

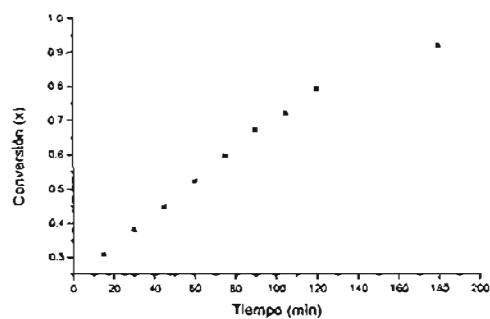


Figura 19. % Conversión vs tiempo (min). Reacción 27.



TABLA 12. Reacción 28.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
15	6.3397	29.83
30	8.2776	38.95
45	9.9670	46.90
60	13.8155	65.01
75	12.9394	60.89
90	14.8527	69.90
105	16.8581	79.33
120	17.7641	83.60
180	19.9781	94.01

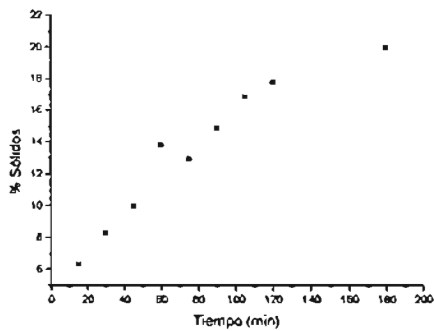


Figura 20. % Sólidos vs tiempo (min). Reacción 28.

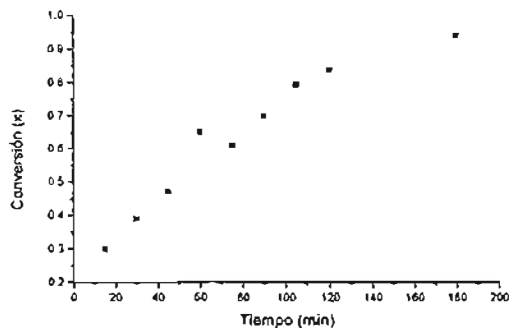


Figura 21. % Conversión vs tiempo (min). Reacción 28.



TABLA 13. Reacción 29.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
15	5.6067	26.38
30	8.2454	38.80
45	9.7816	46.03
60	12.6069	59.33
75	14.0700	66.21
90	15.6812	73.79
105	16.8210	79.16
120	18.5182	87.14
180	20.2125	95.12

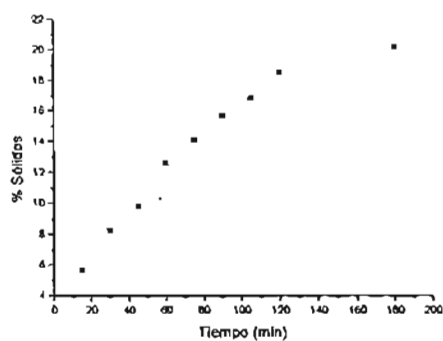


Figura 22. % Sólidos vs tiempo (min). Reacción 29

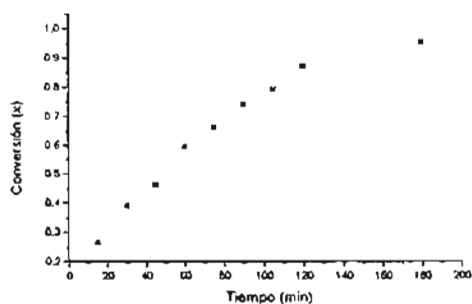


Figura 23. % Conversión vs tiempo (min). Reacción 29.



TABLA 14. Reacción 30.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
15	6.5527	30.84
30	8.2846	38.99
45	10.4507	49.18
60	11.9269	56.13
75	14.2629	67.12
90	15.6616	73.70
105	16.5180	77.73

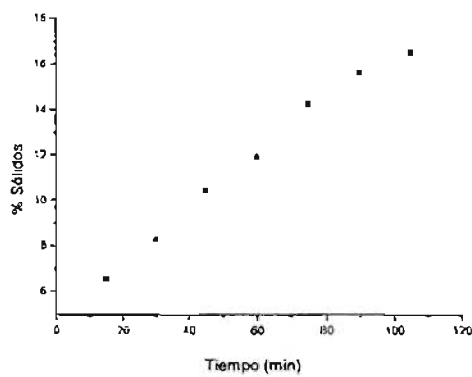


Figura 24. % Sólidos vs tiempo (min). Reacción 30.

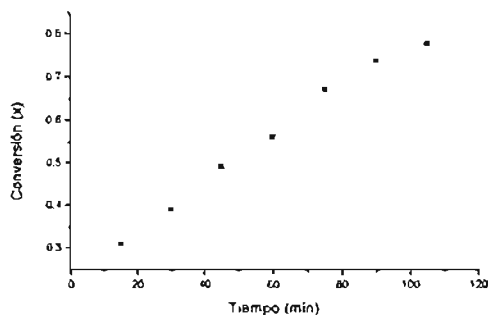


Figura 25. % Conversión vs tiempo (min). Reacción 30.



TABLA 15. Reacción 31.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
15	9.6170	45.26
30	11.6694	54.91
45	13.4697	63.39
60	14.7651	69.48
75	16.3829	77.10
90	17.4514	82.12
105	19.1784	90.25
120	20.9412	98.55

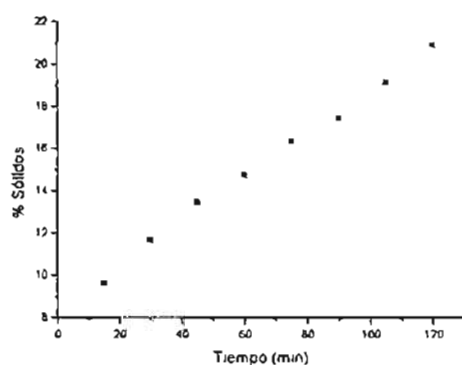


Figura 26. % Sólidos vs tiempo (min) . Reacción 31.

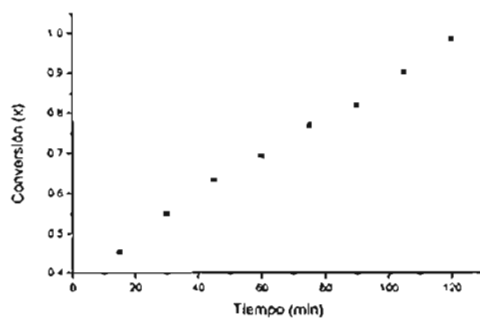


Figura 27. % Conversión vs tiempo (min). Reacción 31.



TABLA 16. Reacción 32.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
15	9.2310	43.44
30	11.4462	53.86
45	13.8023	64.95
60	15.0391	70.77
75	16.1119	75.82
90	17.8532	84.02
105	19.1459	90.10
120	20.8867	98.29

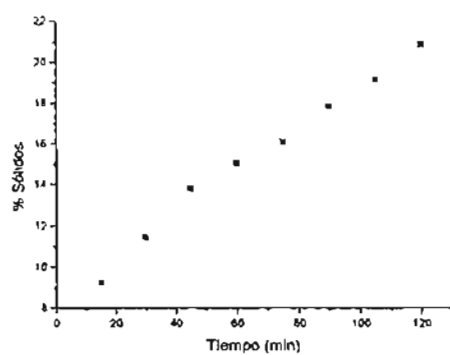


Figura 28. % Sólidos vs tiempo (min). Reacción 32.

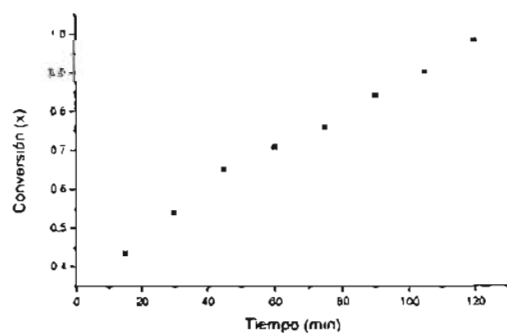


Figura 29. % Conversión vs tiempo (min). Reacción 32.



TABLA 17. Reacción 33.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
15	5.7893	27.24
30	6.2839	29.57
45	6.9729	32.81
60	8.5521	40.25
75	10.1326	47.68
90	12.1220	57.04
105	12.7439	59.97

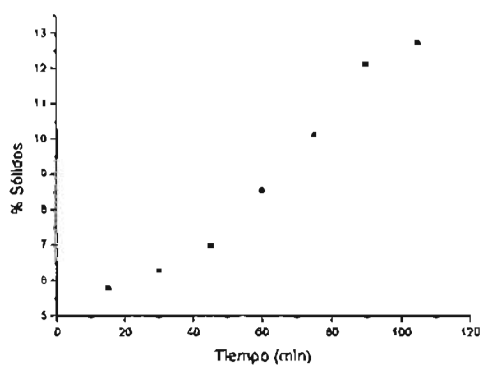


Figura 30. % Sólidos vs tiempo (min). Reacción 33.

