



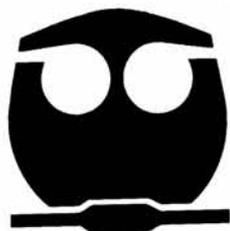
**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**”INFLUENCIA DEL INICIADOR
EN EL EMULSIFICANTE DURANTE
LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN
SISTEMA AGUA - NF10-NFS- PERSULFATO
DE AMONIO-ACRILATO DE BUTILO”**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

**P R E S E N T A
CECILIA XIMENA VILLEGAS PAÑEDA**



MÉXICO D.F.

2007



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:	PROF. JESÚS GRACIA FADRIQUE
VOCAL:	PROF. RAFAEL HERRERA NÁJERA
SECRETARIO:	PROF. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS
1ER. SUPLENTE:	PROF. MINERVA ESTELA TÉLLEZ ORTIZ
2DO. SUPLENTE:	PROF. EDUARDO VIVALDO LIMA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Superficies
Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Química
Ciudad Universitaria

Asesor Del Tema

DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

Sustentante

Cecilia Ximena Villegas Pañeda

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, la “máxima casa de estudios” de este país, en especial a la Facultad de Química por formarme como ingeniera química y por darme una visión diferente del mundo.

A los miembros del H. Jurado, en especial a: Dr. Jesús Gracia Fadrique, Dr. Rafael Herrera Nájera y Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos por el tiempo que dedicaron para leer y corregir cada capítulo, por su apoyo para concluir las revisiones en un periodo de tiempo menor al establecido y por las valiosas aportaciones hechas a este trabajo.

Al Dr. Jesús por el proyecto de tesis, por permitirme trabajar en su laboratorio durante 3 años, por darme la confianza, por todo lo que me ha enseñado, por los consejos que me ha dado, por incluirme en nuevos proyectos (L.U.F., subprograma 127), por apoyarme a terminar mi tesis y a entrar a la maestría, por el congreso, por ser mi maestro, pero sobretodo por ser mi amigo.

A Liliana Salgado, Verónica Solís y Oscar Torreblanca por iniciar el proyecto, los conocimientos aportados fueron de gran ayuda para que pudiera seguir en la investigación. A Alejandro Valdés por la aportación hecha a este trabajo como resultado de sus prácticas de servicio social.

A la Asociación de Químicos e Ingenieros Químicos generaciones 40, 41 y 42 por el apoyo económico otorgado a lo largo de mis estudios de licenciatura.

A la Coordinación de Superación Académica (C.S.A.) por aceptarme en el subprograma 127 (Formación Básica en la Investigación) y por el apoyo económico que me fue otorgado durante la realización de este proyecto.

A la Sociedad Polimérica de México (S.P.M.) por aceptar este proyecto de tesis para ser presentado en el XIX Congreso Nacional de Polímeros (2006).

A cada uno de los profesores que durante mi estancia en la facultad y a lo largo de mis estudios de enseñanza elemental y media superior, han compartido conmigo sus conocimientos, experiencia y amistad.

ÍNDICE

OBJETIVO	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I. POLÍMEROS	
1.1 Fuerzas intermoleculares de atracción	5
1.2 Clasificación de polímeros	6
1.2.1 Por su origen	6
1.2.2 Por su comportamiento térmico	6
1.2.3 Por su arquitectura básica	7
1.2.4 Por su tacticidad	8
1.2.5 Por los monómeros que los constituyen	9
1.3 Tipos de polimerización	10
1.3.1 Polimerización por adición	10
1.3.2 Polimerización por condensación	10
1.3.3 Polimerización por etapas (o pasos)	10
1.3.4 Polimerización por crecimiento de cadena	11
1.4 Procesos de polimerización	13
1.4.1 Polimerización en masa	13
1.4.2 Polimerización en solución	13
1.4.3 Polimerización en suspensión	14
1.4.4 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	14
1.4.4.1 Etapas de la polimerización en emulsión	17
1.4.4.2 Componentes de la polimerización en emulsión	18
1.4.4.3 Procesos de producción para la polimerización en emulsión	21
1.4.4.4 Equipo para polimerización en emulsión	22

1.5 Caracterización de polímeros	26
1.5.1 Momentos de distribución de pesos moleculares	26
1.5.1.1 Cromatografía de permeación en gel de alta resolución (GPC)	28
1.5.2 Viscosimetría capilar	30
1.5.3 Distribución de tamaños de partícula	34
1.5.4 Determinación de la tensión superficial por el método de presión máxima de burbuja	35
1.6 Referencias	37

CAPÍTULO II. TENSOACTIVOS

2.1 Generalidades	39
2.2 Clasificación de tensoactivos	41
2.2.1 Iónicos	41
2.2.1.1 Tensoactivos aniónicos	42
2.2.1.2 Tensoactivos catiónicos	42
2.2.1.3 Tensoactivos anfóteros o anfotéricos	42
2.2.2 Tensoactivos no iónicos	43
2.2.2.1 Nonil fenol etoxilados	45
2.3 Balance hidrofílico-lipofílico	47
2.3.1 Clasificación hidrofílica - lipofílica de los sistemas	50
2.4 Número de agregación	51
2.5 Referencias	53

CAPÍTULO III. INICIADORES

3.1 Parámetros de activación	54
3.2 Vida media del iniciador	55
3.3 Clasificación de los iniciadores	56
3.3.1 Iniciadores solubles en aceite	56
3.3.2 Iniciadores redox	56
3.3.3 Iniciadores solubles en agua	57
3.3.3.1 Peróxidos	57
3.4 Formación de los radicales libres	59
3.5 Los radicales libres en la polimerización en emulsión	60
3.6 Referencias	62

CAPÍTULO IV. DIAGRAMAS DE FASES

4.1 Equilibrio entre fases	63
4.2 Regla de las fases de Gibbs	64
4.3 Diagramas de fases	65
4.3.1 Diagramas de fases para sistemas de dos componentes	65
4.3.1.1 Equilibrio líquido-líquido	66
4.3.1.2 Equilibrio sólido-líquido	66
4.4 Diagramas de fases líquido-líquido	67
4.4.1 Diagramas de fases de tensoactivos etoxilados	69
4.4.1.1 Regiones isotrópicas	69
4.4.1.2 Regiones anisotrópicas	70
4.4.1.3 Regiones sólidas	73
4.5 Punto de enturbiamiento	74
4.6 Referencias	78

CAPÍTULO V. TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

5.1 Tensión superficial	80
5.2 Presión superficial	81
5.3 Parámetros termodinámicos superficiales	81
5.3.1 Ecuación de Gibbs-Duhem	81
5.3.2 Ecuación de adsorción de Gibbs	83
5.3.3 Región de saturación y Concentración Micelar Crítica	85
5.4 Ecuaciones de estado de superficies	88
5.4.1 Isoterma de Langmuir	88
5.4.2 Ecuación de estado de Langmuir	89
5.4.3 Isoterma de BET	91
5.4.4 Ecuación de estado para superficies (multicapa) Langmuir-BET	91
5.4.5 Ecuación de Young-Laplace	93
5.5 Referencias	96

CAPITULO VI DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1 Etapas experimentales	97
6.2 Reactivos	98
6.2.1 Monómero. Acrilato de butilo	99
6.2.2 Tensoactivos	101
6.2.2.1 No iónico etoxilado NF-10	101
6.2.2.2 Nonil Fenol Sulfatado NFS	101
6.2.3 Iniciador. Persulfato de amonio	101
6.2.4 Inhibidor. Hidroquinona	102

6.3 Técnicas experimentales	103
6.3.1 Elaboración de los diagramas de equilibrio de fases	
Agua-NF10-NFS y Agua-NF10-NFS-Persulfato de amonio	103
6.3.2 Reacciones de polimerización en emulsión	105
6.3.3 Caracterización del látex	109
6.3.3.1 Determinación de los sólidos totales	
y de la conversión	109
6.3.3.2 Determinación de tamaño de partícula	110
6.3.3.3 Determinación de la tensión superficial	112

CAPÍTULO VII RESULTADOS

7.1 Diagramas de equilibrio de fases	114
7.1.1 Diagramas de equilibrio de fases Agua-NF10	114
7.1.2 Diagramas de equilibrio de fases Agua-NF10-NFS	115
7.1.3 Diagramas de equilibrio de fases	
Agua-NF10-NFS-Persulfato de Amonio	116
7.1.4 Comparación	117
7.1.5 Análisis de resultados	118
7.2 Caracterización del látex	119
7.2.1 Determinación de los sólidos totales y de la conversión	119
7.2.1.1 Análisis de resultados	137
7.2.2 Determinación de la tensión superficial	138
7.2.2.1 Cálculo de la concentración máxima de superficie	140

CAPÍTULO VIII CONCLUSIONES 143

CAPÍTULO IX APÉNDICE

9.1 Determinación del tamaño de partícula	145
---	-----

OBJETIVO

Estudiar el efecto del iniciador sobre el emulsificante en reacciones de polimerización en emulsión, para el sistema Agua-NF10-NFS-Persulfato de Amonio - Acrilato de Butilo

INTRODUCCIÓN

La polimerización en emulsión comprende una fase continua formada por el disolvente que es generalmente agua, un emulsificante e iniciador y una fase dispersa formada por un monómero o monómeros. El monómero se emulsifica en agua u otro líquido dispersante, gracias a la participación de un aditivo emulsificante. El emulsificante se disuelve en agua, disminuye la tensión superficial y forma agregados micelares. Una vez formados los agregados, el iniciador se descompone a una temperatura característica y genera radicales libres. En ese momento se inicia la adición del monómero. Cuando las micelas han sido nucleadas por el monómero, se les llama partículas y constituyen una nueva fase dentro del sistema, cada micela puede considerarse como un sistema de polimerización en un microreactor. El producto obtenido es una emulsión acuosa del polímero, llamada látex.

Los iniciadores son sustancias que bajo condiciones específicas producen radicales libres. 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). La polaridad del disolvente afecta la velocidad de descomposición del peróxido; la mayoría de los peróxidos se descomponen más rápido en compuestos polares.

La polimerización en emulsión tiene la ventaja de emplear agua en lugar de otros disolventes, lo que permite un fácil control de la temperatura, al conectar el reactor a un baño de calentamiento y a un sistema de condensación. Otra ventaja de la polimerización en emulsión es el alto peso molecular del producto y la aplicación directa del látex para diversos usos: pinturas base agua y recubrimientos, industria del papel, adhesivos, industria textil, entre otros.

La información termodinámica que proporcionan los diagramas de equilibrio de fases para sistemas agua-tensoactivo, juega un papel fundamental en el proceso de la polimerización en emulsión, debido a que permite establecer las condiciones óptimas de composición y temperatura donde están definidos los límites de solubilidad e insolubilidad del sistema.

Debido a que los emulsificantes 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, para el proceso de polimerización en emulsión es conveniente colocar al reactor en la zona de una fase, debido a que es en este punto (debajo de la curva de puntos de enturbiamiento) donde el tensoactivo forma micelas en la fase acuosa. Así mismo, en las vecindades del Punto Crítico de Solubilidad Inferior, se garantiza un mayor número de agregados micelares o número de agregación.

Como antecedente de este trabajo, Oscar Torreblanca¹ empleó el sistema agua-acetato de vinilo, tensoactivos no iónicos etoxilados, para demostrar que para el proceso de polimerización, la estabilidad de la emulsión, depende de la temperatura y composición del emulsificante o emulsificantes y que para el sistema agua-NF12, el Punto Crítico de Solubilidad Inferior, se desplaza hacia menores temperaturas, generando inestabilidad en la emulsión. Continuando con el trabajo iniciado por Oscar Torreblanca., Liliana Salgado y Verónica Solís, cambiaron el monómero por otro menos soluble en agua, que favorece la reacción dentro de las micelas y evita el agotamiento del monómero en la fase acuosa. Otra de sus metas fue emplear una mezcla de emulsificantes para alcanzar una mayor temperatura de operación en el reactor y así obtener emulsiones estables.

¹. TORREBLANCA-CRUZ, O.

En este trabajo se estudia el efecto del iniciador sobre la solubilidad del emulsificante en reacciones de polimerización en emulsión, para el sistema Agua-NF10-NFS-Persulfato de Amonio-Acrilato de butilo. Se elaboraron diagramas de equilibrio de fases para el sistema antes mencionado y, a partir de la determinación del punto de enturbiamiento, se establecieron las condiciones óptimas de temperatura y composición para llevar a cabo la reacción. Se hicieron reacciones de polimerización con las condiciones definidas, una vez obtenida la emulsión (látex), se caracterizó mediante la determinación del porcentaje de sólidos y porcentaje de conversión, logrando un aumento del porcentaje de sólidos a más del doble obtenido anteriormente y obteniendo un polímero de mayor peso molecular; se determinó el tamaño de partícula mediante dispersión de la luz y por último se midió la tensión superficial con la finalidad de calcular la concentración máxima de superficie del emulsificante sobre la partícula de monómero.

CAPÍTULO I

POLÍMEROS

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros, que forman enormes cadenas de las formas más diversas. Pueden ser lineales, formados por una única cadena de monómeros, o bien esta cadena puede presentar ramificaciones de mayor o menor tamaño. También se pueden formar entrecruzamientos provocados por el enlace entre átomos de distintas cadenas. La naturaleza química de los monómeros, su peso molecular y otras propiedades físicas, así como la estructura que presentan determinan diferentes características para cada polímero. Lo que distingue a los polímeros de los materiales que no están constituidos por unidades repetitivas, son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen.

1.1 FUERZAS INTERMOLECULARES DE ATRACCIÓN

Son fuerzas físicas que están presentes en las moléculas de muy baja polaridad, generalmente hidrocarburos. Estas fuerzas provienen de dipolos transitorios: como resultado de los movimientos de electrones, en cierto instante una porción de la molécula se vuelve ligeramente negativa, mientras que en otra región aparece una carga positiva equivalente. Así se forman dipolos no permanentes. Estos dipolos producen atracciones electrostáticas muy débiles en las moléculas de tamaño normal, pero en los polímeros, formados por miles de estas pequeñas moléculas, las fuerzas de atracción se multiplican y llegan a ser enormes, como en el caso del poli(etileno). Existen fuerzas de atracción debidas a dipolos permanentes, como en el caso de los poli(ésteres). Estas atracciones son mucho más potentes y a ellas se debe la gran resistencia tensil de las fibras de los poli(ésteres). Los enlaces de hidrógeno son interacciones tan fuertes, que una fibra obtenida con estas poli(amidas) tiene resistencia tensil mayor que la de una fibra de acero de igual masa. Como en las poli(amidas) (nylon).

1.2 CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS

1.2.1 Por su origen:

- a. Polímeros naturales: provenientes directamente del reino vegetal o animal. Ejemplo: celulosa, almidón, proteínas, caucho natural, ácidos nucleicos, etc.
- b. Polímeros artificiales: son el resultado de modificaciones mediante procesos químicos de ciertos polímeros naturales. Ejemplo: nitrocelulosa, etonita, etc.
- c. Polímeros sintéticos: son los que se obtienen por procesos de polimerización controlados por el hombre a partir de materias primas de bajo peso molecular. Ejemplo: nylon, poli(etileno), poli(cloruro de vinilo), etc.

1.2.2 Por su comportamiento térmico:

Para clasificar polímeros una de las formas más sencillas consiste en calentarlos por encima de cierta temperatura. Si el material funde y fluye o por el contrario se descompone se diferencian dos tipos de polímeros:

- a) Termoplásticos: A temperatura ambiente son materiales rígidos, pero al elevar la temperatura se vuelven blandos y moldeables. Sus propiedades no cambian si se funden y se moldean varias veces. Entre sus cadenas presentan fuerzas de Van der Waals que, al aumentar la temperatura, se debilitan, y por ello estos plásticos se reblandecen.
- b) Termorrígidos o termoestables: Son aquellos que solamente son blandos al calentarlos por primera vez. Después de enfriados no pueden recuperarse para transformaciones posteriores.

1.2.3 Por su arquitectura básica:

- a. Polímeros lineales: forman estructuras más sencillas; las unidades monoméricas están unidas en forma lineal por enlaces covalentes y forman cadenas sin ramificaciones que generalmente son muy largas.



- b. Polímeros ramificados: Las unidades repetitivas están unidas en cadenas que contienen puntos de ramificación, en donde, las cadenas que forman las ramificaciones pueden crecer; estas cadenas pueden ser largas o cortas.



- c. 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.



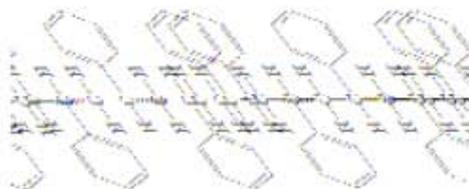
1.2.4 Por su tacticidad:

En polímeros se refiere al arreglo estereoquímico en centros quirales de la macromolécula. Una macromolécula con tacticidad es aquella en la cual la configuración de las unidades repetitivas es constante o igual.

a) Polímero Isotáctico: Está constituido por moléculas cuya principal característica es que los sustituyentes de la cadena principal están enlazados a un carbono quiral en la misma posición. Esta característica favorece la organización de las cadenas en hélices que es la condición principal para formar cristales.



b) Polímero sindiotáctico: Posee un orden constante en los sustituyentes, sin embargo, estos se encuentran enlazados de forma alternante en el carbono quiral de la cadena principal del polímero.



c) Polímeros atácticos: Los sustituyentes se encuentran distribuidos de manera aleatoria a lo largo de la cadena de la macromolécula. Los polímeros formados por reacciones de radicales libres generan normalmente productos atácticos, son amorfos debido a que la formación de un cristal requiere orden.



1.2.5 Por los monómeros que los constituyen:

a) Homopolímero: Todos los monómeros que los constituyen son iguales

b) Copolímero: Está formado por 2 o más unidades monoméricas repetitivas en la cadena. Existen diferentes tipos de copolímeros:

Alternante: Consisten en unidades de “A” combinadas con unidades de “B”



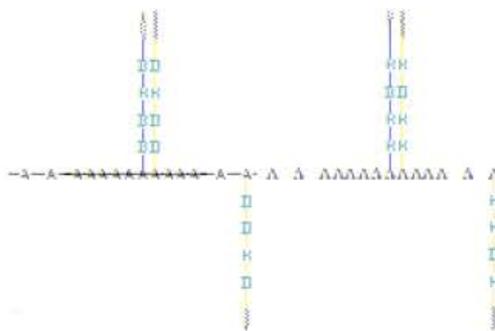
Al azar: Las unidades se combinan sin orden alguno



En bloque: Son cadenas de un monómero “A” unidas a cadenas de un monómero “B” en cantidades equimolares



De injerto: Son cadenas de un homopolímero donde una segunda cadena de polímero ha sido unida como una ramificación de la cadena principal



1.3 TIPOS DE POLIMERIZACIÓN

Se denomina polimerización al proceso por el cual los monómeros (moléculas sencillas de bajo peso molecular), se unen entre sí para formar cadenas de peso molecular elevado llamadas polímeros.