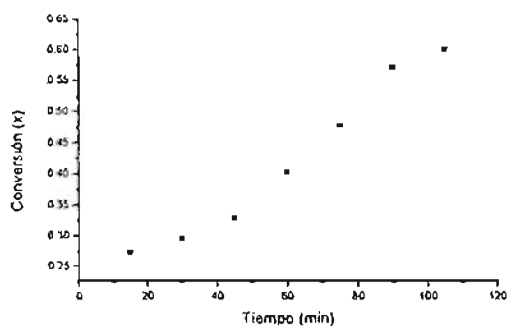


Figura 31. % Conversión vs tiempo (min). Reacción 33.



TABLA 18. Reacción 34.

Tiempo de reacción (min)	% Sólidos	% Conversión
15	5.4216	25.51
30	5.8359	27.46
60	7.7136	36.30
65	7.8619	37.00
75	10.9564	51.58
120	11.9093	56.04
180	12.9736	61.05

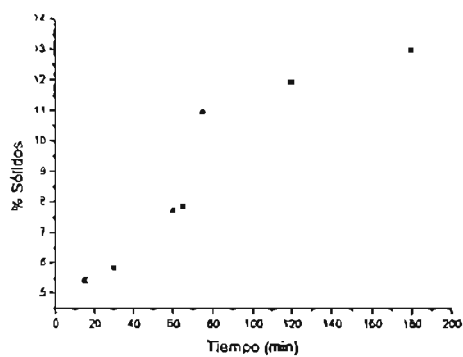


Figura 32. % Sólidos vs tiempo (min). Reacción 34.

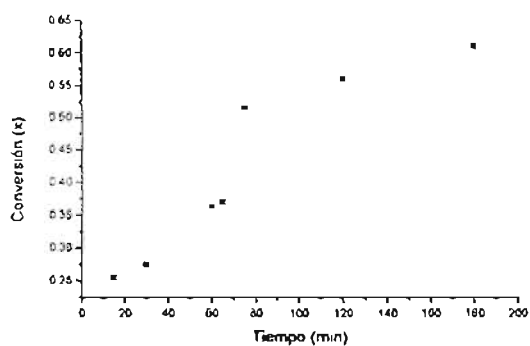


Figura 33. % Conversión vs tiempo (min). Reacción 34.



APÉNDICE 3. VISCOSIMETRIA CAPILAR

A3.1 TABLA 19. Reactor de 2000mL. Reacción PAB02

Solución % peso	Tiempo (seg)	Concentración (g/mL)	t/to	1- t/to
10	67.000	0.002	1.028	0.028
20	77.502	0.004	1.112	0.112
40	83.202	0.008	1.276	0.276
60	97.226	0.013	1.491	0.491
80	100.855	0.017	1.547	0.547
100	117.638	0.022	1.805	0.805

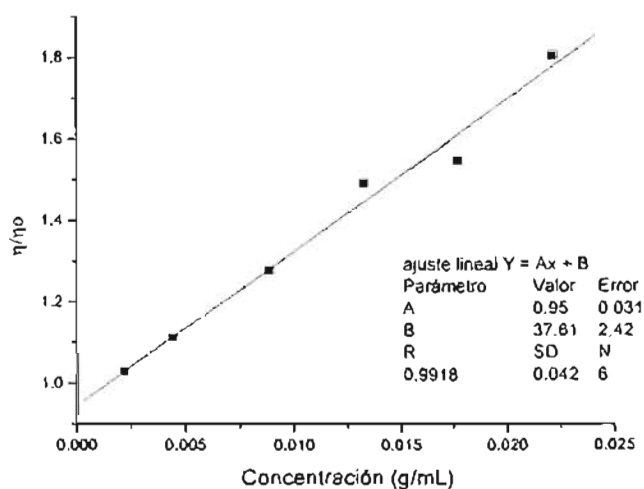


Figura 34. Reacción PAB02 . Concentración vs η/η_0

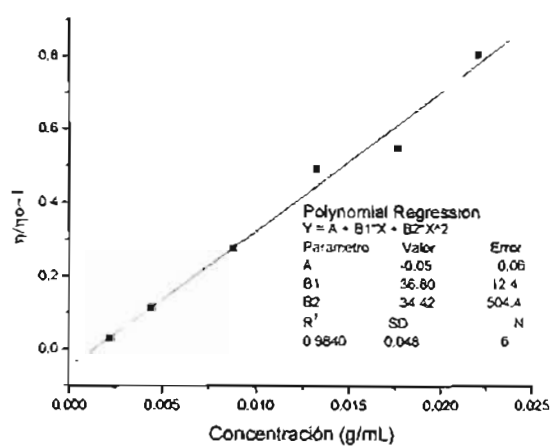
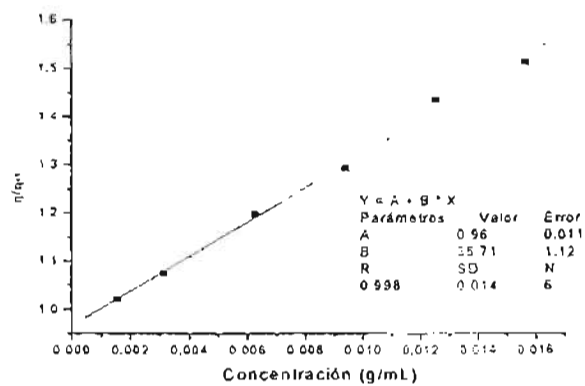


Figura 35. Reacción PAB02. Concentración (g/mL) vs $1 - \eta/\eta_0$



A3.2 TABLA 20. Reactor de 2000mL. Reacción PAB04.

Solución	Tiempo	Concentración	t/to	1- t/to
% peso	(seg)	(g/mL)		
10	66.493	0.0015	1.02	0.020
20	70.087	0.003	1.08	0.08
40	78.028	0.006	1.20	0.20
60	84.216	0.009	1.29	0.29
80	93.494	0.012	1.43	0.43
100	98.595	0.016	1.51	0.51

Figura 36. Reacción PAB 04. Concentración (g/mL) vs η/η_0

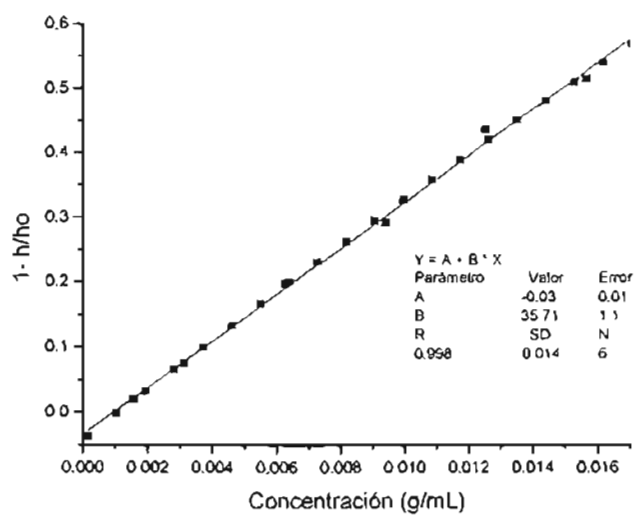
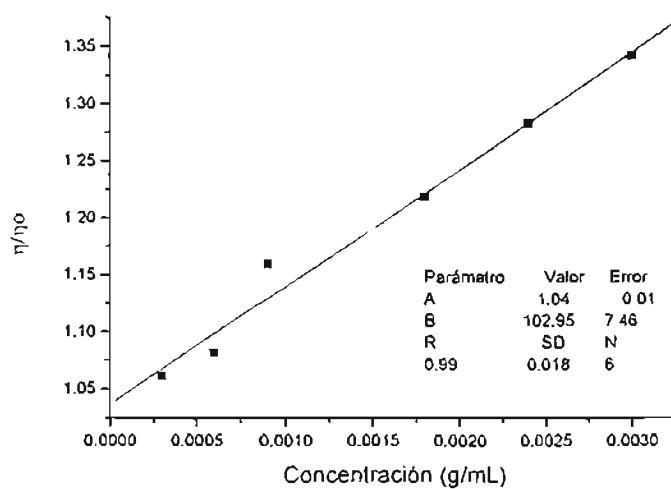


Figura 37. Reacción PAB04. Concentración (g/mL) vs $1 - \eta/\eta_0$.