1.3.1 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.

1.3.2 Polimerización por condensación

La polimerización es por condensación si la molécula de monómero pierde átomos cuando pasa a formar parte del polímero. Por lo general se pierde una molécula pequeña, como agua o HCL gaseoso. La polimerización por condensación genera subproductos, la polimerización por adición no.

1.3.3 Polimerización por etapas (o pasos)

En la polimerización por crecimiento en etapas es posible que un oligómero reaccione con otros, por ejemplo un dímero con un trímero, un tetrámero con un dímero, etc., de forma que la cadena se incrementa en más de un monómero.

Las cadenas en crecimiento pueden reaccionar entre sí para formar cadenas aún más largas. Esto es aplicable a cadenas de todos los tamaños.

1.3.4 Polimerización por crecimiento de cadena

En la polimerización por crecimiento de cadena los monómeros pasan a formar parte de la cadena de uno en uno. Primero se forman dímeros, después trímeros, a continuación tetrameros, etc. La cadena se incrementa de uno en uno, monómero a monómero.

a) 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 unen a los electrones π de otra molécula de monómero. Un radical libre es una molécula con gran poder reactivo. 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 (polimerización en cadena) se inicia con la formación de una especie activa R^* , la cual se produce a partir de un iniciador I capaz de generar un radical libre, un catión o un anión. Generalmente en la polimerización en emulsión la especie activa es un radical libre R^* . El radical libre se adiciona al monómero M , rompiendo el enlace π , formando un centro reactivo, RM^* , que a su vez se propaga al irse adicionando a nuevas moléculas de monómero.¹

¹ BILLMEYER, J.R.; FRED, W.

Mecanismo de polimerización por radicales libres

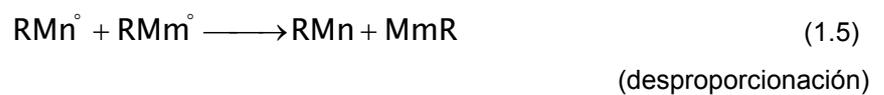
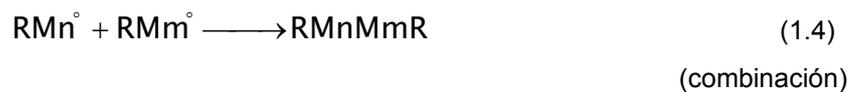
Iniciación



Propagación



Terminación



Reacción de transferencia



La terminación ocurre de dos formas: cuando dos cadenas de polímero se unen para formar una cadena más larga (terminación por combinación) y cuando dos cadenas poliméricas terminan para formar dos cadenas aisladas, una de ellas saturada y la otra insaturada (terminación por desproporciónación).²

². TORREBLANCA-CRUZ, O.

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 aplicación del polímero. Las polimerizaciones a escala industrial casi siempre se llevan a cabo en fase líquida.

1.4.1 Polimerización en masa

El monómero y el iniciador se polimerizan en un reactor que es calentado y enfriado según se requiera. Este proceso es utilizado para la polimerización por condensación donde un monómero puede cargarse en el reactor y otro añadirse lentamente. Los procesos en masa pueden utilizarse para reacciones de polimerización por condensación por sus bajos calores de reacción. El calor hace que el polímero se mantenga en estado líquido. 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 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 después del polímero y recuperado para disminuir costos. Los pesos moleculares obtenidos son bajos, excepto en los casos donde las reacciones son 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. El producto final tiene apariencia de pequeñas perlas, fáciles de lavar y que retienen pocas impurezas debido a su pequeña superficie. Las ventajas de este tipo de 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 se emulsiona en agua u otro líquido dispersante, junto con un aditivo emulsificante. El producto obtenido es una emulsión acuosa del polímero, llamada 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. Su desventaja es la posible inestabilidad de la emulsión.

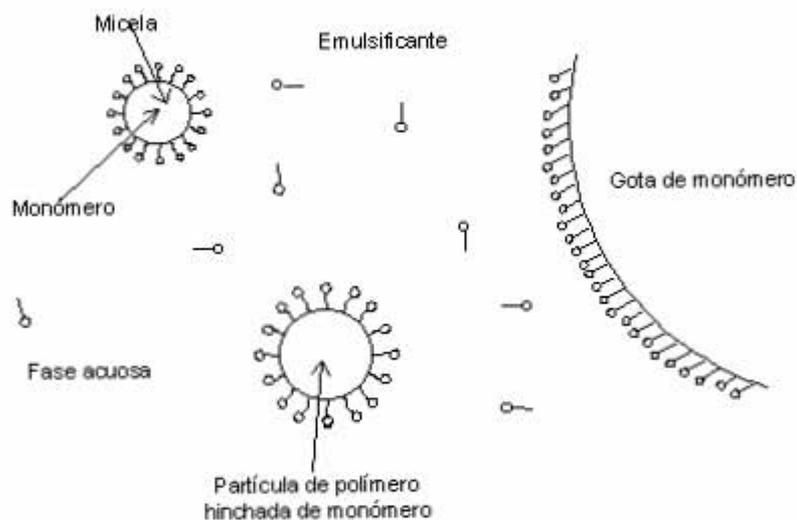


Figura 1.1. Polimerización en emulsión

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

En la polimerización en emulsión el emulsificante es disuelto en agua, disminuyendo la tensión superficial formando agregados micelares. Una vez formados los agregados micelares, se adiciona un iniciador que a una temperatura característica del sistema se descompone generando radicales libres, en ese momento 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). 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 un microreactor. 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 absorbe en las partículas actuando como coloide protector y 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 consumen mientras actúan como un suministro para las partículas y de esta forma se conserva el equilibrio.

Al alcanzar una conversión de entre 10% y 20% las micelas desaparecen, puesto que la concentración de tensoactivo se ha reducido por debajo de la concentración micelar crítica (C.M.C.) 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 tanto la cinética de la reacción está controlada en todo momento por la difusión. Al llegar 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 restante reacciona mediante un aumento en la temperatura o mayor tiempo de polimerización.

En la polimerización en emulsión, prácticamente todo el monómero se consume, lo que indica 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 el agua actúa aquí como un dispersante del calor para todos estos microreactores

1.4.4 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

1.4.4.1 Etapas de la polimerización en emulsión

Iniciación

La iniciación tiene lugar cuando un fragmento de iniciador migra hacia una micela y reacciona con una molécula de monómero. Comúnmente se emplean iniciadores solubles en agua como los peróxidos y persulfatos (lo cual también impide la polimerización en las grandes gotas de monómero). Una vez que comienza la polimerización, la micela es considerada como una partícula. Las partículas poliméricas pueden crecer hasta pesos moleculares extremadamente elevados, especialmente si la concentración de iniciador es baja. Eso hace que la concentración de radicales y la velocidad de terminación también sean bajas. Se adiciona a la mezcla un agente de transferencia de cadena para impedir que el peso molecular sea demasiado alto.

Propagación

Prosiguiendo con la polimerización, el monómero migra desde las grandes gotas que forma hacia las micelas. En promedio, existe un radical por micela, por lo tanto, no existe competencia por el monómero entre las cadenas en crecimiento de las partículas y éstas crecen a pesos moleculares cercanos. La polidispersidad es cercana a uno. En las polimerizaciones por emulsión, prácticamente todo el monómero es consumido, lo cual permite que el látex puede ser usado sin purificación. Esta característica es importante para pinturas y revestimientos.

Terminación

Los radicales son inestables y finalmente van a encontrar una forma de aparearse sin generar un nuevo radical. Entonces la pequeña reacción en cadena comenzará a detenerse. Esto sucede de varias maneras. La más simple consiste en que se encuentren dos cadenas en crecimiento.

Los dos electrones desapareados se unirán para formar un par y se establecerá un nuevo enlace químico que unirá las respectivas cadenas. Esto se llama acoplamiento. El acoplamiento es una de las dos clases principales de reacciones de terminación.

1.4.4.2 Componentes de la polimerización en emulsión

Los componentes que intervienen en la formulación de un látex son: monómero, emulsificante, iniciador, y agua, que afectan el proceso de formación del polímero y las características finales del látex, de las cuales dependen sus propiedades de aplicación.

A) Monómero

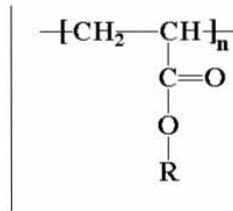
La selección del monómero depende de varios factores: debe satisfacer las necesidades finales del uso del polímero, asegurar la compatibilidad con aditivos, el látex final debe ser procesable y estable para que se formen películas a partir de las partículas del látex y la Tg del polímero debe estar por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

Familias de monómeros: Butadieno-estireno-acrilonitrilo, etileno-vinilo clorado-acetato de vinilo, vinilideno clorado, acrilatos y metacrilatos, monómeros solubles en agua y monómeros con grupos funcionales: carboxilo, clorados, isocianato, hidroxilo, amino, epoxi, metilol, sulfonados, etc.

Acrilatos

Las primeras polimerizaciones de acrilatos en emulsión se efectuaron alrededor de 1930 y fueron introducidos al mercado por BASF. Los poli(acrilatos) 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 poli(acrilatos) 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.

Usos de los acrilatos

a) Pinturas y recubrimientos: Entre los poli(acrilatos) usados se encuentran las dispersiones de ésteres vinílicos, copolímeros con alto contenido de estireno y los copolímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos.

b) Industria del papel: Ésteres vinílicos, acrilonitrilos y estireno, son usados como monómeros para acrilatos destinados a estos usos. Dispersiones catiónicas de acrilatos que contienen coloides protectores son usadas como agentes controladores de tamaño.

c) Adhesivos: Homopolímeros y copolímeros como acrilonitrilo, estireno, acetato de vinilo y metil metacrilato con una temperatura vítrea baja.

d) Industria textil: Se usan los poli(acrilatos) para mejorar propiedades textiles como manejo, textura y resistencia a la abrasión, al lavado y al secado. Se usan en el diseño de nuevas fibras, de materiales impermeables, de fibras termosensibles e imitaciones de piel y terciopelo.

e) Otros usos: 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 semillas y dispersión de fertilizantes, como matrices para intercambio iónico, etc.

B) 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. Se clasifican en iniciadores solubles en agua, iniciadores solubles en aceite e iniciadores redox.

C) Emulsificantes:

Los emulsificantes solubilizan al monómero dentro de la micela, estabilizan las partículas de látex formadas así como las partículas que continúan creciendo durante la polimerización, sirven como sitios de nucleación de partículas y actúan como agentes de transferencia de cadena o retardadores. (ver capítulo II)

1.4.4.3 Procesos de producción para la polimerización en emulsión

Lotes

El reactor se carga con la mezcla y el monómero, se agrega el iniciador redox generalmente en solución acuosa. Cuando la polimerización se inicia, es importante controlar la velocidad de agitación y la temperatura. Se calienta la mezcla hasta alcanzar la temperatura de operación del reactor, durante treinta minutos, pero la temperatura desciende por la constante remoción de calor de reacción mediante un sistema de enfriamiento (intercambiadores de calor o chaquetas con agua fría). La distribución tamaño de partícula y el peso molecular pueden controlarse al variar la cantidad de iniciador. La ventaja del proceso por lotes es que se puede controlar el tiempo de reacción y la capacidad de cada lote. La desventaja de este proceso es la dificultad para reproducir el procedimiento y las propiedades del producto.

Semi lotes

El reactor se carga con una parte de agua, emulsión de monómero (5 al 10%) y solución de iniciador, la mezcla se calienta hasta la temperatura de operación del reactor, durante quince o treinta minutos. El número de partículas y la determinación 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.

Como 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.

Su ventaja es que controlando variables como temperatura, pH y adición de monómeros, se obtienen las características deseadas del látex que pueden ser constantes de lote a lote.

1.4.4.4 Equipo para polimerización en emulsión

En escala industrial, el agua, monómeros, tensoactivos y aditivos son almacenados en tanques y alimentados mediante instrumentos especializados hacia un tanque mezclador, en el cual la emulsión de monómero es producida. El tanque mezclador está fabricado 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 se emplea un procedimiento extra de alimentación del monómero.

El reactor puede estar conectado a otros recipientes para adicionar los componentes que participan en el proceso de polimerización y usualmente tiene conexiones para agregar un gas inerte. La temperatura interna del reactor puede ser regulada por enfriamiento mediante las paredes o enfriamiento evaporativo.

Los recipientes y agitadores están fabricados en acero inoxidable. La pared interior del reactor debe ser lo más lisa posible para evitar depósitos al nivel de paredes. La capacidad del reactor debe ser de 30 m³ o mayor. El diseño, tamaño y velocidad 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.

EMULSIÓN

Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable constituido por la dispersión de partículas líquidas en el seno de otra fase líquida parcialmente miscible. Las partículas de líquido dividido constituyen la fase dispersa o interna de la emulsión; el líquido en el seno del cual las gotas están dispersas representa la fase continua o externa. Una de las fases de la emulsión está constituida por una fase acuosa, que puede contener un cierto número de sustancias hidrófilas (alcoholes, glicoles, azúcares, sales minerales y orgánicas, etc.) y la otra por una fase oleosa que puede contener sustancias lipófilas (monómeros, ácidos grasos, alcoholes grasos, ceras, principios activos liposolubles). La regla de Bancroft, establece que la fase donde el emulsificante es más soluble constituirá la fase continua o externa.

TIPOS DE EMULSIÓN:

Las emulsiones pueden pertenecer a cualquiera de los dos tipos siguientes: Aceite en agua (O/W) donde la fase continua es el agua o bien, agua en aceite (W/O) donde la fase continua es el aceite. El tipo de la emulsión depende de la naturaleza de los constituyentes, del modo de preparación de la emulsión y de las proporciones relativas de los constituyentes. En muchos casos, se puede transformar una emulsión aceite-agua y agua-aceite, o viceversa, por pequeñas modificaciones en el sistema, este fenómeno se llama "inversión". La relación de volúmenes respectivos de las dos fases líquidas es una característica importante en una emulsión dada.

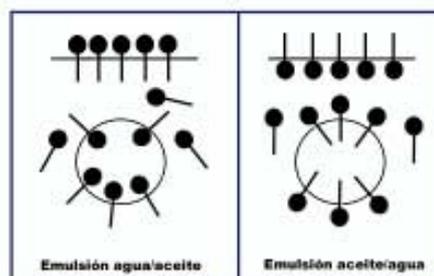


Figura 1.2. Emulsiones agua/aceite y aceite/agua

Si se tiene un sistema agua-aceite, con una fracción volumétrica de aceite menor a la fracción de empaquetamiento, y a este sistema se 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 encapsuladas por el tensoactivo y dispersas en la fase acuosa, formando así la emulsión aceite en agua. Al elevar la temperatura del sistema, el tensoactivo se separa en dos fases. Si se agrega 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 en agua dispersas en la fase oleosa.

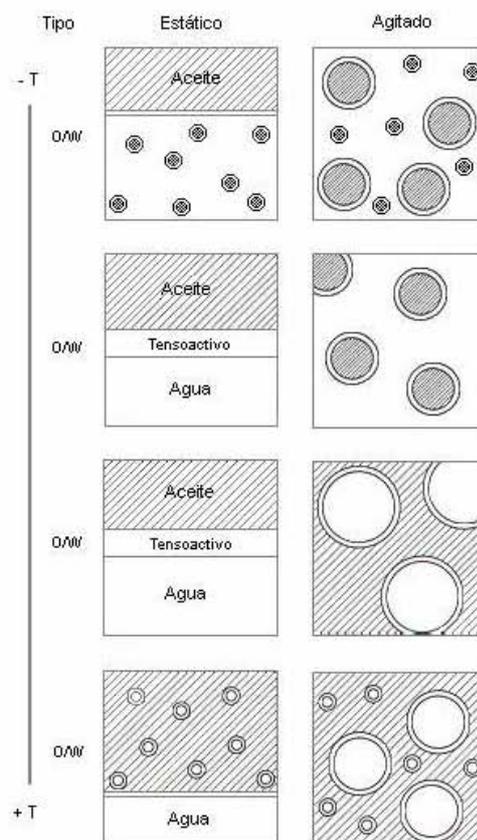


Figura 1.3. Efecto de la temperatura sobre la dispersión de un sistema agua-aceite-tensoactivo no iónico³

³. SHINODA, K.

ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN:

Es la propiedad más importante para una emulsión, debido a que, para ser considerada como tal, debe cumplir con un mínimo de estabilidad. Se mide por la velocidad con la cual las gotas de la fase dispersa se agrupan para formar una masa de líquido cada vez mayor que se separa por gravedad. No es común que una emulsión formada por dos líquidos puros sea estable. Para tener estabilidad, las emulsiones industriales deben cumplir con el mayor tiempo de conservación sin ruptura de la emulsión bajo condiciones normales de almacenaje; también hay pruebas aceleradas de estabilidad, aumentando el efecto gravitacional, (centrifugación) y determinando la velocidad de separación de las dos fases. Los dos factores más importantes para la estabilidad de las emulsiones son: La existencia de una película interfacial que se puede considerar como una envoltura alrededor de cada glóbulo dispersado y la presencia de una débil tensión interfacial gracias a agentes tensoactivos que se adsorben positivamente en la interfase. Los efectos de carga eléctrica, de potencial y de extensión de fases parecen ser secundarios si la película es muy resistente pero ni el tipo, ni la estabilidad de una emulsión, son determinados por la carga eléctrica del emulsificante.

INFLUENCIA DE LA VISCOSIDAD

La viscosidad es otra propiedad importante de las emulsiones. Puede suceder que la viscosidad de la emulsión no sea superior a la de la fase exterior aislada como es el caso de las emulsiones diluidas. La viscosidad aumenta con la fracción volumétrica de la fase dispersa hasta un valor característico en el cual diverge. La viscosidad de las emulsiones puede ser afectada por cambios relativamente mínimos en la naturaleza y en la concentración del emulsificante. Está directamente ligada a la estructura y a la relación en volúmenes de las fases dispersa y continua. Una viscosidad elevada disminuye la frecuencia de colisiones entre los glóbulos dispersados y por tanto la energía de colisión por lo que resulta ser favorable a la estabilidad de la emulsión.

1.5 Caracterización de polímeros

1.5.1 Momentos de 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, es indicativo de un valor promedio.

a) Peso molecular promedio en número

Cuando el peso molecular depende del número de moléculas presentes en el compuesto, se obtiene un peso promedio numeral M_n , el promedio numeral del peso molecular se refiere al número total de moléculas de un peso particular $\sum N_i M_i$, (M_i es el peso molecular de las especies i) dividida entre el número total de cadenas $\sum N_i$, de manera que:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1.7)$$

b) Peso molecular promedio en peso

El peso molecular promedio en peso M_w , donde W_i es el peso de las especies i y M_i , es el peso molecular de las especies i , está definido por:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (1.8)$$

Entonces

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i W_i} \quad (1.9)$$

c) Peso molecular viscosimétrico M_v (ver página 32).

Índice de polidispersidad

Es el cociente entre el peso molecular promedio en peso y el promedio en número: Es siempre mayor que 1 y caracteriza la anchura de la distribución de pesos moleculares.⁴

$$r = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (1.10)$$

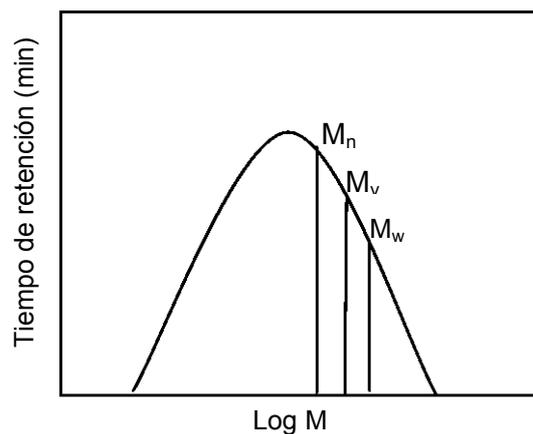


Figura 1.4. Distribución de pesos moleculares y los diversos momentos en la distribución

La distribución de pesos moleculares se obtiene por medio de la técnica GPC (Cromatografía de Permeación en Gel)

⁴. CRAVER, J.K.; TESS, R.E.

1.5.1.1 Cromatografía de permeación en gel de alta resolución (GPC)

También conocida como cromatografía de exclusión de tamaños (Size Exclusion Chromatography, SEC), es una de las técnicas más importantes en la determinación de la distribución de pesos moleculares y la polidispersidad de un polímero. Se basa en la separación de moléculas mediante el uso de una columna empacada con poros de un tamaño promedio en particular.

Cada molécula polimérica presentará en disolución un volumen hidrodinámico distinto, por lo que las cadenas poliméricas de bajo peso molecular entrarán a los poros de la columna (permeación), mientras que las cadenas de alto peso molecular que no entren serán excluidas. Las moléculas grandes se moverán rápidamente a través de la columna hasta aparecer primero en el cromatograma. Las cadenas pequeñas permearán en la columna porosa, se moverán más lentamente y aparecerán en el cromatograma hasta el final. Son características de esta técnica las bandas delgadas que promueven la fácil detección; pequeños volúmenes de retención de todos los solutos que salen de la columna; tiempos de separación cortos sin gradientes de elusión es una ventaja de SEC porque al inicio y al final de cada cromatograma los tiempos de separación se conocen y son constantes para condiciones particulares de operación.

Todos los componentes eluyen en un volumen de retención entre la exclusión y la permeación, de esta forma es posible inyectar una serie de muestras diferentes en un tiempo determinado sin traslapar un cromatograma con otro, permitiendo el uso de la inyección automática; SEC ofrece una ventaja en la identificación de componentes desconocidos, porque la retención está determinada estrictamente por el tamaño molecular y de esta forma es posible predecir para un soluto su estructura; otra ventaja es que se reduce la posibilidad de que la columna se dañe, debido al no-acumulamiento de materiales retenidos provenientes de impurezas del disolvente o de la muestra, aunque los microgeles que se forman en toda reacción pueden dañarla, por este motivo la muestra debe filtrarse antes de ser procesada.⁵

⁵. RAVINDRANATH, B.

Algunas de sus desventajas son: solubilidad del polímero en un disolvente, porque se debe elegir el disolvente adecuado para hinchar adecuadamente al polímero y evitar que el disolvente dañe la columna; la capacidad límite de pico es la más seria desventaja de SEC, sólo pocas bandas pueden ser separadas, debido a la relativa baja resolución o a la poca retención, por lo que este método es incapaz de separar mezclas complejas con tamaños similares; la inaplicabilidad a algunas muestras, particularmente a aquellas en donde los componentes son de tamaño similar, por ejemplo, mezclas de isómeros. Un cromatógrafo de líquidos cuenta con: un sistema de bombeo de alta presión que succiona la fase móvil y la hace pasar a través de la columna empacada; un sistema de inyección de muestras, un detector y un integrador. Es necesario calibrar el equipo con un estándar de un material con peso molecular conocido, usualmente poli(estireno). Una vez efectuada la calibración se selecciona el flujo de la fase móvil y la temperatura de operación de la columna, así como el número de muestras a inyectar y el tiempo de residencia. El polímero disuelto y filtrado se inyecta. Es importante seleccionar el disolvente apropiado que disuelva al polímero y sea compatible con el tipo de columna. El límite de detección de la columna depende del tipo y tamaño de poro; para la detección de bajos pesos moleculares es necesaria una columna con un tamaño de poro pequeño. Las determinaciones de pesos moleculares mediante esta técnica son relativas al estándar en cuestión.

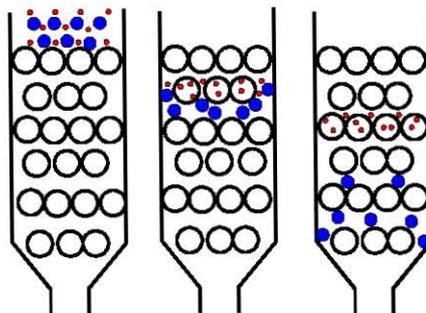


Figura 1.5. Cromatografía de permeación en gel

1.5.2 Viscosimetría capilar

La viscosidad es una de las propiedades más importantes de las soluciones poliméricas, depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular. Normalmente, una molécula de alto peso molecular en un buen disolvente adquiere un gran volumen hidrodinámico y la viscosidad de la solución aumenta.

El comportamiento reológico de estos sistemas depende de las variables que influyen: la temperatura del sistema, la viscosidad de la fase continua, η_0 , incluyendo aditivos; la fracción volumétrica de la fase dispersa ϕ ; la viscosidad de la fase dispersa η ; la naturaleza del (de los) agente(s) emulsificante(s) y tensión interfacial agua-fase dispersa, el tipo de flujo y la distribución de tamaños de partícula.

Ecuación de Einstein

Es la ecuación clásica más simple que relaciona la viscosidad de una suspensión con la del líquido que suspende y la fracción volumétrica.

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5 \cdot \phi \quad (1.11)$$

La ecuación (1.11) se obtuvo de la siguiente manera:

$$\frac{1}{1 - \phi} = 1 + \phi + \phi^2 + \phi^3 + \dots \quad (1.12)$$

$$\frac{\phi}{(1 - \phi)^2} = \phi + 2\phi^2 + 3\phi^3 + \dots \quad (1.13)$$

$$\frac{3}{2} \frac{\phi}{(1-\phi)^2} = \frac{3}{2} \phi + 3\phi^2 + \frac{9}{2} \phi^3 + 6\phi^4 + \frac{15}{2} \phi^5 + \dots \quad (1.14)$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1-\phi} + \frac{3}{2} \frac{\phi}{(1-\phi)^2} = 1 + \frac{5}{2} \phi + 4\phi^2 + \frac{11}{9} \phi^3 + 7\phi^4 + \frac{17}{2} \phi^5 + \dots \quad (1.15)$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[\frac{1}{1-\phi} + \frac{3}{2} \frac{\phi}{(1-\phi)^2} \right] \quad (1.16)$$

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.

Peso molecular viscosimétrico

La mayor parte de las soluciones poliméricas exhiben una significativa naturaleza viscosas; la viscosidad de las soluciones poliméricas depende de la concentración del polímero en regiones de concentración diluida.

$$\eta = \eta_o \{1 + [\eta]c + Kc^2 + \dots\} \quad (1.17)$$

Donde:

η_o = viscosidad del disolvente

$[\eta]$ = viscosidad intrínseca

K = parámetro independiente de la concentración

c = concentración (g/cm³)

La viscosimetría de soluciones diluidas está relacionada con la capacidad de un polímero para incrementar la viscosidad de un disolvente a una temperatura determinada y es útil para obtener información relacionada con el tamaño y la forma de las moléculas de polímero en solución y las interacciones polímero-disolvente. En el régimen diluido la viscosidad de una solución polimérica (para concentraciones de polímero muy bajas) es determinada relativa a la viscosidad del disolvente. Los siguientes términos son definidos en estos casos:

a) Viscosidad relativa. La viscosidad relativa η_r es la relación entre la viscosidad de la solución y la viscosidad del disolvente:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} \quad (1.18)$$

Donde η_r es la viscosidad relativa, η es la viscosidad de la solución de polímero y η_o es la viscosidad del disolvente puro.

b) Viscosidad específica: 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.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (1.19)$$

c) Viscosidad reducida: Relaciona la viscosidad específica con la concentración:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (1.20)$$

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

$$[\eta] = KM^a \quad (1.21)$$

Donde M es el peso molecular viscosimétrico promedio y K y a son constantes específicas para cada polímero, estas constantes van a depender del tipo de solvente y de la temperatura.

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

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Ac + Bc^2 \quad (1.22)$$

En donde η y η_0 representan la viscosidad en función del tiempo que tarda en fluir la disolución polimérica y el disolvente puro respectivamente. A y B son constantes para cada polímero y c es la concentración de la disolución medida en gramos por mililitro de disolvente.

La ecuación (1.22) expresa la viscosidad relativa en función de la concentración, si la concentración tiende a cero, la viscosidad es la del disolvente puro por lo tanto el término unitario es necesario para que se cumpla esta condición. Reacomodando los términos de (1.22) se obtiene:

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right)\frac{1}{c} = A + Bc \quad (1.23)$$

La viscosidad intrínseca se representa como:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left\{ \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right)\frac{1}{c} \right\} = A \quad (1.24)$$

1.5.3 Distribución de tamaños de partícula

Un método simple para determinar el 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 dispersión de la luz. La distribución de tamaños de partícula puede ser determinada mediante ultracentrifugación.

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

Este método consiste en la medición de la presión máxima necesaria para formar burbujas de un gas inerte en un tubo capilar inmerso en el líquido. El tensiómetro presenta un intervalo de medición de 5 a 100 mN/m y una precisión de $\delta\sigma \approx 0.1 mN/m$ entre 0 y 100°C. El equipo opera en diferencial con dos capilares de acero de radios diferentes (2mm y 0.25mm) sumergidos a la misma profundidad en una celda de vidrio de 5.5 cm de altura por 4.5 cm de diámetro rodeada por una camisa de vidrio donde circula agua proveniente de un baño para mantener la temperatura del sistema constante a $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$. A través de los tubos se inyecta nitrógeno a una velocidad de una burbuja por segundo. La presión máxima en cada tubo es igual a la diferencia de presiones por curvatura de burbuja y a la columna hidrostática.⁶

$$P_i^{\text{Max}} = 2 \frac{\sigma}{r_i} + \Delta\rho g z_i \quad (1.25)$$

Donde $\Delta\rho$: es la diferencia de densidades entre el gas y el líquido, σ es la tensión superficial, z es la distancia de inmersión de los capilares, r_i es el radio del capilar i y g es la gravedad.

La diferencia de presiones máximas, entre las burbujas de cada tubo, ubicada a la misma profundidad l es:

$$\Delta P^{\text{Max}} = \left[2 \frac{\sigma}{r_1} + \Delta\rho g z_1 \right] - \left[2 \frac{\sigma}{r_2} + \Delta\rho g z_2 \right] \quad (1.26)$$

⁶. LEMUS-BARAJAS G., TREJO-CANDELAS L.

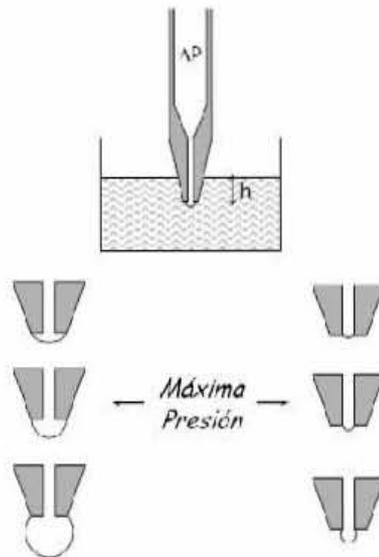


Figura 1.6. Diferencia de presiones

Como la velocidad de formación de las burbujas es suficientemente lenta y el tamaño y forma de las burbujas son independientes de la tensión superficial, los términos de presión hidrostática son iguales. La tensión superficial (σ) es la misma en ambos tubos. Entonces la ecuación (1.26) queda de la forma:

$$\Delta P^{\text{Max}} = \frac{2}{r_1 - r_2} \sigma + \Delta \rho g z \quad (1.27)$$

Donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre el gas y el líquido, σ es la tensión superficial, z es la distancia de inmersión de los capilares, r_1, r_2 : son los radios de los capilares y g es la gravedad.

1.6 REFERENCIAS

Tesis:

- ✓ SALGADO VIGNA, Liliana; SOLÍS ORTEGA, Verónica. “Polimerización en emulsión sobre diagramas de fases, sistema agua-acrilato de butilo-tensoactivos”. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2005. (Referencia general importante para el lector).
- ✓ (2) TORREBLANCA CRUZ, Oscar. “Polimerización en emulsión y termodinámica de tensioactivos en solución: Agua-Acetato de vinilo-Emulsificante(s)”. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM, 2003.

Artículos y Publicaciones:

- ✓ (3) SHINODA, Kozo. “The Correlation between the Dissolution State of Nonionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant” *Journal of Colloid and Interface Science*, 24, 4-9. (1967).
- ✓ (4) CRAVER, J.K.; TESS, R.E. “Applied Polymer Science”. American Chemical Society, 1975.
- ✓ (5) RAVINDRANATH, B. “Principles and practice of Chromatography”. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, 1990.
- ✓ (6) Lemus-Barajas G., Trejo-Candelas L “Análisis del método de presión máxima de burbuja”, 1998.

Libros:

- ✓ (1) BILLMEYER, J.R.; FRED, W. "Textbook of polymer science". Wiley-Interscience Inc. New York, 1984.

- ✓ ODIAN, George. "Principles of polymerization". Wiley. USA, 1981. (Referencia general importante para el lector).

- ✓ HAMIELEC, A.E; TOBITA, H. "Polymerization Process". Ullman's Enciclopedia of Industrial Chemistry. Vol A21. VCH Publishers Inc, 1992. (Referencia general importante para el lector).

CAPÍTULO II

TENSOACTIVOS

2.1 GENERALIDADES

Un tensoactivo es un material que disminuye o abate la tensión superficial (líquido-vapor) o bien la tensión interfacial (líquido-líquido). Esta propiedad se debe a la estructura dual o 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 tensoactivos son solubles en al menos una fase de los sistemas líquido-líquido.

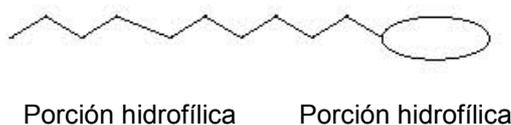


Figura 2.1. Estructura de un tensoactivo

En la superficie o interfase, se pueden situar un número determinado de moléculas de tensoactivo, dependiendo de la temperatura y presión del sistema, así como de la estructura del tensoactivo. Cuando la superficie ya no acepta más tensoactivo, las moléculas forman en el seno del líquido agregados moleculares llamados micelas; la concentración a la cual ocurre este fenómeno se conoce como concentración micelar crítica (C.M.C.). Es debido a estas características que los tensoactivos presentan propiedades de detergencia, emulsificación, mojado, espumación, solubilización, dispersión, etc. ¹

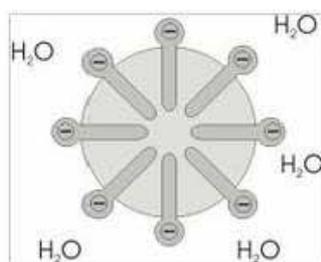


Figura 2.2. Micela

¹. SAGREDO SUAZO, C.

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

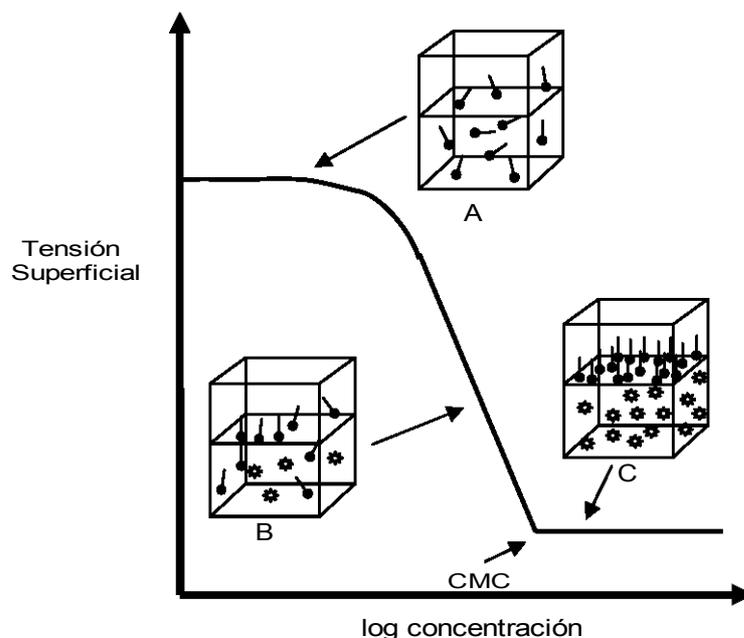


Figura 2.3. Abatimiento de la tensión superficial y formación de agregados

A medida que se incrementa la cantidad de anfifilo, la superficie se recubre y existe un equilibrio del tensoactivo que se reparte entre el seno del líquido (bulto) y la superficie, la tensión superficial disminuye (figura 2.3.B). Cuando la superficie se ha saturado completamente, el sistema en el seno del líquido tiende al estado de mínima energía, formando agregados micelares, lo cual ocurre en la CMC.² En este punto la tensión superficial no cambia con la concentración de anfifilo, la superficie está totalmente cubierta y los agregados micelares prevalecen en el seno del líquido (figura 2.3.C).

². TORREBLANCA-CRUZ, O.

Este trabajo dedica especial atención al estudio del comportamiento del tensoactivo en la polimerización en emulsión, donde las micelas son el eje principal, ya que es en su interior donde ocurre la reacción de polimerización. Las micelas actúan como pequeños reactores en masa que se hinchan a medida que avanza la reacción. El éxito de la polimerización en emulsión radica en el tipo y concentración del emulsificante o mezcla de emulsificantes empleados.