A3.3 TABLA 21. Reactor de 100mL. Reacción PAB17.

Solución	Tiempo	Concentraciones	t/to	1-t/to
% peso	(seg)	(g/mL)		
10	63.278	0.0003	1.06	0.06
20	64.594	0.0006	1.08	0.08
40	69.225	0.0009	1.16	0.16
60	72.750	0.0018	1.22	0.22
70	76.585	0.0024	1.28	0.28
80	80.143	0.0030	1.34	0.34

Figura 38. Reacción PAB17. Concentración (g/mL) vs η/η_0 .

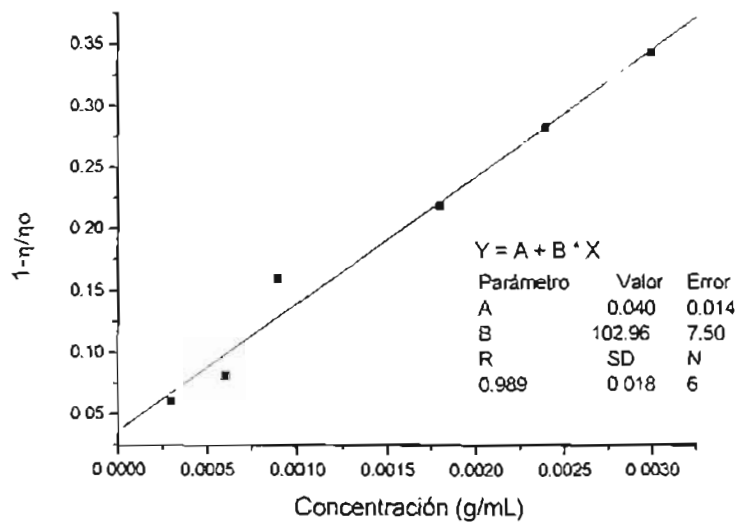


Figura 39. Reacción PAB17. Concentración (g/mL) vs $1 - \eta/\eta_0$.



APÉNDICE 4. DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULA

A4.1 REACCIONES NF10-NFS

TABLA 22. Reacción PAB27 NF10/NFS. Concentración 0.5g/L.

Tamaño de partícula(nm)	% Volumen
82.21	0
92.33	1.21
103.7	7.08
116.4	17.22
130.8	24.24
146.9	23.32
164.9	16.43
185.2	8.04
208	2.24
233.6	0.20
262.3	0

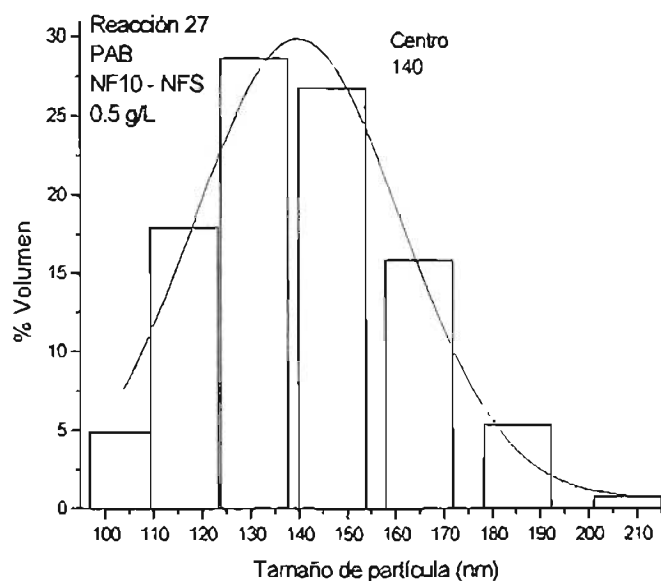


Figura 40. Reacción PAB27. NF10-NFS (0.5g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 140 ± 0.1 nm.

TABLA 23. Reacción PAB27 NF10/NFS .Concentración 0.01g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
116.4	0
130.8	5.27
146.9	20.2
164.9	32.44
185.2	27.57
208	12.29
233.6	2.22
262.3	0

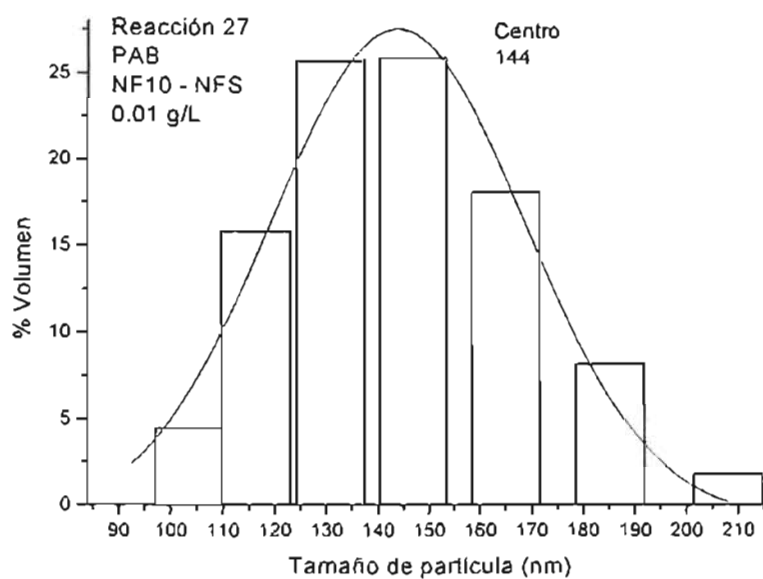
Figura 41. Reacción PAB27.NF10-NFS (0.01g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 144 ± 0.1 nm.



TABLA 24. Reacción PAB27 NF10/NFS .Concentración 0.1g/L

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
82.21	0
92.33	0.85
103.7	6.43
116.4	17.40
130.8	25.43
146.9	24.38
164.9	16.54
185.2	7.38
208	1.60
233.6	0

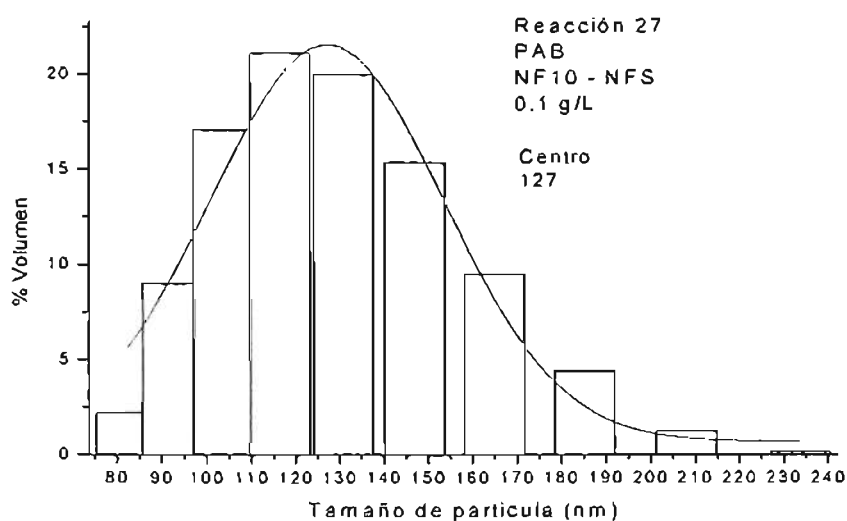


Figura 42. Reacción PAB27.NF10-NFS (0.1g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 127 ± 0.1 nm.



TABLA 25. Reacción PAB28.NF10/NFS. Concentración 0.5g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
65.19	0
73.21	0.74
82.21	3.71
92.33	8.88
103.7	14.14
116.4	17.32
130.8	17.60
146.9	15.32
164.9	11.44
185.2	7.04
208	3.11
233.6	0.69
262.3	0

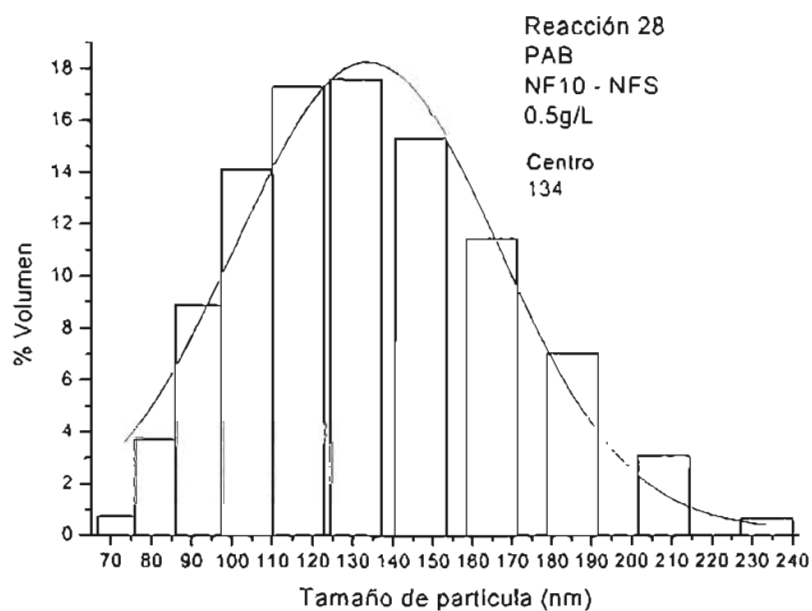
Figura 43. Reacción PAB28.NF10-NFS (0.5g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 134 ± 0.1 nm.