2.2 CLASIFICACIÓN DE TENSOACTIVOS

La clasificación se fundamenta en el poder de disociación del tensoactivo en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas. Se han clasificado de acuerdo a su uso y estructura química en: tensoactivos iónicos y tensoactivos no iónicos

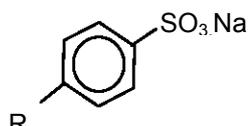
2.2.1 IÓNICOS:

Los tensoactivos iónicos tienen una fuerte afinidad por el agua, motivada por la atracción electrostática hacia los dipolos de la misma, lo que permite la solvatación del tensoactivo con agua. Por ejemplo el ácido palmítico, prácticamente no ionizable es insoluble, mientras que el palmitato sódico es soluble completamente ionizado.

Según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie se dividen en: aniónicos, catiónicos y anfóteros.

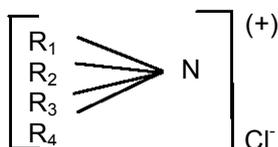
2.2.1.1 Tensoactivos aniónicos

En solución se ionizan, pero considerando el comportamiento de sus grupos en solución, el grupo hidrófobo presenta carga negativa. Están constituidos por una cadena alquílica lineal o ramificada que varía entre 10 y 14 átomos de carbono, y en el extremo polar de la molécula se encuentra un anión. Representantes de este grupo son derivados del ion sulfato o de sulfonatos como es el dodecil sulfato de sodio o dodecil bencen sulfonato de sodio.



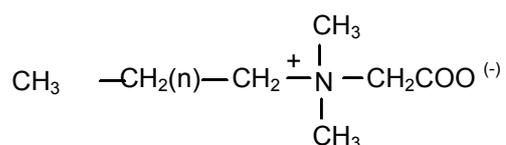
2.2.1.2 Tensoactivos catiónicos

Son aquellos que en solución forman iones, resultando cargado positivamente el grupo hidrófobo de la molécula. Como representante de este grupo se encuentra el bromuro de cetil amonio; en general, son compuestos cuaternarios de amonio o aminas grasas en medio ácido.



2.2.1.3 Tensoactivos anfóteros o anfotéricos

Se caracterizan, por la presencia de grupos catiónicos y aniónicos. Actúan dependiendo del medio en que se encuentren; en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos. Ejemplo: alquil dimetil betaína:



2.2.2 TENSOACTIVOS NO IÓNICOS

Existen fundamentalmente tres tipos: los ésteres de poli(alcoholes) de ácidos grasos, copolímeros etileno propileno y ésteres de sorbitán. Cuando una molécula de tensoactivo se policondensa con óxido de etileno, adquiere cierta afinidad al agua (porción hidrofílica), lo que le proporciona la capacidad de formar puentes de hidrógeno y solvatarse. La solubilidad caracteriza a estos materiales en función del número de óxidos de etileno contenidos en su molécula. Si contienen un porcentaje bajo de óxido de etileno son insolubles en agua, pero solubles en disolventes orgánicos. Para un porcentaje elevado de óxido de etileno, lo cual implica que la cadena hidrofílica aumente, la molécula se insolubiliza en la fase orgánica y es más soluble en la fase acuosa. Al incrementarse la temperatura, los tensoactivos no iónicos etoxilados son menos solubles, se forman agregados micelares y la solución se separa en dos fases. A este fenómeno se le conoce como punto de enturbiamiento o “cloud point”, la solubilización no ocurre por encima de este punto.

Shinoda³ define el punto de enturbiamiento, 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.

Los tensoactivos no iónicos abaten la tensión superficial a medida que se disminuye el contenido de óxido de etileno (OE) en la molécula, la concentración micelar crítica (C.M.C.) se alcanza a concentraciones más bajas de tensoactivo, mientras que la actividad superficial va en aumento.

³. SHINODA, K.

A régimen diluido, la energía estándar de adsorción aumenta a medida que la porción hidrofílica disminuye. Esto significa que el término $\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0}$ (actividad superficial a régimen diluido), crece en la medida que x_{cmc} disminuye. En la región de saturación, la energía estándar de micelización aumenta cuando $\ln x_{cmc}$ crece. Al aumentar el número de óxido de etileno (OE_i) en la molécula de tensoactivo la actividad superficial va en aumento favoreciendo la adsorción. La molécula de tensoactivo va hacia la superficie, saturándola y alcanzando la C.M.C. a concentraciones menores.²

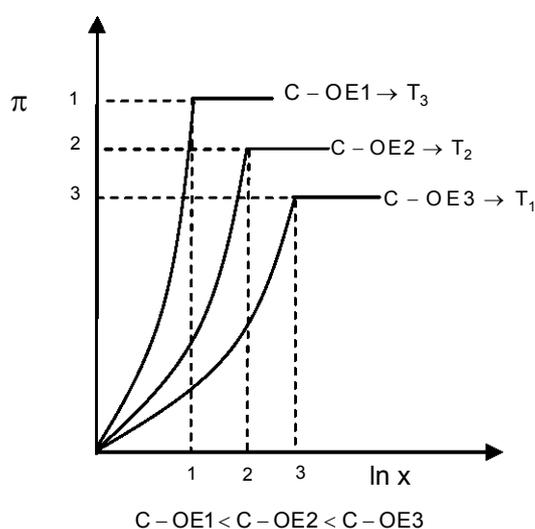


Figura 2.4. Presión superficial en función del logaritmo natural de la fracción mol para un tensoactivo etoxilado en donde

$$\ln x_{cmc}^1 < \ln x_{cmc}^2 < \ln x_{cmc}^3, \pi_s^1 > \pi_s^2 > \pi_s^3, C-OE1 < C-OE2 < C-OE3, T_1 < T_2 < T_3$$

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, alquilfenoles, ácidos grasos derivados del sorbitol y derivados del azúcar.

². TORREBLANCA-CRUZ, O.

2.2.2.1 NONIL FENOL ETOXILADOS

Los nonil fenoles etoxilados NF-n, donde n es el grado de polimerización con óxido de etileno, pertenecen a la familia de los ésteres poli(alcoholes) de ácidos grasos, que es una de las familias homólogas de tensoactivos de mayor versatilidad, usos y disponibilidad dentro de los no iónicos, los cuales cambian 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. 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 poli(etilénica), esta porción varía en el número de moléculas de óxido de etileno, y manifiesta diferentes propiedades según el número de unidades.

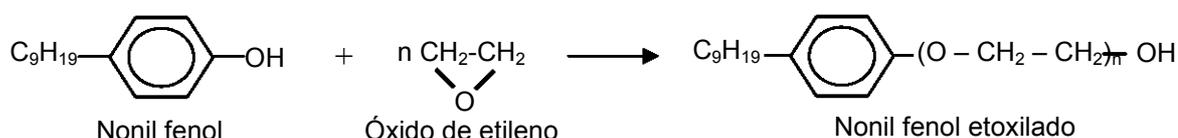


Figura 2.5. Policondensación del nonil fenol con n moles de óxido de etileno

Los nonilfenol etoxilados son producto de la ruptura catalítica de hidrocarburos de mayor peso molecular; se hacen reaccionar con el fenol para producir en su mayoría nonil fenol. Presentan propiedades de detergencia, humectación, solubilidad, tensión superficial e interfacial, HLB, estabilidad de espuma, C.M.C. y otras, sin embargo estas propiedades pueden cambiar de lote a lote del producto.⁴

⁴. BARRAGAN, A.; GRACIA FADRIQUE, J.

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, el aumento de la solubilidad en agua, entre otros. Cuando se concentran 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 hidrofóbico; 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 poli(oxietilénica). 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 disminuye 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: 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.

2.3 BALANCE HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO

El término “HLB” se refiere al equilibrio entre las partes solubles en aceite y solubles en agua en una molécula tensoactiva, y se expresa como el “equilibrio Hidrofílico-Lipofílico”. Es un método semi empírico para predecir qué tipo de características proporcionará la estructura molecular del tensoactivo. Está relacionado con numerosas propiedades de los tensoactivos, como es la solubilidad en agua, punto de turbidez (en los no iónicos), inversión de fase, concentración micelar crítica, solubilidad de hidrocarburos

El HLB se basa en el concepto que algunas moléculas tienen grupos hidrofílicos, otras moléculas tienen grupos lipofílicos, y algunas tienen ambos. El porcentaje del peso de cada tipo de grupo en una molécula o en una mezcla predice qué comportamiento exhibirá la estructura molecular. Los emulsificantes agua/aceite tienen valores pequeños de HLB, mientras que los emulsificantes aceite/agua tienen valores mayores.

El HLB es una escala arbitraria propuesta por W. C. Griffin⁵ referida originalmente a ésteres de ácidos grasos, es un parámetro empírico utilizado en la selección de emulsificantes o mezcla de emulsificantes para formular una emulsión, Se calcula a partir del número de ácido y de saponificación.

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad (2.1)$$

Donde S es el índice de saponificación del éster, y A , el de acidez del ácido graso.

⁵. GRIFFIN, W.C.

La escala está definida para tensoactivos no iónicos, al estar reducida a 20 da la idea de que los tensoactivos iónicos se conservan en la escala a 100 y con valores superiores a 20. La funcionalidad de HLB en términos de número de saponificación y número de ácido, contiene una sencilla relación en pesos moleculares. El cociente entre el peso molecular de la parte atractiva al agua y el peso total de la molécula. Estequiométricamente, el número de saponificación es la cantidad de miligramos de KOH requeridos para neutralizar 1000mg de muestra:

$$S = \frac{(56.11) \cdot (10^3)}{\text{Peso molecular del éster}} \quad (2.2)$$

La ecuación (2.2) es el resultado de la relación estequiométrica 1:1 del éster con la potasa (56.11g/gmol), de igual forma el número ácido se define como los miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de ácido.

$$A = \frac{(56.11) \cdot (10^3)}{\text{Peso molecular del ácido}} \quad (2.3)$$

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

$$\text{HLB} = 20 \left[\frac{\text{Peso molecular del éster} - \text{Peso molecular del ácido}}{\text{Peso molecular del éster}} \right] \quad (2.4)$$

La ecuación (2.4) representa el HLB para un tensoactivo no iónico; la diferencia entre el peso molecular del éster y el peso molecular del ácido corresponde al peso molecular de la parte hidrofílica; en un tensoactivo no iónico la parte hidrofílica se refiere al número de óxidos de etileno presentes en la molécula.

$$\text{HLB} = 20 \left[\frac{\text{Peso molecular del éster} - \text{Peso molecular del ácido}}{\text{Peso molecular del éster}} \right] \quad (2.5)$$

El numerador de la ecuación (2.5) representa la atracción hidrofílica o la solubilidad de la molécula que permite la incorporación del material en medio acuoso. Esta definición puede extenderse de manera natural a todos los tensoactivos etoxilados, porque un aumento en el número de óxidos de etileno en una molécula grasa implica incrementos sucesivos en solubilidad. El contenido de óxido de etileno determina la solubilidad en agua. Por regla general el emulsificante debe ser soluble en la fase continua para garantizar la estabilidad de la emulsión; si se desea formular una emulsión aceite en agua (O/W) el emulsificante debe ser soluble en la fase acuosa mientras que para formular una emulsión agua en aceite, el emulsificante debe ser soluble en la fase oleosa. Este criterio funciona únicamente como guía para reducir el proceso de prueba y error que se sigue en la selección de un emulsificante.

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

2.3.1 Clasificación hidrofílica - lipofílica de los sistemas

W. C. Griffin⁵ ideó una escala arbitraria de valores que sirviese como medida del balance hidrofílico – lipofílico (hydrophilic-lipophilic balance: HLB) de los agentes superficialmente activos. Así, por medio de este sistema numérico de índices HLB, es posible establecer un intervalo de la máxima eficacia para cada tipo o clase de agente tensoactivo, deduciéndose de esta escala que cuanto más alto es el HLB de un agente, mayor es su carácter hidrófilo; así, los Spans, ésteres del sorbitán, son agentes lipófilos y, por tanto, tienen valores HLB bajos (de 1,8 a 8,6), mientras que los Tweens, derivados poli(oxietilénicos) de los Spans, son hidrófilos y, en consecuencia, tienen valores altos de HLB (de 9,6 a 16,7).

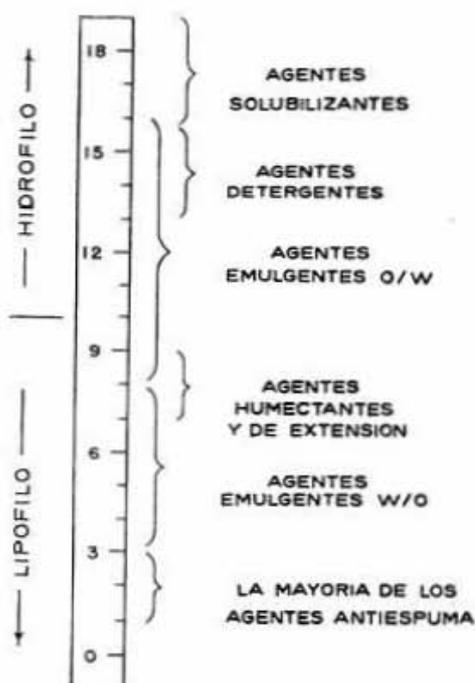


Figura 2.6. Escala de valores de HLB

⁵. GRIFFIN, W.C.

Valores HLB de algunos agentes anfílicos

Sustancia	HLB
Acido oleico	1
Monoestearato de glicerina	3,8
Monooleato de sorbitán (Span 80)	4,3
Monolaurato de sorbitán (Sean 20)	8,6
Goma arábica	8,0
Gelatina (Farmagel B)	9,8
Métilcelulosa	10,5
Oleato de irietanolamina	12,0
Goma tragacanto	13,2
Monooleato de sorbitán poli(oxietilénico) (Tween 80)	15
Monoláurato de sorbitán poli(oxietilénico) (Tween 20)	16,7
Oleato sódico	18,0
Lauril sulfato sódico	40

Tabla 2.1. Valores HLB de algunos agentes anfílicos**2.4 NÚMERO DE AGREGACIÓN**

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

Para una familia homóloga de nonil fenol etoxilada (NFE_j) de j moles de óxido de etileno (OE), el NA disminuye drásticamente a medida que se incrementa la cantidad de OE en su molécula. A temperatura constante y al aumentar el número de OE, la actividad superficial del tensoactivo disminuye.⁶

⁶ ROSSEN, M.J.

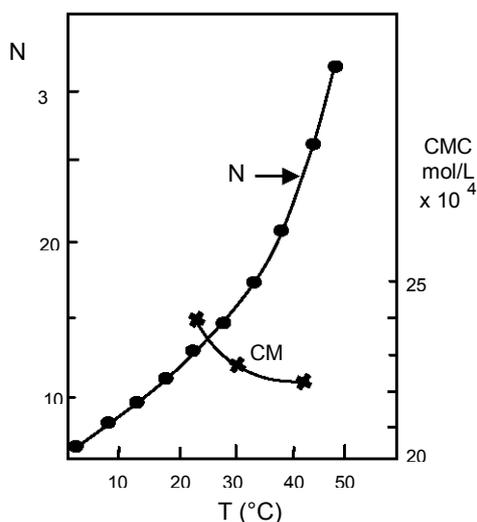


Figura 2.7. Número de agregación NA y concentración micelar crítica CMC en función de la temperatura

En la figura anterior se observa el incremento exponencial del número de agregación con la temperatura, comportamiento que es contrario a la de la C.M.C.

Para un sistema tensoactivo no iónico no etoxilado, la concentración micelar crítica disminuye conforme aumenta la temperatura. El emulsificante disminuye su solubilidad en medio acuoso debido a la ruptura de los puentes de hidrógeno del etoxilado con el agua, aumentando la actividad superficial y alcanzando más rápido la C.M.C.

En un proceso de polimerización en emulsión, el número de agregación, desempeña un papel importante en las propiedades finales del látex; el máximo número de agregación se obtiene justamente en las vecindades del punto crítico de solubilidad inferior; en esta región las micelas contendrán la mayor cantidad de monómero y las energías interfaciales tenderán a cero.²

². TORREBLANCA-CRUZ, O.

2.5 REFERENCIAS

Tesis:

- ✓ SALGADO VIGNA, Liliana; SOLÍS ORTEGA, Verónica. "Polimerización en Emulsión sobre Diagramas de Equilibrio de Fases. Sistema Agua-Acrilato de Butilo-Tensoactivos". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2005. (Referencia general importante para el lector).
- ✓ (1) SAGREDO SUAZO, Carlos Alberto. "Reciclado de Papel por Destintado". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2005.
- ✓ (2) 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.

Artículos y Publicaciones:

- ✓ (3) SHINODA, Kozo. "The Correlation between the Dissolution State of Nonionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant" *Journal of Colloid and Interface Science*, 24, 4-9. (1967).
- ✓ (4) BARRAGAN, Alejandro; VALE, Dora; GRACIA-FADRIQUE, Jesús;. "Diagrama de Equilibrio de Fases para el Sistema Agua-Nonil Fenol Etoxilado con 10 moles de óxido de etileno", *J. Comité Español sobre Detergentes y Tensoactivos*, 273-274, 1990.
- ✓ (5) W. C. GRIFFIN: *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1, 311, 1949

Libros:

- ✓ (6) ROSSEN, Milton J. "Surfactants and Interfacial Phenomena". Wiley-Interscience. New York, Second edition, 1989.

CAPÍTULO III

INICIADORES

Los iniciadores son sustancias que, bajo condiciones específicas, dan inicio a reacciones químicas, al producir radicales libres.



Los iniciadores tienen uno o más enlaces débiles que se rompen homolíticamente, cuando se suministra la suficiente energía a la molécula. Esta energía debe ser mayor que la energía de disociación del enlace débil.¹

3.1 PARÁMETROS DE ACTIVACIÓN

Los procesos térmicos son usados comúnmente para romper el enlace débil del iniciador para formar radicales. La cantidad de energía necesaria varía dependiente del medio, pero la temperatura absoluta T es generalmente el factor dominante. La constante de velocidad de descomposición del iniciador, k_d , se puede determinar mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k_d = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (3.2)$$

Donde: A es el factor de frecuencia (es una medida de la libertad de movimiento de un enlace: traslacional, rotacional y vibracional), E_a es la energía de activación (cantidad mínima de energía que puede ser suministrada en una reacción), R es la constante de los gases y T es la temperatura.

Los parámetros de activación para un iniciador pueden ser obtenidos a presión atmosférica graficando $\ln k_d$ vs $1/T$, usando los datos de velocidades de descomposición obtenidos en una solución diluida (0.2 M. o menor) para diferentes temperaturas.

¹ Enciclopedia of Polymer Science and Technology.

Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de descomposición del iniciador. Cuando un solo enlace débil se rompe, en la etapa determinante de la velocidad, el factor de frecuencia es alto. Cuando se rompen varios enlaces débiles, el complejo activado se restringe, el factor de frecuencia es bajo y la velocidad de descomposición se reduce (suponiendo que la energía de activación permanece constante). Generalmente, bajas velocidades de descomposición del iniciador, implica altos valores en la energía de activación.

3.2 VIDA MEDIA DEL INICIADOR

Una vez determinados los parámetros de activación, el tiempo de vida media para una temperatura dada y la temperatura de vida media para un periodo dado, pueden ser calculados.

El tiempo de vida media para una temperatura dada es el tiempo requerido para la descomposición del 50% del iniciador a una temperatura seleccionada. Y la temperatura de vida media para un periodo dado se refiere a la temperatura requerida para la descomposición del 50% del iniciador en un tiempo dado.

En la selección del iniciador adecuado para la polimerización por radicales libres (polimerización de monómeros vinílicos, de monómeros acrílicos o de poli(olefinas) entrecruzadas) se debe tener más cuidado en el uso de los datos de vida media que fueron calculados para diferentes temperaturas, presiones y disolventes, que para aquellos usados en la determinación de los parámetros de activación.

Los datos de vida media son usados para comparar la actividad entre dos iniciadores, esto es posible cuando los datos son determinados en el mismo disolvente, a la misma concentración y de preferencia cuando ambos iniciadores son de la misma clase.

3.3 CLASIFICACIÓN DE LOS INICIADORES

Los iniciadores pueden ser de tres tipos: Solubles en aceite, iniciadores rédox e iniciadores solubles en agua.

3.3.1 Iniciadores solubles en aceite²

Los iniciadores solubles en aceite, tales como el peróxido de benzoilo y el 2,2-azobis (isobutironitrilo), llevan a cabo su partición dentro de la partícula hinchada de monómero y ahí mismo generan los radicales libres. La competencia de las partículas en velocidad de crecimiento es la misma que en presencia de iniciadores solubles en agua.

3.3.2 Iniciadores rédox²

La combinación de ciertos agentes oxidantes y reductores. Produce radicales libres, aún a bajas temperaturas. Esto es particularmente útil cuando polímeros de alto peso molecular son requeridos con bajos niveles de ramificación. Los sistemas rédox más comunes son: persulfato-bisulfito y persulfato-hidrosulfito. El formaldehído sulfoxilato de sodio ha sido usado con número amplio de agentes oxidantes como el hidroperóxido de terbutilo y el hidroperóxido de diisopropilbenceno. El par rédox persulfato hierro (II) es ampliamente conocido y en prácticamente todos los sistemas mencionados anteriormente, el hierro (II) es usado como co-catalizador. Los sistemas de pares solubles en aceite / solubles en agua, incluyen hidroperóxido de terbutilo-ácido eritórbico y peróxido de benzoilo-hierro (II). Combinaciones de agentes reductores, aún están siendo estudiadas, por ejemplo, persulfato-pirosulfito –tiosulfato con sulfato de cobre como co-catalizador a un pH cercano al neutro son los más efectivos encontrados para el acetato de vinilo.

² KLEIN, A; DANIELS, E.S

3.3.3 INICIADORES SOLUBLES EN AGUA²

Los iniciadores de uso más frecuente son las sales de peroxidisulfato, o persulfatos. La descomposición térmica produce radicales libres de sulfato, los cuales dan la carga a la partícula de látex. Las sales de sodio, potasio y amonio son usadas para el intervalo de temperaturas de 50 a 90 °C. La descomposición del persulfato es más rápida en pH ácido. En presencia de algunos compuestos orgánicos solubles en agua, tal como los alcoholes o el monómero acetato de vinilo, la velocidad de descomposición del persulfato se incrementa, sin un aumento aparente en la producción de radicales libres. En contraste con el persulfato, el peróxido de hidrógeno se descompone en agua para formar radicales hidroxilo, que no tienen carga. Los iniciadores solubles en agua forman radicales oligoméricos de longitud variada en la fase acuosa, donde son capturados por las micelas. Los hidroperóxidos son solubles tanto en la fase acuosa como en las partículas hinchadas de monómero. La descomposición genera un hidroxilo y un radical oxigenado, cuya distribución en alguna de las fases depende del tipo de hidroperóxido usado. El hidroperóxido de cumilo en la polimerización del estireno, ha sido propuesto para descomponerse en la región de la interfase de la partícula, entre la partícula hinchada de monómero y el agua, el radical hidroxilo entra en la fase acuosa y el radical no polar se difunde dentro de la partícula. Los iniciadores catiónicos no han sido usados ampliamente.

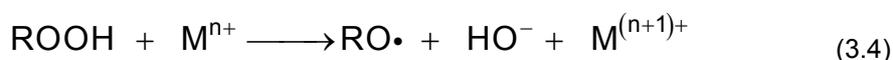
3.3.3.1 Peróxidos

- a) Peróxidos Orgánicos: Son compuestos que poseen uno o más enlaces oxígeno-oxígeno. Su estructura general es ROOR' o ROOH, y se descomponen térmicamente por la ruptura del enlace oxígeno-oxígeno, para producir dos radicales:



²KLEIN, A; DANIELS, E.S

Dependiendo de la clase de peróxido, las velocidades de descomposición de los peróxidos orgánicos pueden aumentar mediante promotores o activadores específicos, quienes disminuyen significativamente la energía necesaria para romper el enlace oxígeno-oxígeno. Estas aceleraciones tienen lugar bajo temperaturas de aplicación normal de peróxidos y dan como resultado la generación de un solo radical en lugar de dos. Un ejemplo es la descomposición de los hidroperóxidos con metales multivalentes (M), comúnmente hierro, cobalto y vanadio.



La polaridad del disolvente también afecta la velocidad de descomposición del peróxido. La mayoría de los peróxidos se descomponen más rápido en compuestos polares. Esto es válido aún si el peróxido no es susceptible a altos órdenes de descomposición en la reacción.

3.4 FORMACIÓN DE LOS RADICALES LIBRES

Existen tres procesos generales para suministrar la energía necesaria para generar radicales libres a partir de iniciadores: procesos térmicos, de microondas o de radiación ultravioleta (UV), y por transferencia de electrones (redox). Una vez formados los radicales libres, experimentan dos tipos básicos de reacciones: propagación y terminación. En la propagación, un radical reacciona para formar un enlace covalente y genera un nuevo radical. Las reacciones de propagación más comunes son: abstracción atómica y adición a los dobles enlaces carbono-carbono o anillos aromáticos. En la reacción por terminación, dos radicales interactúan en una reacción de destrucción mutua. Las dos reacciones de terminación más comunes son la combinación y la desproporción.

Mecanismo de polimerización por radicales libres³

Iniciación



Propagación



Terminación



(combinación)



(desproporción)

Reacción de transferencia



³TORREBLANCA-CRUZ, O.

3.5 LOS RADICALES LIBRES EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

La polimerización en emulsión con persulfato se lleva a cabo en presencia de tensoactivos convencionales, los radicales libres se generan en la fase acuosa como resultado de la disociación del persulfato. La complejidad de nucleación de la partícula en la polimerización en emulsión es resultado de varios procesos físicos y reacciones químicas que siguen la formación de los radicales iónicos y determinan su destino. En la siguiente figura se muestra la tarea realizada por los radicales libres en la fase acuosa y los divide en procesos físicos y químicos.⁴

LOS RADICALES LIBRES EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

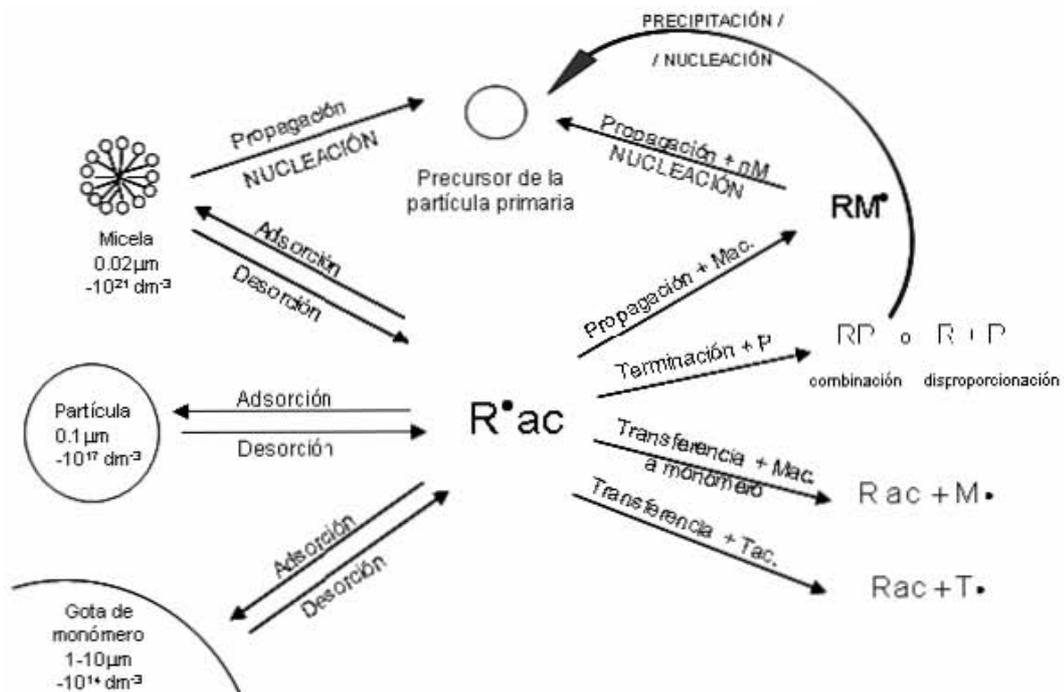


Figura 3.1. El papel de los radicales libres en la polimerización en emulsión

⁴EL-ASSER, M.S; SUDOL, E. D.

Los procesos físicos y químicos incluyen:

1. Propagación en la fase acuosa por adición de las gotas de monómero en la fase acuosa, para formar oligómeros.
2. Si el oligorradical alcanza una longitud crítica en su cadena, por solubilidad en el agua, éste precipitará para formar partículas primarias.
3. Adsorción y desorción dentro de las micelas hinchadas con monómero.
4. Adsorción (entrada) dentro de las micelas hinchadas con monómero, propagación dentro de las micelas y salida.
5. Adsorción y desorción desde la superficie de las gotas de monómero.
6. Adsorción (entrada) sobre las gotas de monómero, propagación en su interior, transferencia al monómero y salida.
7. Adsorción y desorción desde la superficie de las partículas de polímero.
8. Adsorción (entrada) sobre las partículas de polímero, propagación en su interior, transferencia al monómero, a una cadena de polímero o a un agente de transferencia de cadena, previamente añadido y salida después de la transferencia al monómero.
9. Un radical desorbido puede reingresar a la partícula, volver a salir de ella, propagarse en su interior, experimentar homoterminación en la fase acuosa, propagación o heteroterminación.
10. Terminación en la fase acuosa con otro radical.

La contribución de cada una de estas reacciones y procesos a la nucleación de la partícula depende de las condiciones de reacción tales como la solubilidad del monómero en el agua, la fuerza iónica de la fase acuosa, la temperatura y presión de reacción y la velocidad de agitación.⁴

⁴EL-ASSER, M.S; SUDOL, E. D.

3.6 REFERENCIAS

Tesis:

- ✓ (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.

Libros:

- ✓ (1) Encyclopedia of Polymer Science and Technology. "Initiators, Free Radicals", 6, 563-593. Copyright John Wiley & Sons, Inc.
- ✓ LOVELL, Peter A; EL-ASSER, Mohamed. S. "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", 1, 4-32. John Wiley & Sons, Inc, 1997. (Referencia general importante para el lector)
- ✓ (2) KLEIN, Andrew; DANIELS, Eric S. "Formulation Components", 6, 208-222. John Wiley & Sons, Inc, 1997.
- ✓ (4) EL-ASSER, Mohamed S; SUDOL, E. David. "Features of Emulsion Polymerization", 2, 38-55. John Wiley & Sons, Inc, 1997

Artículos y Publicaciones:

- ✓ HARKINS, William D. "A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization". Journal of the American of Chemical Society, 69, 1428-1444 (1947). (Referencia general importante para el lector)

CAPÍTULO IV

DIAGRAMAS DE FASES

4.1 EQUILIBRIO ENTRE FASES

Fase es toda porción de un sistema con la misma estructura o arreglo atómico, con aproximadamente la misma composición y propiedades en todo el material que la constituye y con una interfase definida con otra fase vecina. Puede tener uno o varios componentes. Debe diferenciarse del concepto de componente, que se refiere al tipo de material que puede distinguirse de otro por su naturaleza de sustancia química diferente. Por ejemplo, una solución es un sistema homogéneo (una sola fase) pero sin embargo está constituida por al menos dos componentes.

Una sustancia pura (un solo componente) puede aparecer en dos estados físicos en determinadas condiciones y así identificarse dos fases con diferente organización atómica y diferentes propiedades cada una y con una clara superficie de separación entre ellas (interfase).

Los equilibrios entre fases pueden corresponder a los más variados tipos de sistemas heterogéneos: un líquido en equilibrio con su vapor, una solución saturada en equilibrio con el soluto en exceso, dos líquidos parcialmente solubles el uno en el otro, dos sólidos totalmente solubles en equilibrio con su fase fundida, dos sólidos parcialmente solubles en equilibrio con un compuesto formado entre ellos, etc. El objetivo es describir completamente el sistema. El comportamiento de estos sistemas en equilibrio se estudia por medio de diagramas de fase. Para describir el estado de equilibrio de un sistema de varias fases y diversas especies químicas deberemos conocer el número de variables intensivas independientes (grados de libertad) que definen el sistema y para conocer este número, así como para interpretar los diagramas de fases, se aplica la regla de las fases de Gibbs.

4.2 REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

En el equilibrio el número de incógnitas debe ser igual al número de ecuaciones. Las incógnitas son variables intensivas que no se conocen. El resto de las variables intensivas que se deben especificar se llaman Grados de Libertad. El número de variables se obtiene: por cada fase se tienen $(n_c - 1)$ fracciones mol independientes ya que la suma de todas las fracciones mol en una fase debe ser igual a uno; como se tienen n_F fases entonces habrá $n_F(n_c - 1)$ fracciones mol independientes; a la cantidad anterior se le suma 2 que corresponde a T y P. Por lo tanto:

$$\text{número de variables intensivas} = n_F(n_c - 1) + 2 \quad (4.1)$$

El número de ecuaciones se calcula: para cada componente se tienen $(n_F - 1)$ ecuaciones. En un sistema de dos fases corresponde 1 ecuación por componente, en un sistema de tres fases corresponden 2 ecuaciones por componente y como se tiene n_c componentes, el número total de ecuaciones es:

$$NT_{ec} = n_c(n_F - 1) \quad (4.2)$$

Por lo tanto:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Grados} \\ \text{de libertad} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{número} \\ \text{de variables} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{número} \\ \text{de ecuaciones} \end{array} \right) \quad (4.3)$$

$$F = n_F(n_c - 1) + 2 - n_c(n_F - 1) \quad (4.4)$$

Simplificando se obtiene la ecuación conocida como Regla de las Fases de Gibbs:

$$F = n_c - n_F + 2 \quad (4.5)$$

Donde F es el número de grados de libertad, n_c es el número de componentes y n_F representa el número de fases presentes

4.3 DIAGRAMAS DE FASES

En termodinámica se denomina diagrama de fase a la representación gráfica de las fronteras entre diferentes estados de la materia.

A partir de los diagramas de fase se puede obtener información como: Conocer que fases están presentes a diferentes composiciones y temperaturas bajo condiciones de enfriamiento lento (equilibrio), averiguar la solubilidad, en el estado sólido y en el equilibrio, de un elemento (o compuesto) en otro, determinar la temperatura en la cual una aleación enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar y la temperatura a la cual ocurre la solidificación y conocer la temperatura a la cual comienzan a fundirse diferentes fases.

4.3.1 DIAGRAMAS DE FASES PARA SISTEMAS DE DOS COMPONENTES¹

Al existir dos componentes en el sistema en consideración la regla de las fases queda:

$$F = 4 - n_F \quad (4.6)$$

Para un sistema con dos componentes y una fase $F = 3$. Las tres variables intensivas independientes son P , T y una de las fracciones molares. Por conveniencia se suelen mantener P o T constantes y se representa gráficamente un diagrama de fases bidimensional que es un corte transversal de la representación tridimensional. Un sistema de dos componentes se denomina sistema binario

¹ LEVINE, I.

4.3.1.1 Equilibrio líquido-líquido

Los diagramas de fases líquido-líquido pueden presentar Puntos Críticos de Solubilidad Inferior (P.C.S.I.) y/o Puntos Críticos de Solubilidad Superior (P.C.S.S.).

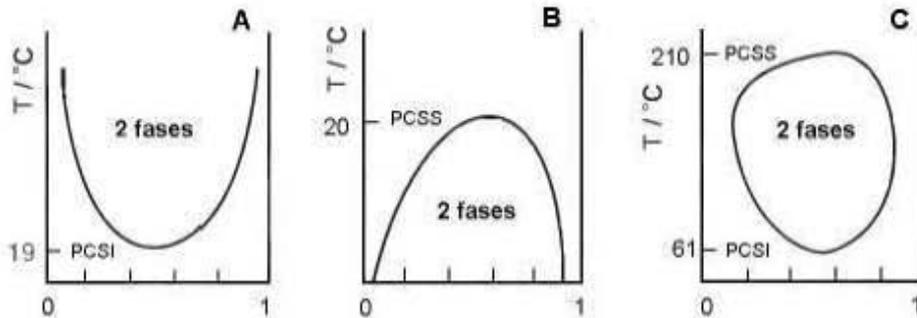


Figura 4.1. Diagramas de fases líquido-líquido con PCSI(A), PCSS (B), o ambos puntos (C)

4.3.1.2 Equilibrio sólido-líquido

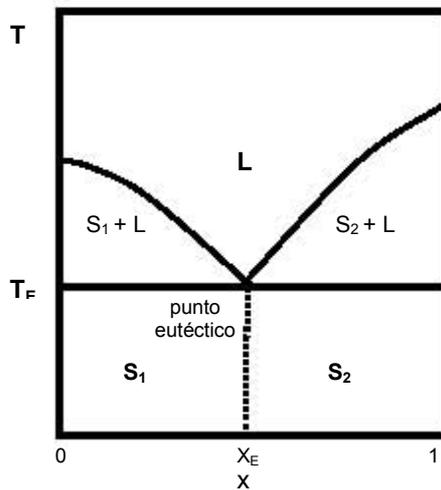


Figura 4.2. Diagramas de equilibrio de fases líquido-sólido

4.4 DIAGRAMAS DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO²

Al agregar un líquido puro en otro líquido con las mismas características y no presentarse una separación de fases, se considera que los líquidos son miscibles entre sí; sin embargo no todos los líquidos son completamente miscibles entre sí, las mezclas existentes entre el extremo de la completa miscibilidad y el de la inmiscibilidad se consideran pares de líquidos parcialmente miscibles, es decir que no se mezclan en todas proporciones a todas las temperaturas. La temperatura del sistema afecta a las composiciones a las que ocurren las separaciones y la coalescencia de las fases, debido a esto, para sistemas binarios, existen tres tipos de sistemas:

a) Sistema con Punto Crítico de Solubilidad Superior (P.C.S.S.): La solubilidad aumenta con el aumento de la temperatura, presentan puntos críticos de solubilidad superior. La región comprendida por debajo de la curva representa la zona de dos fases, mientras que la región por encima de la curva representa la región de una fase.