TABLA 26. Reacción PAB28.NF10/NFS. Concentración 0.01g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
73.21	0
82.21	0.57
92.33	4.83
103.7	13.50
116.4	19.83
130.8	18.72
146.9	12.31
164.9	5.26
185.2	1.08
208	0

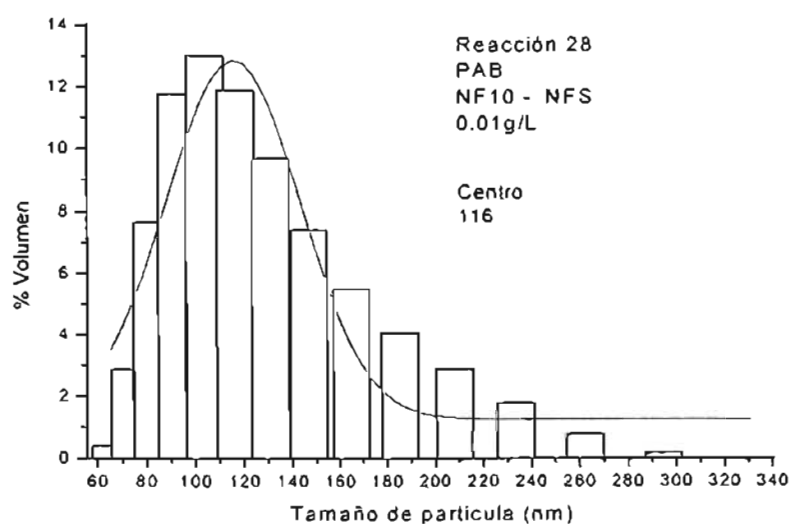
Figura 44. Reacción PAB28.NF10-NFS (0.01g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 116 ± 0.1 nm.



TABLA 27. Reacción PAB28.NF10/NFS. Concentración 0.1g/L

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
82.21	0
92.33	0.73
103.7	9.03
116.4	25.53
130.8	32.79
146.9	22.59
164.9	8.17
185.2	1.14
208	0

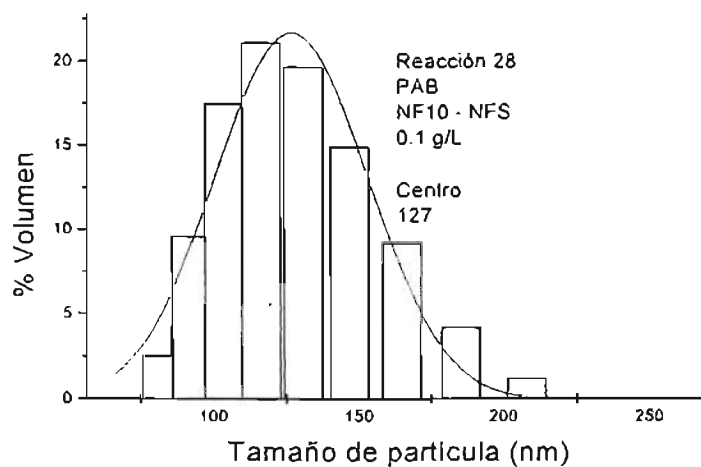
Figura 45. Reacción PAB28.NF10-NFS (0.1g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 127 ± 0.1 nm.



TABLA 28. Reacción PAB29. NF10/NFS. Concentración 0.5g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
40.98	0
46.02	1.04
51.68	5.03
58.04	11.16
65.19	15.86
73.21	16.96
82.21	14.94
92.33	11.31
103.7	7.46
116.4	4.27
130.8	2.02
146.9	0.72
164.9	0.15
185.2	0.01
208	0

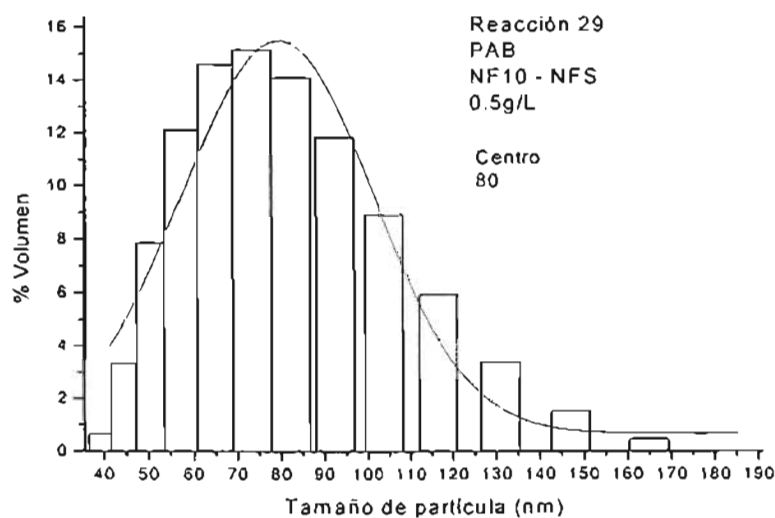
Figura 46. Reacción PAB29.NF10-NFS (0.5g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 80 ± 0.1 nm.

TABLA 29. Reacción PAB29. NF10/NFS. Concentración 0.01g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
40.98	0
46.02	1.63
51.68	6.49
58.04	11.87
65.19	14.23
73.21	13.34
82.21	10.71
92.33	7.79
103.7	5.32
116.4	3.51
130.8	2.28
146.9	1.46
164.9	0.90
185.2	0.50
208	0.22
233.6	0.06
262.3	0.006
294.6	0

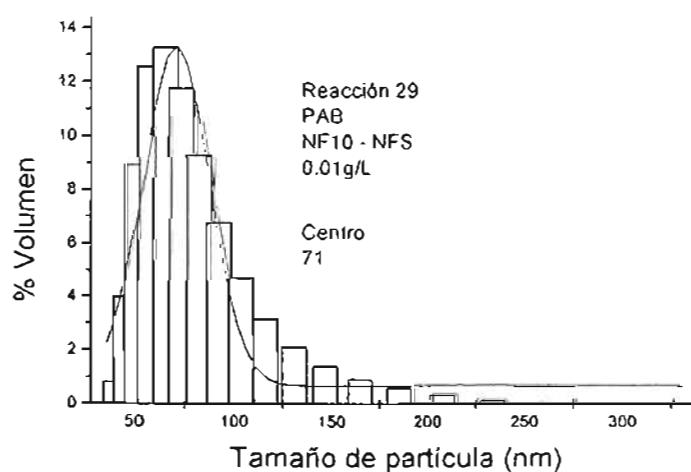
Figura 47. Reacción PAB29.NF10-NFS (0.01g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 71 ± 0.1 nm.



TABLA 30. Reacción PAB29. NF10/NFS. Concentración 0.1g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
36.49	0
40.98	0.58
46.02	3.97
51.68	10.41
58.04	15.54
65.19	16.26
73.21	13.6
82.21	9.74
92.33	6.24
103.7	3.73
116.4	2.21
130.8	1.44
146.9	1.11
164.9	1.04
185.2	1.09
208	1.18
233.6	1.19
262.3	1.05
294.6	0.77
330.9	0.45
371.6	0.18
417.3	0.04
468.6	0

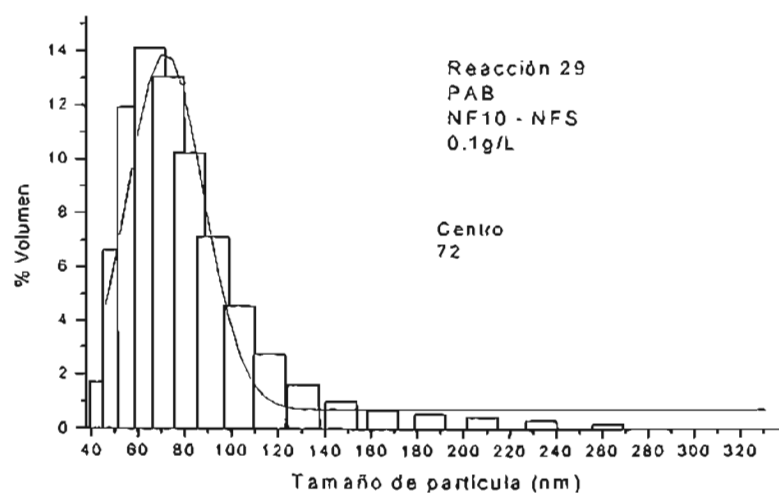
Figura 48. Reacción PAB29.NF10-NFS (0.1g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 72 ± 0.1 nm.