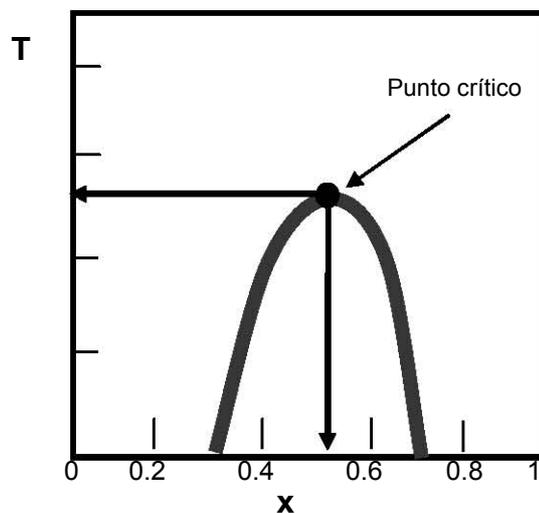


Figura 4.3. Diagrama de fases con Punto Crítico de Solubilidad Superior

² CASTELLAN, G.

b) Sistema con Punto Crítico de Solubilidad Inferior (P.C.S.I.): La solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura, presenta puntos críticos de solubilidad inferior. La región comprendida por encima de la curva representa la región de dos fases, mientras que la región por debajo de la curva es la región de una fase.

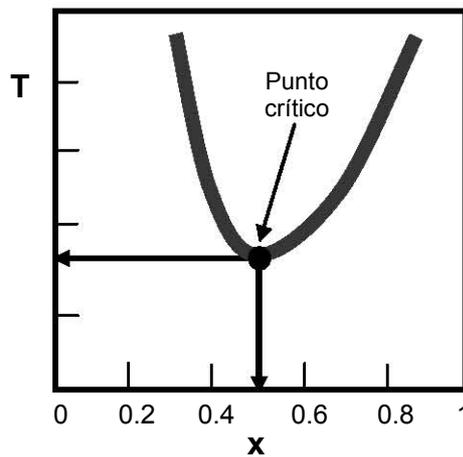
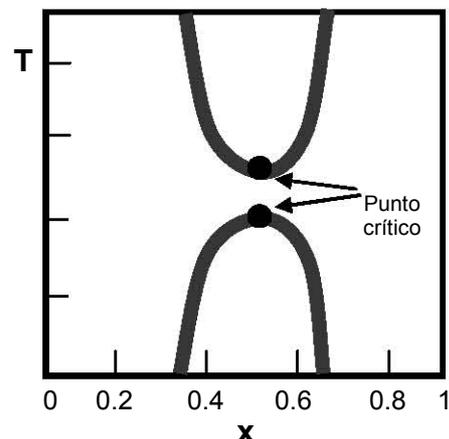
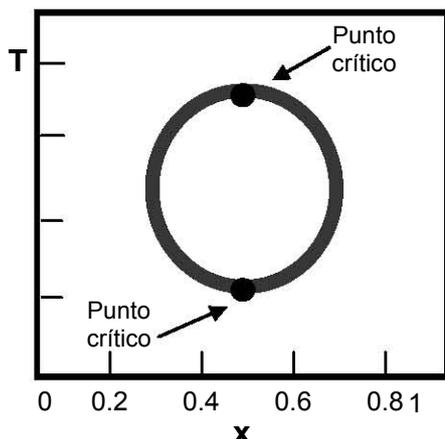


Figura 4.4. Diagrama de fases con Punto Crítico de Solubilidad Inferior

c) Sistema con dos Puntos Críticos de Solubilidad: Existe solubilidad a altas y a bajas temperaturas. Presenta puntos críticos de solubilidad inferior y superior. La región dentro de la curva representa la región de dos fases, mientras la región fuera de la curva es la región de una fase



Figuras 4.5. y 4.6. Diagramas con Punto Crítico Superior e Inferior

4.4.1 DIAGRAMAS DE FASES DE TENSOACTIVOS ETOXILADOS

Con la gran diferencia de un diagrama de fases de un sistema líquido-líquido convencional y en equilibrio, donde se presentan dos regiones morfológicas: una fase líquida, un domo que las circunda y otra fase líquida con sólo un punto crítico superior, en los diagramas de fases de los productos etoxilados con el agua existen zonas isotrópicas diferentes (región en donde el valor numérico de sus propiedades físicas es constante en todas las direcciones en las que se determinen) que originan la formación de micelas, además de dos zonas anisotrópicas de cristales líquidos (zona en donde el valor de sus propiedades físicas es distinto en cualquier dirección en que se determine) con puntos críticos superiores, un domo cerrado y una región de doble punto de enturbiamiento.

4.4.1.1 Regiones isotrópicas:

Cuando se eleva la temperatura de una solución de nonil fenol etoxilado con 10 moles de óxido de etileno en agua por arriba del punto de enturbiamiento, el sistema se separa en dos fases, una acuosa y la que contiene el tensoactivo; la composición que va a tener cada fase es la composición de la curva de enturbiamiento que se representa por la solubilidad del agua y del nonil fenol etoxilado, en la fase acuosa (donde hay una pequeña cantidad de tensoactivo disperso) y la fase de tensoactivo (donde hay una gran cantidad de agua disuelta) van a representar regiones isotrópicas.

El contenido de agua en la fase de tensoactivo se incrementa progresivamente con el decremento de la temperatura y llega a ser hasta del 90% a una temperatura ligeramente superior al punto de enturbiamiento. Al descender más la temperatura, el sistema alcanza una fase continua al grado de que con una temperatura ligeramente más baja que la del punto de enturbiamiento (1°C) se observa una tercera región isotrópica.

El punto a la menor temperatura de la línea límite entre una y dos fases, se denomina punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) y es un parámetro propio de 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. En el PCSI el número de agregación de un tensoactivo no iónico es máximo.

4.4.1.2 Regiones anisotrópicas

Al agregar un tensoactivo al agua hay 2 tipos de comportamiento: el primero se presenta cuando el tensoactivo es prácticamente insoluble y permanece como cristal, más una solución acuosa del tensoactivo en forma de monómero. El segundo caso ocurre cuando una parte del tensoactivo se disuelve para formar un cristal líquido liotrópico (se presenta un cristal líquido liotrópico cuando la estructura ordenada de un cristal se rompe en secciones debido a la acción de un solvente dando como resultado un estado intermedio entre el cristal y el líquido) y éste a su vez puede disolverse en más cantidad de agua para formar una solución micelar acuosa.

Cristales líquidos liotrópicos

Cerca del punto Krafft (temperatura a la cual la solubilidad del monómero es muy pequeña y por tanto no se forman micelas) la mayoría de los tensoactivos no iónicos tienen una región angosta de temperatura en la cual forman micelas pero no cristales líquidos. En casi todo el intervalo de temperaturas entre el punto Krafft y el punto de fusión del tensoactivo, se forman cristales líquidos liotrópicos.

Los cristales líquidos liotrópicos se encuentran en la vida diaria con la misma frecuencia que las soluciones micelares, aunque normalmente su presencia no es advertida, no obstante que existen productos que se venden en forma de cristales líquidos, como son algunas soluciones de detergentes no iónicos y catiónicos.

La formación de cristales líquidos liotrópicos se puede considerar desde dos puntos de vista. Los cristales líquidos pueden estudiarse como arreglos ordenados de micelas, en este sentido se consideran surgidos de las interacciones entre las micelas, cuando se tienen grandes concentraciones de tensoactivo. El punto de vista alternativo considera que las fases de cristal líquido se encuentran en un estado intermedio entre la fase sólida y la líquida, En este caso la formación de cristales líquidos se atribuye a la aparición de interacciones intermoleculares fuertes en intervalos cortos como las existentes entre los sólidos.

Un tensoactivo no iónico en agua puede formar diversas fases de cristales líquidos, las cuales varían en la estructura de las micelas, estas regiones de cristales líquidos, ocurren en presencia de fracciones significativas de tensoactivo (mayores al 10%). Las fases bien establecidas de cristales líquidos son: lamelar, hexagonal y cúbica.³

³ MATSUSHIMA, M; SHINODA K.

Fase lamelar: Conocida como la fase ordenada, en ella, las moléculas de tensoactivo se arreglan en capas dobles separadas por capas de agua. Las capas se extienden a grandes distancias, del orden de micrómetros o más. Esta fase presenta birrefringencia.⁴

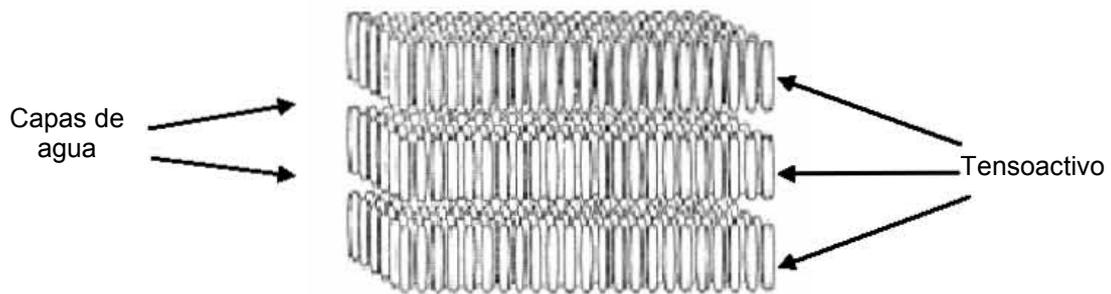


Figura 4.7. Fase lamelar

Fase hexagonal: Hay dos estructuras de fase bien establecidas, la hexagonal y la hexagonal inversa. La fase hexagonal consiste en cilindros de longitud indefinida formados por micelas y separados por una región continua de agua. En la fase hexagonal inversa las cadenas de hidrocarburos ocupan los espacios entre cilindros de agua hexagonalmente empacados, de longitud indefinida.

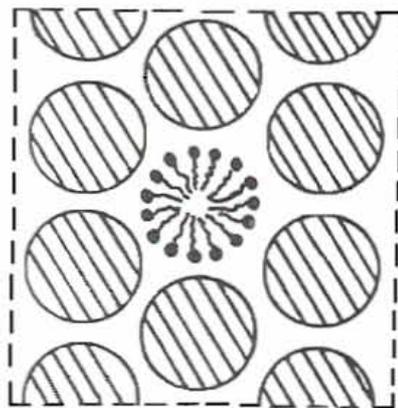


Figura 4.8. Fase hexagonal

⁴ TIDDY, G.J.T.

Fase cúbica: Usualmente conocida como fase “viscosa isotrópica”. Hay al menos dos tipos de esta estructura: fase normal e inversa. Una estructura propuesta para estas fases involucra micelas normales empacadas en algunos tipos de arreglos cúbicos. Esta fase ocurre a composiciones entre la fase lamelar y la hexagonal. El segundo tipo de estructura tiene varillas cortas de tensoactivo o de agua, unidas para formar una malla continua. Las fases cúbicas son más viscosas que las lamelares y hexagonales. No presentan birrefringencia.

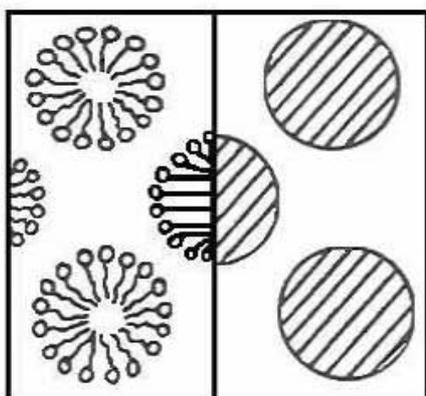


Figura 4.9. Fase cúbica centrada en una cara

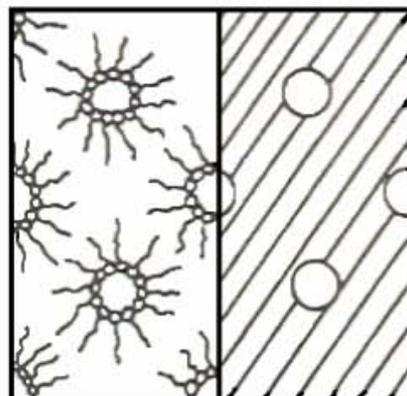


Figura 4.10. Fase cúbica inversa centrada en una cara

4.4.1.3 Regiones sólidas:

La zona de sólido es una región dentro del diagrama de fases en la que se encuentran concentraciones de tensoactivo mayores al 90% en peso y a bajas temperaturas. A medida que el número de moles de óxido de etileno (OE) aumenta, la curva de enturbiamiento desaparece, la región de cristales líquidos disminuye y las zonas de solidificación se incrementan en composición.⁵

⁵ SAGREDO SUAZO, C.

4.5 PUNTO DE ENTURBIAMIENTO

El punto de enturbiamiento (del inglés “cloud point” CP) es una característica que presentan los tensoactivos no iónicos y se manifiesta cuando una disolución agua-tensoactivo mediante agitación se calienta hasta presentar turbidez; por debajo del punto de enturbiamiento el tensoactivo se encuentra disuelto en la fase acuosa formando agregados micelares; conforme se incrementa la temperatura del sistema, los puentes de hidrógeno que solvatan la parte etoxilada se rompen y el número de agregación de las estructuras micelares aumenta; justo antes de trocar el punto de enturbiamiento, el tensoactivo no iónico presentará una curvatura convexa hacia el agua. La curvatura convexa de la monocapa adsorbida hacia el agua gradualmente cambiará a una curvatura cóncava, en ese momento la disolución se forma azulosa.⁶

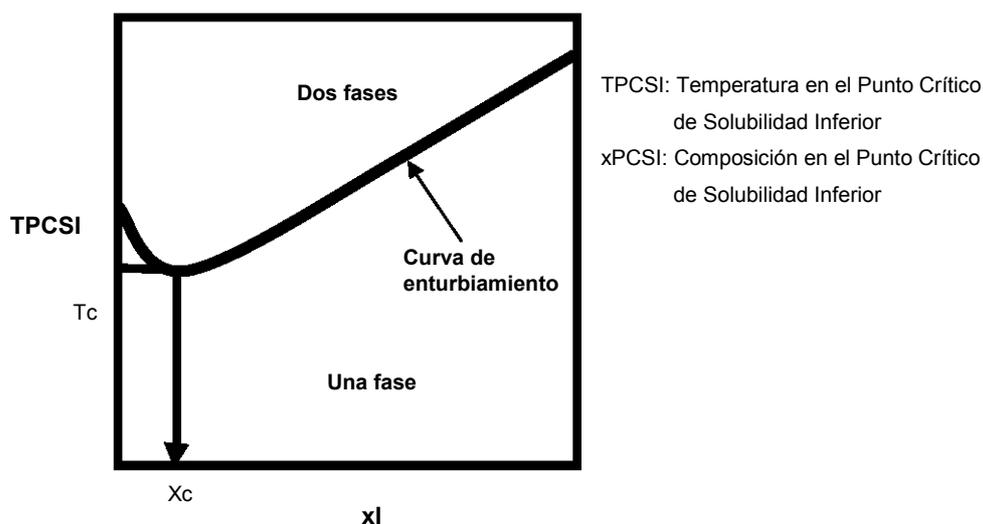


Figura 4.11. Diagrama binario de un tensoactivo no iónico en agua

Cuando la curvatura de la monocapa adsorbida es en promedio cero, el tensoactivo no iónico segrega de la fase acuosa y la disolución se separa en dos fases: una fase rica en agua y otra fase rica en tensoactivo.

⁶ KENJO, K.

Como se observa en la figura 4.11., la curva de enturbiamiento de un tensoactivo etoxilado presenta un mínimo en composición. Este punto mínimo corresponde al Punto Crítico de Solubilidad Inferior (P.C.S.I.), en este punto se alcanzan las menores tensiones interfaciales para un sistema agua-monomero, las vecindades del P.C.S.I. son de especial interés en el proceso de polimerización en emulsión porque el número de agregación de un tensoactivo no iónico es máximo, permitiendo una mayor solubilización de monómero y un tamaño de partícula homogéneo^{7,8}

En un tensoactivo no iónico a medida que se aumentan las moles de óxido de etileno, el punto de enturbiamiento se desplaza hacia mayores temperaturas. Esto se debe al incremento en la formación de puentes de hidrógeno entre el etoxilado y el agua, aumentando consecuentemente la solubilidad en el medio, por lo que es necesario un aumento en temperatura para lograr la insolubilización. A temperatura constante y al incrementar la concentración de tensoactivo, se promueve la generación local de cristales líquidos (cristales liotrópicos), presentándose dos fases: una fase líquida rica en tensoactivo con agua y otra fase rica en agua con tensoactivo disuelto.