TABLA 31. Reacción PAB30.NF10/NFS. Concentración 0.5g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
46.02	0
51.68	1.17
58.04	5.84
65.19	13.34
73.21	19.35
82.21	20.68
92.33	17.58
103.7	12.14
116.4	6.64
130.8	2.61
146.9	0.58
164.9	0.04
185.2	0

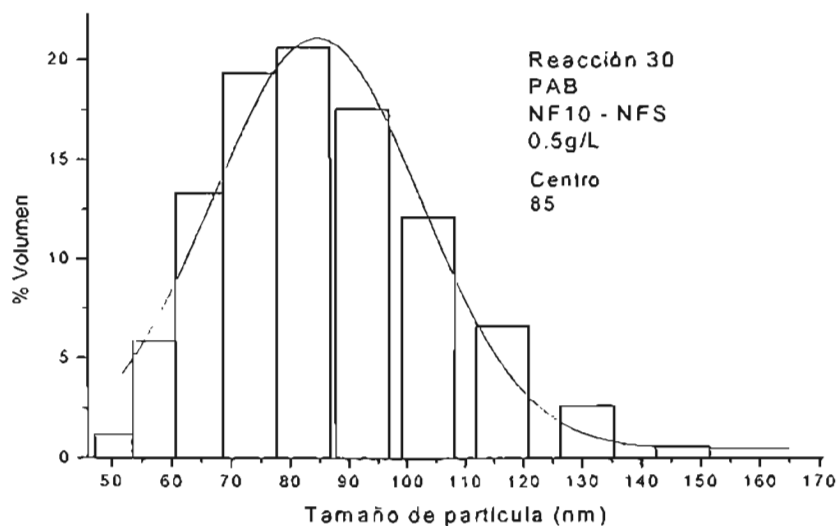
Figura 49. Reacción PAB30.NF10-NFS (0.5g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 85 ± 0.1 nm.



TABLA 32. Reacción PAB30.NF10/NFS. Concentración 0.01g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
40.98	0
46.02	2.33
51.68	9.29
58.04	16.38
65.19	17.61
73.21	13.35
82.21	7.54
92.33	3.13
103.7	1.00
116.4	0.70
130.8	1.35
146.9	2.23
164.9	2.93
185.2	3.32
208	3.29
233.6	2.68
262.3	1.63
294.6	0.65
330.9	0.12
371.6	0

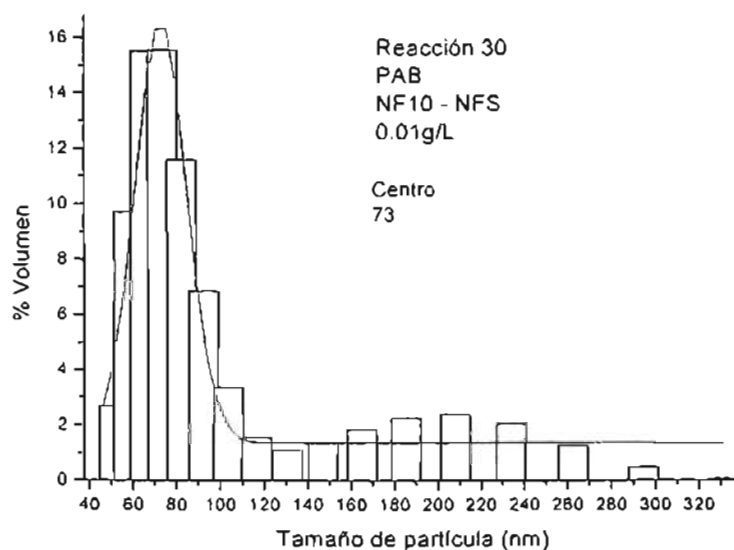
Figura 50. Reacción. PAB30. NF10/NFS (0.01g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño promedio de partícula 73 ± 0.1 nm.



Tabla 33. Reacción PAB30. NF10/NFS . Concentración 0.1g/L.

Tamaño de partícula(nm)	% Volumen
46.02	0
51.68	1.55
58.04	6.93
65.19	14.02
73.21	17.74
82.21	16.47
92.33	12.23
103.7	7.50
116.4	3.76
130.8	1.45
146.9	0.37
164.9	0.04
185.2	0

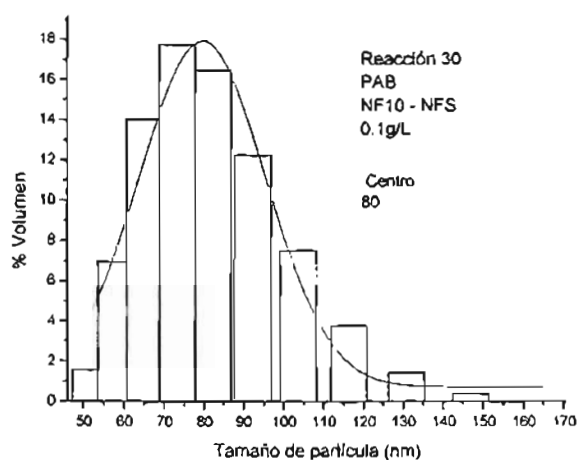


Figura 51. Reacción PAB30 NF10/NFS (0.1g/L).Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula 80 ± 0.1 nm.



Tabla 34. Reacción PAB31 NF10/NFS. Concentración 0.5g/L:

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen.
58.04	0
65.19	0.15
73.21	5.17
82.21	17.56
92.33	27.01
103.7	25.33
116.4	16.3
130.8	6.90
146.9	1.53
164.9	0.06
185.2	0

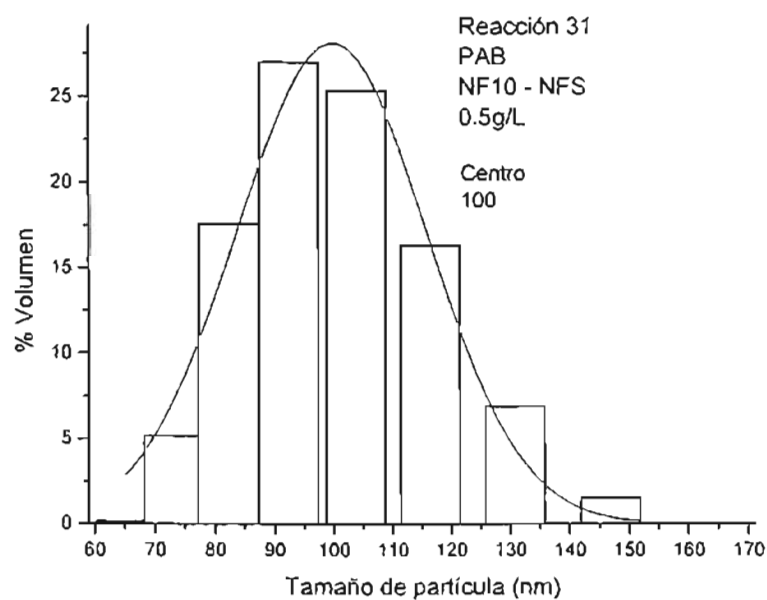


Figura 52. Reacción PAB31 NF10/NFA.(0.5g/L).Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 100 ± 0.1 nm.



Tabla 35. Reacción PAB31 NF10/NFS Concentración 0.01g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
58.04	0
65.19	1.78
73.21	7.89
82.21	15.61
92.33	18.83
103.7	15.91
116.4	9.89
130.8	4.31
146.9	1.11
164.9	0.11
185.2	0

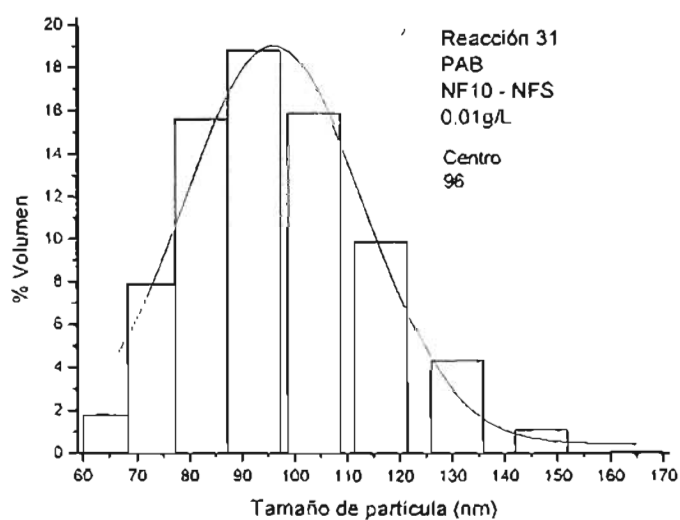


Figura 53. Reacción PAB31 NF10/NFS (0.01g/L).Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula 96 ± 0.1 nm.

Tabla 36. Reacción PAB31 NF10/NFS. Concentración 0.1g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
65.19	0
73.21	4.49
82.21	16.68
92.33	27.00
103.7	26.19
116.4	17.08
130.8	7.13
146.9	1.43
164.9	0.002
185.2	0

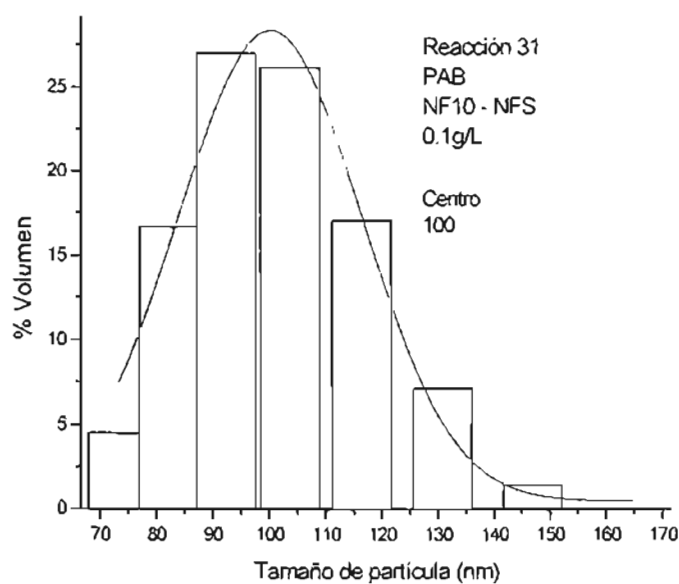
Figura 54. Reacción PAB31 NF10/NFS (0.1g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 100 ± 0.1 nm.



Tabla 37. Reacción PAB32 NF10/NFS Concentración 0.5g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
58.04	0
65.19	0.33
73.21	6.12
82.21	19.31
92.33	28.25
103.7	24.93
116.4	14.67
130.8	5.43
146.9	0.96
164.9	0

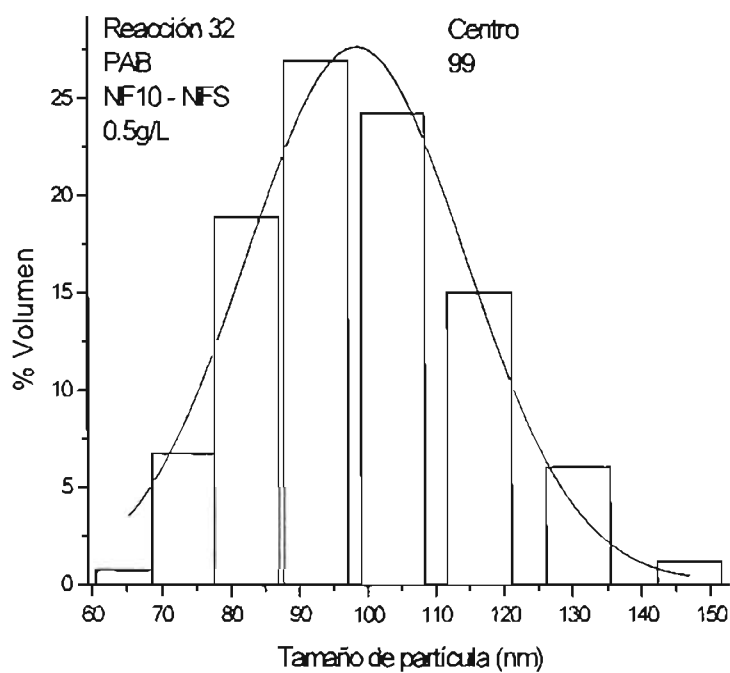


Figura 55. Reacción PAB32 NF10/NFS (0.5g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 99 ± 0.1 nm.



Tabla 38. Reacción PAB32 NF10/NFs Concentración 0.01g/L

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
58.04	0
65.19	1.57
73.21	6.96
82.21	14.16
92.33	18.28
103.7	17.27
116.4	12.63
130.8	7.041
146.9	2.70
164.9	0.51
185.2	0

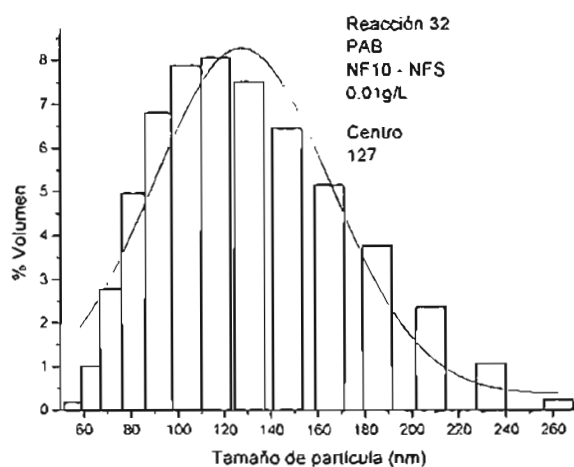


Figura 56. Reacción PAB32 NF10/NFS (0.01g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % volumen. Tamaño de partícula promedio 127 ± 0.1 nm.



Tabla 39. Reacción PBA32 NF10/NFS. Concentración 0.1g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
51.68	0
58.04	0.34
65.19	3.35
73.21	10.21
82.21	16.69
92.33	18.56
103.7	15.99
116.4	11.2
130.8	6.37
146.9	2.78
164.9	0.80
185.2	0.11
208	0

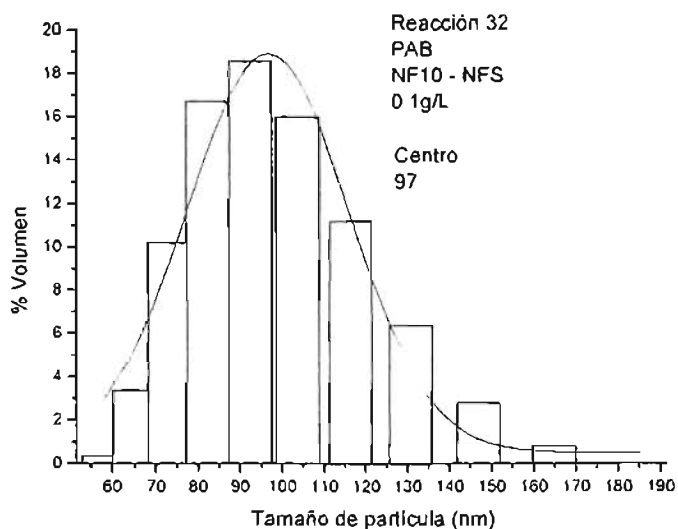


Figura 57. Reacción PAB32 NF10/NFS. (0.1g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 97 ± 0.1 nm



A4.2 REACCIONES NF12-NFS

Tabla 40. Reacción PAB17 NF12/NFS. Concentración 0.5g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen	Tamaño de partícula (nm)	% volumen
46.02	0	36.49	0
51.68	3.67	40.98	2.06
58.04	12.61	46.02	10.92
65.19	17.62	51.68	19.91
73.21	13.6	58.04	15.86
82.21	7.92	65.19	5.35
92.33	6.83	73.21	0.54
103.7	9.22	82.21	0.42
116.4	10.95	92.33	3.23
130.8	9.56	103.7	8.90
146.9	5.70	116.4	12.99
164.9	2.01	130.8	11.64
185.2	0.30	146.9	6.37
208	0	164.9	1.72
		185.2	0.09
		208	0

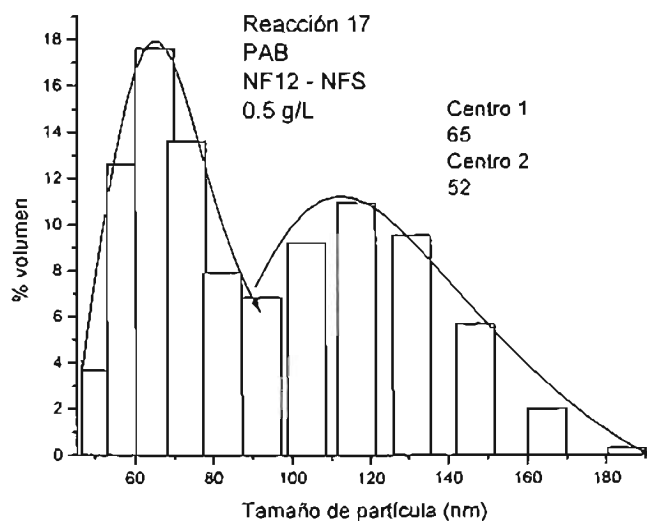


Figura 58. Reacción PAB17 NF12/NFS (0.5g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 82 ± 0.1 nm.