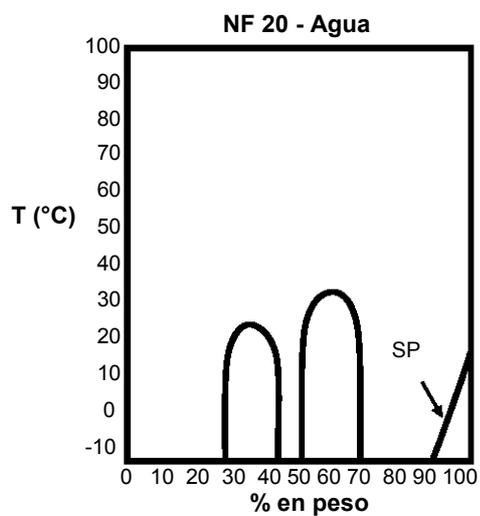
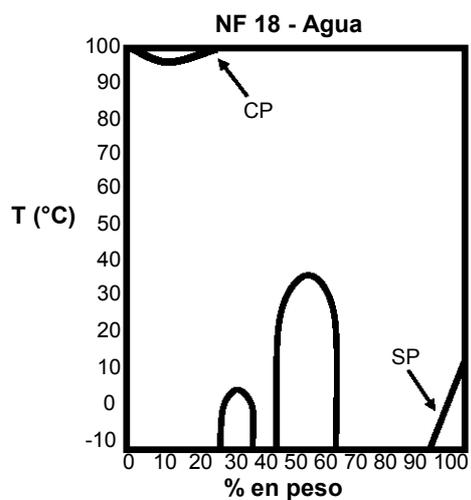
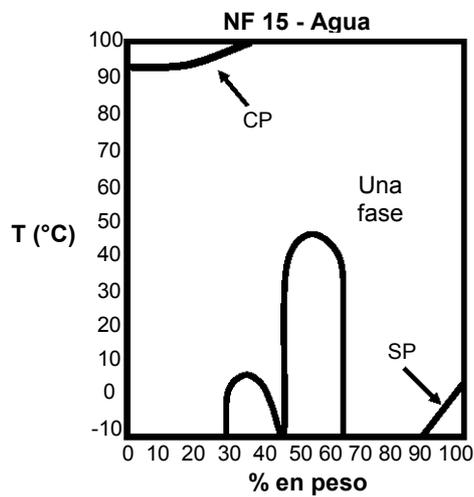
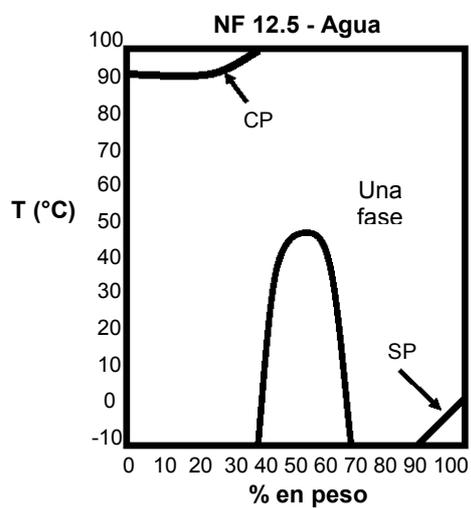
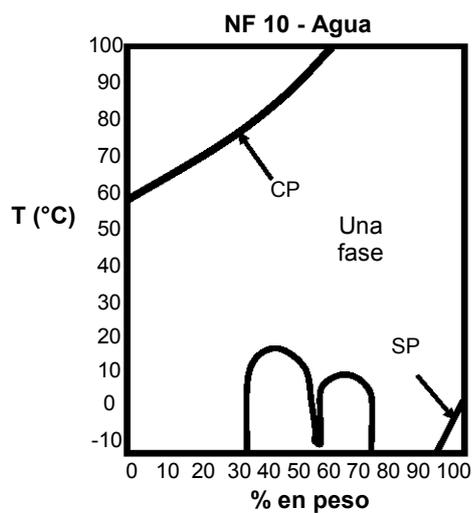
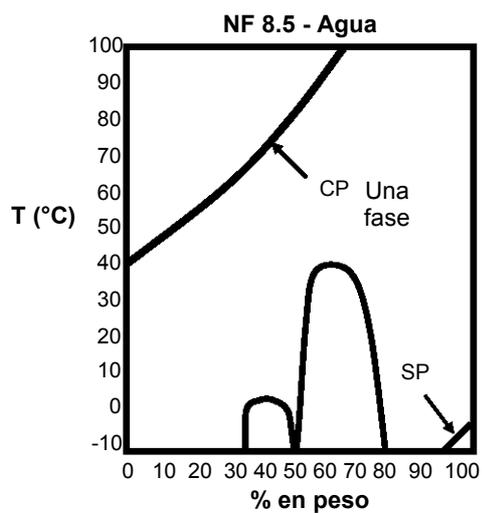
Para una familia homóloga de tensoactivos no iónicos el punto de enturbiamiento se desplaza hacia mayores temperaturas a medida que se aumenta el número de moles de óxido de etileno.⁶ En la figura 4.12., se observa, que a medida que se incrementan las moles de óxido de etileno(OE) en la molécula de tensoactivo, el diagrama de fases se modifica sustancialmente, cuando el número de moles de óxido de etileno es pequeño, se observa la curva completa de puntos de enturbiamiento, las regiones de cristales líquidos liotrópicos y el punto de solidificación (SP); a medida que el número de óxido de etileno va en aumento, la curva de enturbiamiento desaparece, la región de cristales líquidos liotrópicos disminuye y el punto de solidificación se incrementa en composición.

⁷. GUYOT, A; CHUDEJ, J.

⁸. AINSCOW, R.V.

⁶. KENJO, K.

CAPÍTULO IV DIAGRAMAS DE FASES



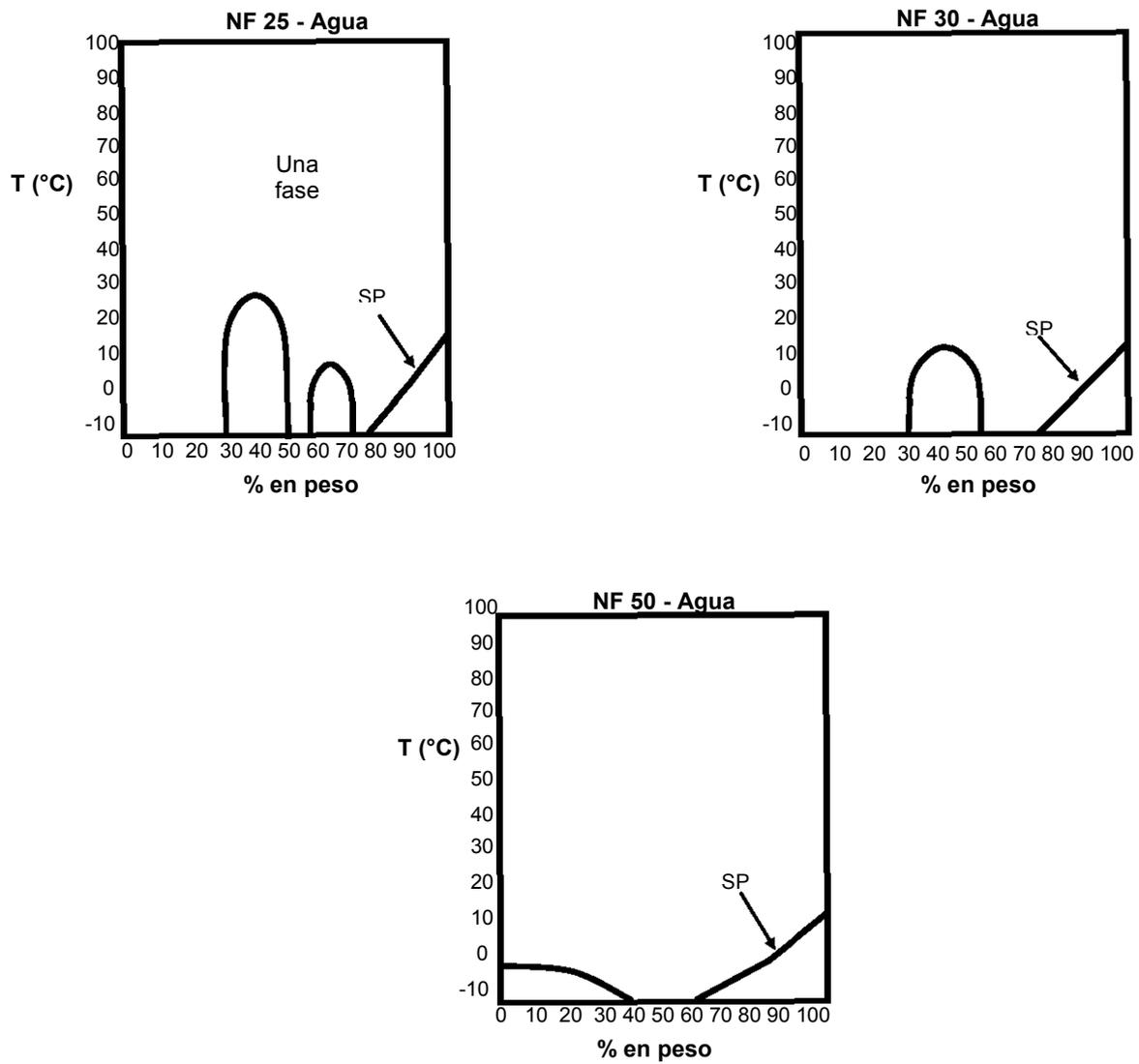


Figura 4.12. Variación del punto de enturbiamiento (CP), región de cristales líquidos y zonas de solidificación (SP) a medida que se incrementa la cantidad de óxidos de etileno en la cadena hidrofóbica (NF: nonil fenol etoxilado de n moles)

4.6 REFERENCIAS

Tesis:

- ✓ (5) SAGREDO SUAZO, Carlos Alberto. "Reciclado de Papel por Destintado". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2005.
- ✓ BARRAGÁN - VELÁZQUEZ, Alejandro; VALE - ESPEJEL, Dora E. "Nonilfenol Etoxilado, Propiedades Superficiales y de Bulto". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1988. (Referencia general importante para el lector).

Libros:

- ✓ (1) LEVINE, Ira. "Fisicoquímica", 1, 4ª edición. Mc Graw Hill, 348, 1996
- ✓ (2) CASTELLAN, Gilbert. "Fisicoquímica". Adison Wesley Longman. 2ª Edición, 1987.

Artículos y Publicaciones:

- ✓ (3) MATSUSHIMA, M; SHINODA K. Annual Meeting of Chemical Society, Japón, (1965).
- ✓ (4) TIDDY, G.J.T. Physics Reports. "Surfactant-Water Liquid Crystal Phases", (1982)

- ✓ (6) KENJO, K. "Colloid Chemical Studies of Phase Diagrams of Binary Polyoxyethylene Nonylphenyl Ether-Water Systems". Bulletin of the Chemical Society of Japan, 39, 685-694 (1966).
- ✓ (7) GUYOT, A; CHUDEJ, J. "Small Particle Size in Emulsion Polymerization Using Non-Ionic Stabilizers". Polymer, 40, 5233-5237 (1999).
- ✓ (8) AINSCOW, R.V. " Nonyl Phenol-Ethylene Oxide Condensates as Nonionic Surface Active Agents". Lankro Chemical LTd., Manufacturing Chemist and Aerosol News, (1965)

CAPÍTULO IV

DIAGRAMAS DE FASES

4.1 EQUILIBRIO ENTRE FASES

Fase es toda porción de un sistema con la misma estructura o arreglo atómico, con aproximadamente la misma composición y propiedades en todo el material que la constituye y con una interfase definida con otra fase vecina. Puede tener uno o varios componentes. Debe diferenciarse del concepto de componente, que se refiere al tipo de material que puede distinguirse de otro por su naturaleza de sustancia química diferente. Por ejemplo, una solución es un sistema homogéneo (una sola fase) pero sin embargo está constituida por al menos dos componentes.

Una sustancia pura (un solo componente) puede aparecer en dos estados físicos en determinadas condiciones y así identificarse dos fases con diferente organización atómica y diferentes propiedades cada una y con una clara superficie de separación entre ellas (interfase).

Los equilibrios entre fases pueden corresponder a los más variados tipos de sistemas heterogéneos: un líquido en equilibrio con su vapor, una solución saturada en equilibrio con el soluto en exceso, dos líquidos parcialmente solubles el uno en el otro, dos sólidos totalmente solubles en equilibrio con su fase fundida, dos sólidos parcialmente solubles en equilibrio con un compuesto formado entre ellos, etc. El objetivo es describir completamente el sistema. El comportamiento de estos sistemas en equilibrio se estudia por medio de diagramas de fase. Para describir el estado de equilibrio de un sistema de varias fases y diversas especies químicas deberemos conocer el número de variables intensivas independientes (grados de libertad) que definen el sistema y para conocer este número, así como para interpretar los diagramas de fases, se aplica la regla de las fases de Gibbs.

4.2 REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

En el equilibrio el número de incógnitas debe ser igual al número de ecuaciones. Las incógnitas son variables intensivas que no se conocen. El resto de las variables intensivas que se deben especificar se llaman Grados de Libertad. El número de variables se obtiene: por cada fase se tienen $(n_c - 1)$ fracciones mol independientes ya que la suma de todas las fracciones mol en una fase debe ser igual a uno; como se tienen n_F fases entonces habrá $n_F(n_c - 1)$ fracciones mol independientes; a la cantidad anterior se le suma 2 que corresponde a T y P. Por lo tanto:

$$\text{número de variables intensivas} = n_F(n_c - 1) + 2 \quad (4.1)$$

El número de ecuaciones se calcula: para cada componente se tienen $(n_F - 1)$ ecuaciones. En un sistema de dos fases corresponde 1 ecuación por componente, en un sistema de tres fases corresponden 2 ecuaciones por componente y como se tiene n_c componentes, el número total de ecuaciones es:

$$NT_{ec} = n_c(n_F - 1) \quad (4.2)$$

Por lo tanto:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Grados} \\ \text{de libertad} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{número} \\ \text{de variables} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{número} \\ \text{de ecuaciones} \end{array} \right) \quad (4.3)$$

$$F = n_F(n_c - 1) + 2 - n_c(n_F - 1) \quad (4.4)$$

Simplificando se obtiene la ecuación conocida como Regla de las Fases de Gibbs:

$$F = n_c - n_F + 2 \quad (4.5)$$

Donde F es el número de grados de libertad, n_c es el número de componentes y n_F representa el número de fases presentes

4.3 DIAGRAMAS DE FASES

En termodinámica se denomina diagrama de fase a la representación gráfica de las fronteras entre diferentes estados de la materia.

A partir de los diagramas de fase se puede obtener información como: Conocer que fases están presentes a diferentes composiciones y temperaturas bajo condiciones de enfriamiento lento (equilibrio), averiguar la solubilidad, en el estado sólido y en el equilibrio, de un elemento (o compuesto) en otro, determinar la temperatura en la cual una aleación enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar y la temperatura a la cual ocurre la solidificación y conocer la temperatura a la cual comienzan a fundirse diferentes fases.

4.3.1 DIAGRAMAS DE FASES PARA SISTEMAS DE DOS COMPONENTES¹

Al existir dos componentes en el sistema en consideración la regla de las fases queda:

$$F = 4 - n_F \quad (4.6)$$

Para un sistema con dos componentes y una fase $F = 3$. Las tres variables intensivas independientes son P , T y una de las fracciones molares. Por conveniencia se suelen mantener P o T constantes y se representa gráficamente un diagrama de fases bidimensional que es un corte transversal de la representación tridimensional. Un sistema de dos componentes se denomina sistema binario

¹ LEVINE, I.

4.3.1.1 Equilibrio líquido-líquido

Los diagramas de fases líquido-líquido pueden presentar Puntos Críticos de Solubilidad Inferior (P.C.S.I.) y/o Puntos Críticos de Solubilidad Superior (P.C.S.S.).

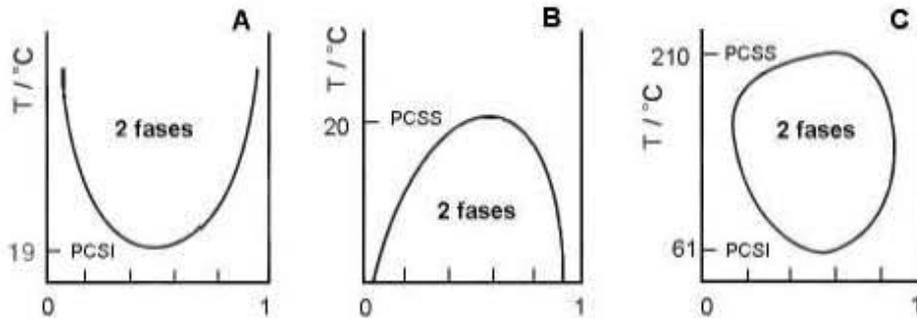


Figura 4.1. Diagramas de fases líquido-líquido con PCSI(A), PCSS (B), o ambos puntos (C)

4.3.1.2 Equilibrio sólido-líquido

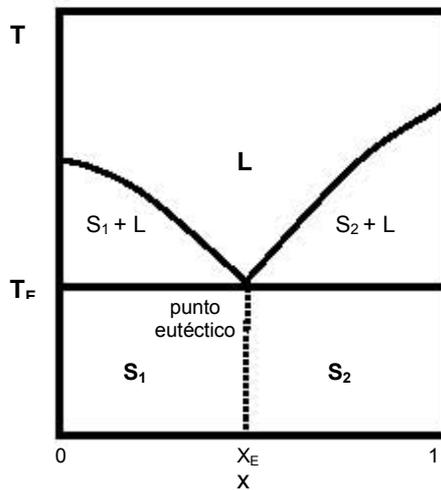


Figura 4.2. Diagramas de equilibrio de fases líquido-sólido

4.4 DIAGRAMAS DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO²

Al agregar un líquido puro en otro líquido con las mismas características y no presentarse una separación de fases, se considera que los líquidos son miscibles entre sí; sin embargo no todos los líquidos son completamente miscibles entre sí, las mezclas existentes entre el extremo de la completa miscibilidad y el de la inmiscibilidad se consideran pares de líquidos parcialmente miscibles, es decir que no se mezclan en todas proporciones a todas las temperaturas. La temperatura del sistema afecta a las composiciones a las que ocurren las separaciones y la coalescencia de las fases, debido a esto, para sistemas binarios, existen tres tipos de sistemas:

a) Sistema con Punto Crítico de Solubilidad Superior (P.C.S.S.): La solubilidad aumenta con el aumento de la temperatura, presentan puntos críticos de solubilidad superior. La región comprendida por debajo de la curva representa la zona de dos fases, mientras que la región por encima de la curva representa la región de una fase.

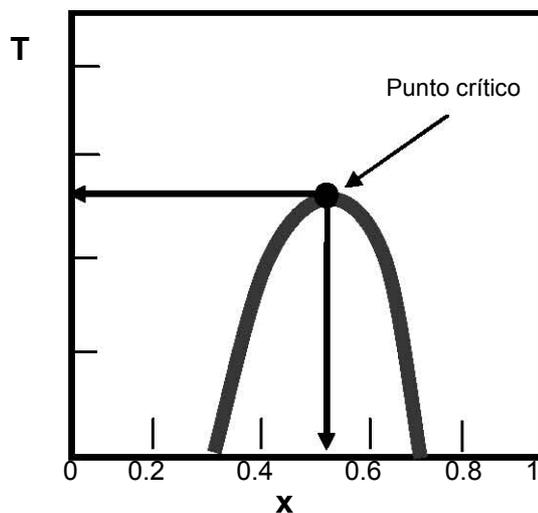


Figura 4.3. Diagrama de fases con Punto Crítico de Solubilidad Superior

² CASTELLAN, G.

b) Sistema con Punto Crítico de Solubilidad Inferior (P.C.S.I.): La solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura, presenta puntos críticos de solubilidad inferior. La región comprendida por encima de la curva representa la región de dos fases, mientras que la región por debajo de la curva es la región de una fase.