Tabla 41. Reacción PAB18 NF12/NFS. Concentración 0.5g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
40.98	0
46.02	1.65
51.68	6.94
58.04	13.27
65.19	16.19
73.21	15.12
82.21	12.14
92.33	9.1
103.7	6.78
116.4	5.21
130.8	4.13
146.9	3.29
164.9	2.55
185.2	1.85
208	1.16
233.6	0.52
262.3	0.11
294.6	0

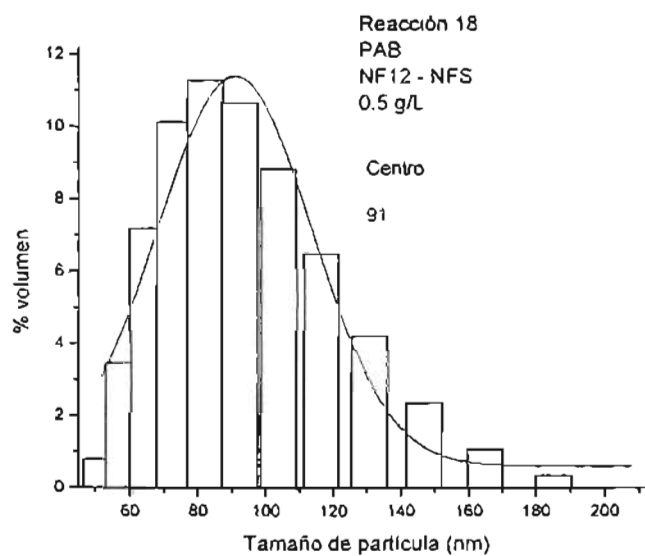


Figura 59. Reacción PAB18 NF12/NFS. (0.5g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % volumen. Tamaño de partícula promedio 91 ± 0.1 nm.



Tabla 42. Reacción PAB19 NF12/NFS. Concentración 0.5g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
73.21	0
82.21	10.94
92.33	33.04
103.7	36.16
116.4	16.96
130.8	2.90
146.9	0

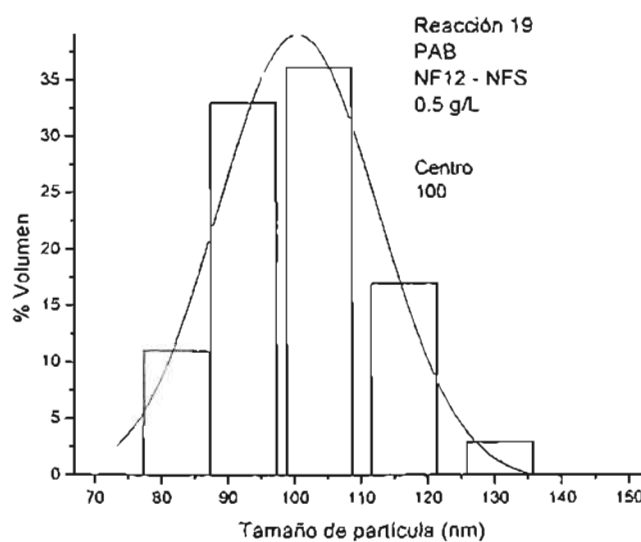


Figura 60. Reacción PAB19 NF12/NFS: (0.5g/L).Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 100 ± 0.1 nm.



Tabla 43. Reacción PAB09 NF12/NFS. Concentración 0.5g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
36.49	0
40.98	0.52
46.02	4.92
51.68	14.02
58.04	20.67
65.19	20.01
73.21	14.55
82.21	8.31
92.33	3.66
103.7	1.12
116.4	0.18
130.8	0.08
146.9	0.32
164.9	0.67
185.2	0.96
208	1.10
233.6	0.99
262.3	0.64
294.6	0.27
330.9	0.05
371.6	0

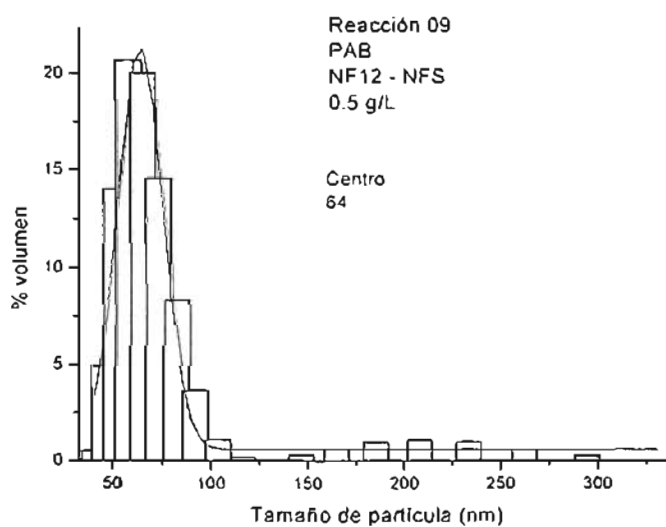


Figura 61. Reacción PAB09 NF12/NFS (0.5g/L): Tamaño de partícula (nm). Vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 64 ± 0.1 nm



Tabla 44. Reacción PAB10 NF12/NFS Concentración 0.5g/L:

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
40.98	0
46.02	0.57
51.68	4.39
58.04	11.72
65.19	16.82
73.21	16.2
82.21	12.03
92.33	7.36
103.7	3.90
116.4	1.98
130.8	1.26
146.9	1.2
164.9	1.41
185.2	1.66
208	1.78
233.6	1.60
262.3	1.11
294.6	0.51
330.9	0.11
371.6	0.0008
417.3	0

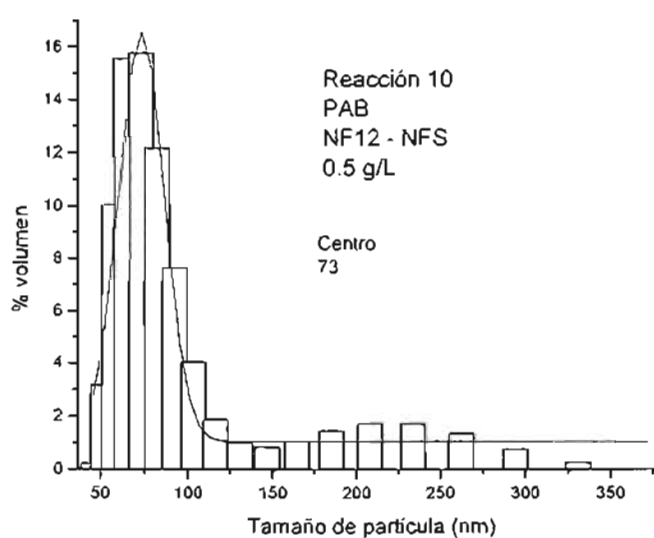


Figura 62. Reacción PAB10 NF12/NFS. (0.5g/L). Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 73 ± 0.1 nm.



Tabla 45. Reacción PAB12 NF12/NFS: Concentración 0.5g/L.

Tamaño de partícula (nm)	% Volumen
82.21	0
92.33	1.42
103.7	5.75
116.4	10.72
130.8	13.02
146.9	12.14
164.9	9.36
185.2	6.10
208	3.20
233.6	1.16
262.3	0.20
294.6	0.13
330.9	0.78
371.6	2.25
417.3	4.34
468.6	6.29
526.3	7.25
591	6.83
663.8	5.24
745.4	2.89
837.1	0.87
940.1	0.077
1056	0

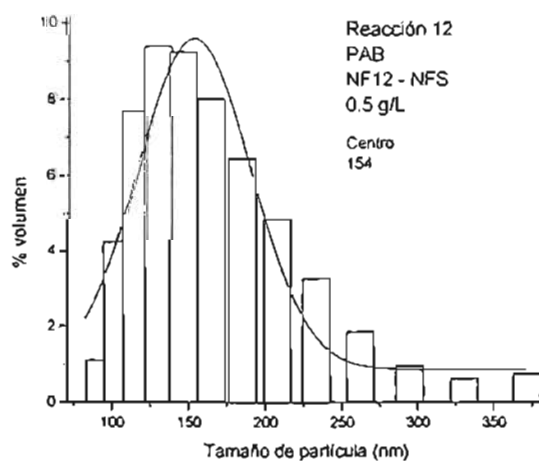


Figura 63. Reacción PAB12 NF12/NFS. (g/L).Tamaño de partícula (nm) vs % Volumen. Tamaño de partícula promedio 154 ± 0.1 nm.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARTÍCULOS.

1. ÁNGEL, D.F.; BALCAN, M.; DONESCU, D. "Phase equilibria in the systems used for vinyl acetate micro-emulsion polymerization." *Progress Colloid and Polymer Science*, 77, 127-130 (1988)
2. ANTONIETTI, M.; LOHMANN, S.; BREMSER, W. "Polymerization in microemulsion-size and surface control of ultrafine latex particles". *Progress Colloid and Polymer Science*, 89, 62-65 (1992)
3. AUGHEL., D.F. "Phase Equilibria in the systems used for Vinyl acetate microemulsion". *Polymerization. Progress in Colloid and Polymer Science*.
4. CRAVER, J.K.; TESS, R.E. "Applied Polymer Science". American Chemical Society, 1975.
5. ELIZALDE, F.; GRACIA, F.; COSTAS, M. "Effect of aggregates in bulk and surface properties. Surface tension, foam stability and heat capacities for 2-butoxyethanol+water". *The Journal of Physical Chemistry*, 92, 3565-3568 (1988)
6. GUO, J.S.; EL-AASSER, M.S.; VANDERHOFF, J.W. "Microemulsion Polymerization of styrene". *Journal of Polymer Science*, 27, 691-710 (1989)

7. HARKINS, William D. "A general theory of the mechanism of emulsion polymerization". The Journal of the American Chemical Society, 69, 1428-1444 (1947)

8. HINOJOSA, H.; LEMUS, M.G. GRACIA-FADRIQUE, J. "Isoterma de Langmuir. Contenido Termodinámico". XIX Congreso Nacional de Termodinámica 2004. XVII 1 p.p. 417-421.

9. HUGGINS, Maurice, L.. "The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. Dependence on concentration." Journal of American Chemical Society, 64, 2716-2718 (1942)

10. LAGISETTY, J.S.; DAS, P.K.; KUMAR, R.; GANDHI, K.S. "Breakage of viscous and non-newtonian drops in stirred dispersions." Chemical Engineering Science, 41, 1, 65-72 (1986)

11. NOVELO TORRES, Alma Miriam; GRACIA FADRIQUE, Jesús. "Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs". Educación Química (ref. a publicar). UNAM (Enero 2005)

12. SHINODA, Kozo. "The Correlation between the Dissolution State of Noionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant". Journal of Colloid and Interface Science, 24, 4 – 9. (1967)

13. SHINODA, Kozo. "Emulsions and Solubilization". Department of Applied Chemistry, Jokohama, Japan.

14. SMITH, Wendell V.; EWART, Roswell H. "Kinetics of emulsion polymerization". The Journal of Chemical Physics, 16, 6, 592-599 (1948)

15. TAUER, Klaus. "Emulsion Polymerization". Max-Planck-Institute of Colloids and Interfaces, Golm, Germany.
16. VADERHOFF, John W. "Mechanism of emulsion polymerization". Journal of polymer science. 161-196 (1985).
17. ZIMM, B.H.; STOCKMAYER, W.H. "Excluded volume in polymer chains". The Journal of Chemical Physics, 21, 10, 1716-1723 (1953)

CATÁLOGOS

1. Glicoéteres. Polioles. S.A.
2. Lankro Surfactants for the Emulsion Polymer Industry.
3. Surfactants for Emulsion Polymerization. Rhône-Poulenc.

ENCICLOPEDIAS Y MANUALES

1. BRANDRUP, J. "Polymer Handbook" 3ª edición. John Wiley and Sons. 1989.
2. IMPI. Enciclopedia del plástico. México, 2000.
3. KROSCWITZ, J. Encyclopedia of polymer science end engineering. Wiley Interscience. 1990.
4. MARK, Herman. Encyclopedia of polymer science and technology. 3ª edición. Wiley Interscience. 2003.

5. MARK, H.; BIKALES, N.; OVERBERGER, Ch.; MENGES, G.
Encyclopedia of polymer science and engineering. Wiley
Interscience.1985.
6. SALAMONE, Joseph. Polymeric materials encyclopedia. CRC Press.
1996
7. Ullman's Encyclopedia of industrial chemistry. Vol. 25. VCH. 1994
8. WHELAN, Tony. Polymer technology dictionary. Chapman and Hall. 1994
9. WILKS, Edward S. "Industrial polymer handbook. Products, process
applications." Vol.1. VCH. 2003.

LIBROS

1. ADAMSON, Arthur. "Physical Chemistry of Surfaces" 3ª edición. John
Wiley and Sons. 1982
2. ANGULO, José Luis. "Caracterización fisicoquímica de
polímeros".Limusa. 1994.
3. BILLMEYER, Fred W. " Textbook of polymer chemistry". 2ª edición.
Interscience Publishers Inc. 1957.
4. CLARK, D.T.; FEAST, W.J. "Polymer surfaces". John Wiley and Sons.
1978.

5. ELISSEVA, V.I.; IVANCHEV, S.S.; KUCHANOV, S.I.; LEBEDEV, A.V. "Emulsion polymerization and its applications in industry". Consultants Bureau. 1981.
6. FLORY, P.J. "Principles of Polymer Chemistry" Cornell Press. 1953.
7. GARBASSI, Fabio; MORRA, Marco; OCCHIELLO, Ernesto. "Polymer surfaces. From physics to technology". John Wiley and Sons. 2000.
8. GILBERT, Robert G. "Emulsion polymerisation". Academic Press. 1995.
9. LABANA, Santokh S. "Chemistry and properties of crosslinked polymers". Academic Press Inc. 1977.
10. LOVELL, Peter; EL-AASSER, Mohamed. "Emulsion Polymerization and emulsion polymers". John Wiley and Sons. 1997.
11. MATIJEVIC, Egon. "Surface and Colloid Science": Vol. 15. Plenum Press New York and London. 1994.
12. MITTAL, K.L. "Physicochemical aspects of polymer surfaces". Vol. 2 Plenum Press. 1983.
13. NYLÉN, P.; SUNDERLAND, E. "Modern Surface Coatings". Wiley-Interscience, 1965.
14. ODIAN, G. "Principles of polymerization". 3ª edición. Wiley Interscience. 1991.
15. PIIRMA, Irja. "Emulsion polymerization". Academic Press. 1982.

16. SAWADA, Hideo. "Thermodynamics of polymerization". Marcel Dekker. 1976.
17. SEYMOUR, Raymond B.; CARRAHER, Charles E. "Polymer Chemistry. An introduction". Marcel Dekker Inc. 1981.

PUBLICACIONES

1. AINSCOW, R.V. Nonyl Phenol-Ethylene Oxide Condensates as Nonionic Surface Active Agents, Lankro Chemical LTd., Manufacturing Chemist and Aerosol News, February, 1965.
2. PRANE, Joseph. "Introduction to Polymers and Resins". Federation series on coatings technology. 1986.

TESIS

1. BARRAGAN VELÁZQUEZ, Alejandro M.; VALE ESPEJEL, Dora E. "Nonilfenol etoxilado, propiedades superficiales y de bulto". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1988.
2. ROMERO GONZÁLEZ, María Elena. "Diagrama de equilibrio del sistema binario agua-alcohol láurico-NF10". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1995.

3. TORREBLANCA CRUZ, Oscar. "Polimerización en emulsión y termodinámica de tensoactivos en solución: agua – acetato de vinilo – emulsificante(s) ". Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM (2003).
4. ZALDO GARCÍA, Fernando Guillermo. "Modelamiento y simulación de procesos de terpolimerización en emulsión". Tesis de Maestría. 1991.