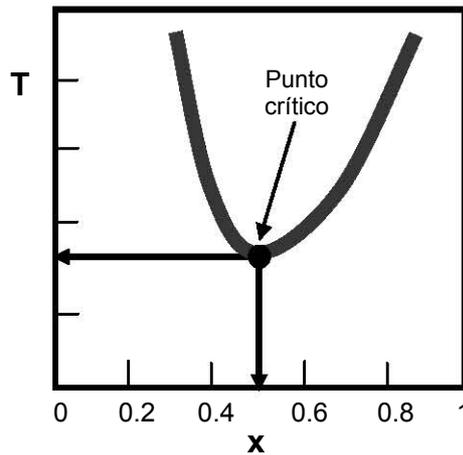
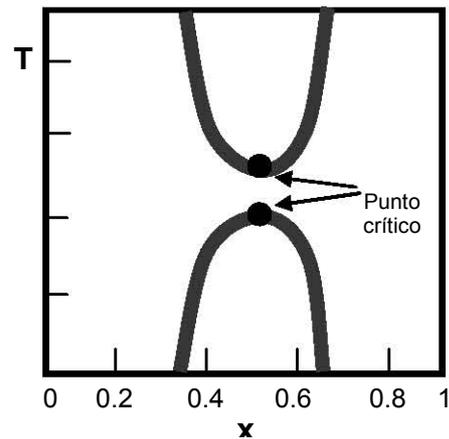
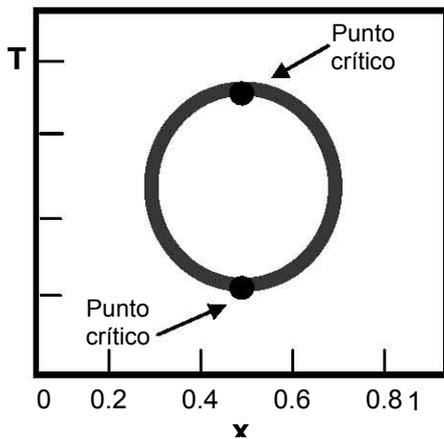


Figura 4.4. Diagrama de fases con Punto Crítico de Solubilidad Inferior

c) Sistema con dos Puntos Críticos de Solubilidad: Existe solubilidad a altas y a bajas temperaturas. Presenta puntos críticos de solubilidad inferior y superior. La región dentro de la curva representa la región de dos fases, mientras la región fuera de la curva es la región de una fase



Figuras 4.5. y 4.6. Diagramas con Punto Crítico Superior e Inferior

4.4.1 DIAGRAMAS DE FASES DE TENSOACTIVOS ETOXILADOS

Con la gran diferencia de un diagrama de fases de un sistema líquido-líquido convencional y en equilibrio, donde se presentan dos regiones morfológicas: una fase líquida, un domo que las circunda y otra fase líquida con sólo un punto crítico superior, en los diagramas de fases de los productos etoxilados con el agua existen zonas isotrópicas diferentes (región en donde el valor numérico de sus propiedades físicas es constante en todas las direcciones en las que se determinen) que originan la formación de micelas, además de dos zonas anisotrópicas de cristales líquidos (zona en donde el valor de sus propiedades físicas es distinto en cualquier dirección en que se determine) con puntos críticos superiores, un domo cerrado y una región de doble punto de enturbiamiento.

4.4.1.1 Regiones isotrópicas:

Cuando se eleva la temperatura de una solución de nonil fenol etoxilado con 10 moles de óxido de etileno en agua por arriba del punto de enturbiamiento, el sistema se separa en dos fases, una acuosa y la que contiene el tensoactivo; la composición que va a tener cada fase es la composición de la curva de enturbiamiento que se representa por la solubilidad del agua y del nonil fenol etoxilado, en la fase acuosa (donde hay una pequeña cantidad de tensoactivo disperso) y la fase de tensoactivo (donde hay una gran cantidad de agua disuelta) van a representar regiones isotrópicas.

El contenido de agua en la fase de tensoactivo se incrementa progresivamente con el decremento de la temperatura y llega a ser hasta del 90% a una temperatura ligeramente superior al punto de enturbiamiento. Al descender más la temperatura, el sistema alcanza una fase continua al grado de que con una temperatura ligeramente más baja que la del punto de enturbiamiento (1°C) se observa una tercera región isotrópica.

El punto a la menor temperatura de la línea límite entre una y dos fases, se denomina punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) y es un parámetro propio de 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. En el PCSI el número de agregación de un tensoactivo no iónico es máximo.

4.4.1.2 Regiones anisotrópicas

Al agregar un tensoactivo al agua hay 2 tipos de comportamiento: el primero se presenta cuando el tensoactivo es prácticamente insoluble y permanece como cristal, más una solución acuosa del tensoactivo en forma de monómero. El segundo caso ocurre cuando una parte del tensoactivo se disuelve para formar un cristal líquido liotrópico (se presenta un cristal líquido liotrópico cuando la estructura ordenada de un cristal se rompe en secciones debido a la acción de un solvente dando como resultado un estado intermedio entre el cristal y el líquido) y éste a su vez puede disolverse en más cantidad de agua para formar una solución micelar acuosa.

Cristales líquidos liotrópicos

Cerca del punto Krafft (temperatura a la cual la solubilidad del monómero es muy pequeña y por tanto no se forman micelas) la mayoría de los tensoactivos no iónicos tienen una región angosta de temperatura en la cual forman micelas pero no cristales líquidos. En casi todo el intervalo de temperaturas entre el punto Krafft y el punto de fusión del tensoactivo, se forman cristales líquidos liotrópicos.

Los cristales líquidos liotrópicos se encuentran en la vida diaria con la misma frecuencia que las soluciones micelares, aunque normalmente su presencia no es advertida, no obstante que existen productos que se venden en forma de cristales líquidos, como son algunas soluciones de detergentes no iónicos y catiónicos.

La formación de cristales líquidos liotrópicos se puede considerar desde dos puntos de vista. Los cristales líquidos pueden estudiarse como arreglos ordenados de micelas, en este sentido se consideran surgidos de las interacciones entre las micelas, cuando se tienen grandes concentraciones de tensoactivo. El punto de vista alternativo considera que las fases de cristal líquido se encuentran en un estado intermedio entre la fase sólida y la líquida, En este caso la formación de cristales líquidos se atribuye a la aparición de interacciones intermoleculares fuertes en intervalos cortos como las existentes entre los sólidos.

Un tensoactivo no iónico en agua puede formar diversas fases de cristales líquidos, las cuales varían en la estructura de las micelas, estas regiones de cristales líquidos, ocurren en presencia de fracciones significativas de tensoactivo (mayores al 10%). Las fases bien establecidas de cristales líquidos son: lamelar, hexagonal y cúbica.³

³ MATSUSHIMA, M; SHINODA K.

Fase lamelar: Conocida como la fase ordenada, en ella, las moléculas de tensoactivo se arreglan en capas dobles separadas por capas de agua. Las capas se extienden a grandes distancias, del orden de micrómetros o más. Esta fase presenta birrefringencia.⁴

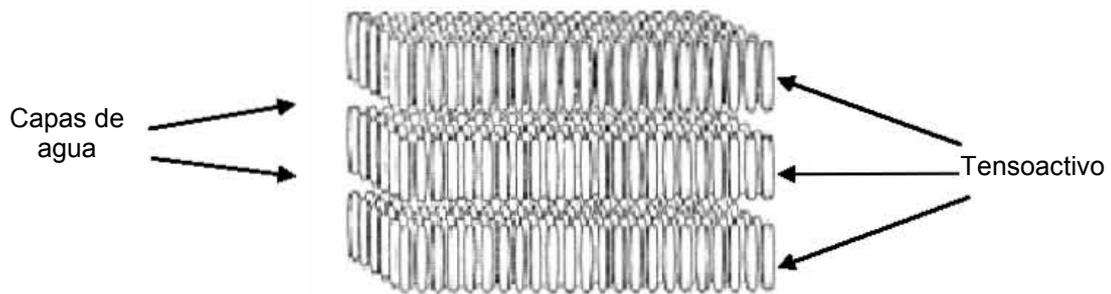


Figura 4.7. Fase lamelar

Fase hexagonal: Hay dos estructuras de fase bien establecidas, la hexagonal y la hexagonal inversa. La fase hexagonal consiste en cilindros de longitud indefinida formados por micelas y separados por una región continua de agua. En la fase hexagonal inversa las cadenas de hidrocarburos ocupan los espacios entre cilindros de agua hexagonalmente empacados, de longitud indefinida.

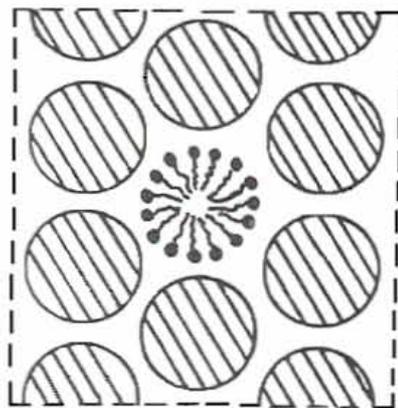


Figura 4.8. Fase hexagonal

⁴ TIDDY, G.J.T.

Fase cúbica: Usualmente conocida como fase “viscosa isotrópica”. Hay al menos dos tipos de esta estructura: fase normal e inversa. Una estructura propuesta para estas fases involucra micelas normales empacadas en algunos tipos de arreglos cúbicos. Esta fase ocurre a composiciones entre la fase lamelar y la hexagonal. El segundo tipo de estructura tiene varillas cortas de tensoactivo o de agua, unidas para formar una malla continua. Las fases cúbicas son más viscosas que las lamelares y hexagonales. No presentan birrefringencia.

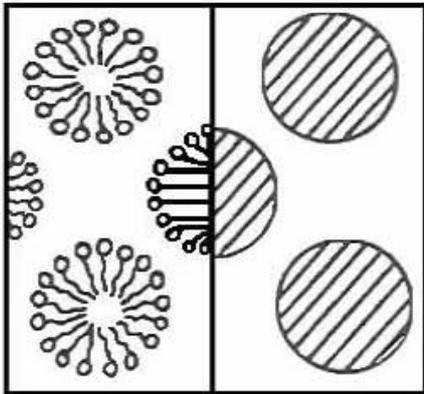


Figura 4.9. Fase cúbica centrada en una cara

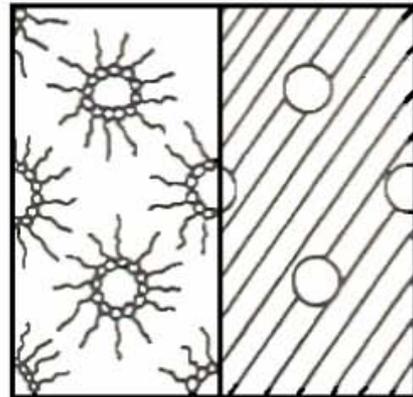


Figura 4.10. Fase cúbica inversa centrada en una cara

4.4.1.3 Regiones sólidas:

La zona de sólido es una región dentro del diagrama de fases en la que se encuentran concentraciones de tensoactivo mayores al 90% en peso y a bajas temperaturas. A medida que el número de moles de óxido de etileno (OE) aumenta, la curva de enturbiamiento desaparece, la región de cristales líquidos disminuye y las zonas de solidificación se incrementan en composición.⁵

⁵ SAGREDO SUAZO, C.

4.5 PUNTO DE ENTURBIAMIENTO

El punto de enturbiamiento (del inglés “cloud point” CP) es una característica que presentan los tensoactivos no iónicos y se manifiesta cuando una disolución agua-tensoactivo mediante agitación se calienta hasta presentar turbidez; por debajo del punto de enturbiamiento el tensoactivo se encuentra disuelto en la fase acuosa formando agregados micelares; conforme se incrementa la temperatura del sistema, los puentes de hidrógeno que solvatan la parte etoxilada se rompen y el número de agregación de las estructuras micelares aumenta; justo antes de trocar el punto de enturbiamiento, el tensoactivo no iónico presentará una curvatura convexa hacia el agua. La curvatura convexa de la monocapa adsorbida hacia el agua gradualmente cambiará a una curvatura cóncava, en ese momento la disolución se forma azulosa.⁶

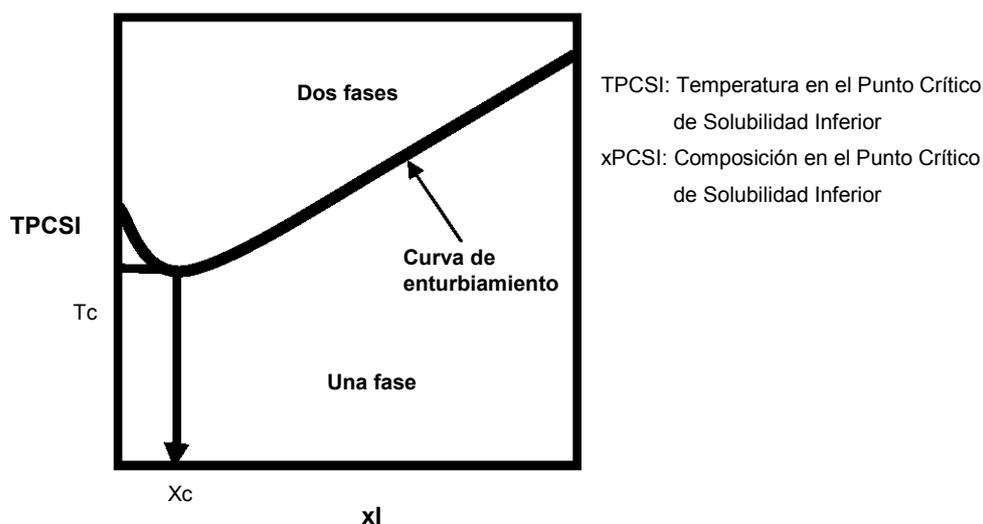


Figura 4.11. Diagrama binario de un tensoactivo no iónico en agua

Cuando la curvatura de la monocapa adsorbida es en promedio cero, el tensoactivo no iónico segrega de la fase acuosa y la disolución se separa en dos fases: una fase rica en agua y otra fase rica en tensoactivo.

⁶ KENJO, K.

Como se observa en la figura 4.11., la curva de enturbiamiento de un tensoactivo etoxilado presenta un mínimo en composición. Este punto mínimo corresponde al Punto Crítico de Solubilidad Inferior (P.C.S.I.), en este punto se alcanzan las menores tensiones interfaciales para un sistema agua-monomero, las vecindades del P.C.S.I. son de especial interés en el proceso de polimerización en emulsión porque el número de agregación de un tensoactivo no iónico es máximo, permitiendo una mayor solubilización de monómero y un tamaño de partícula homogéneo^{7,8}

En un tensoactivo no iónico a medida que se aumentan las moles de óxido de etileno, el punto de enturbiamiento se desplaza hacia mayores temperaturas. Esto se debe al incremento en la formación de puentes de hidrógeno entre el etoxilado y el agua, aumentando consecuentemente la solubilidad en el medio, por lo que es necesario un aumento en temperatura para lograr la insolubilización. A temperatura constante y al incrementar la concentración de tensoactivo, se promueve la generación local de cristales líquidos (cristales liotrópicos), presentándose dos fases: una fase líquida rica en tensoactivo con agua y otra fase rica en agua con tensoactivo disuelto.

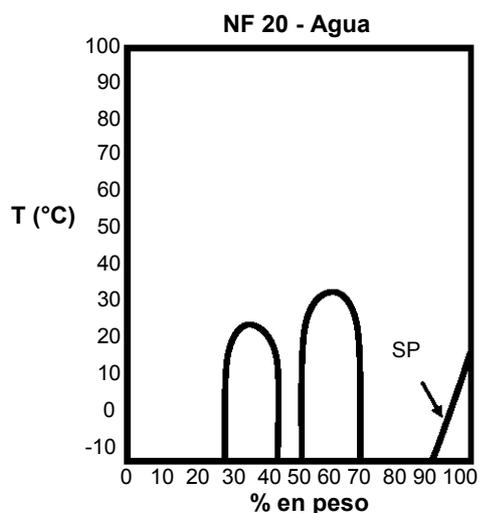
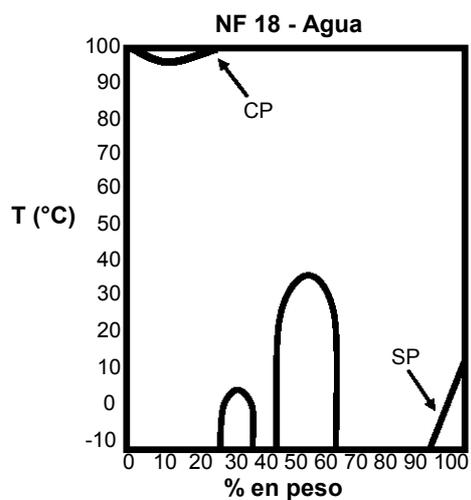
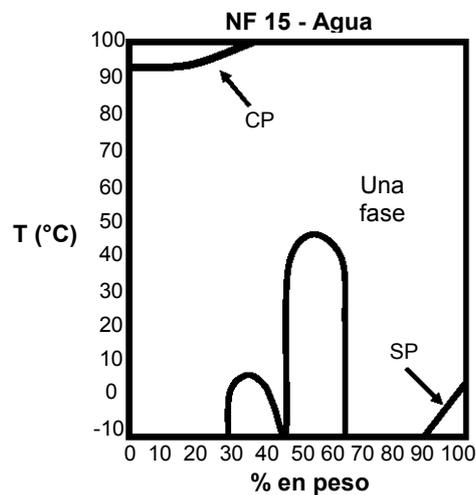
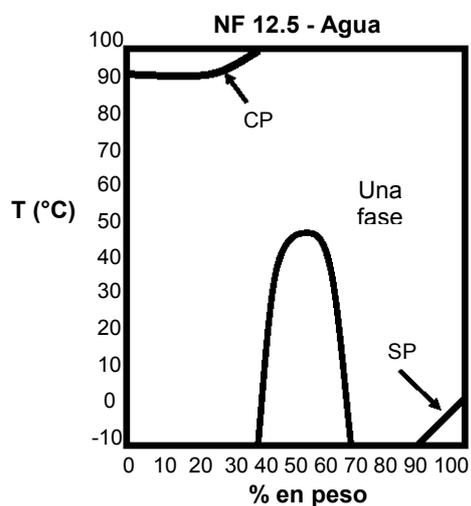
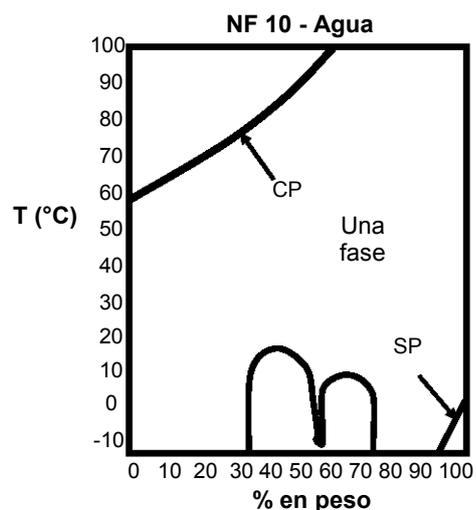
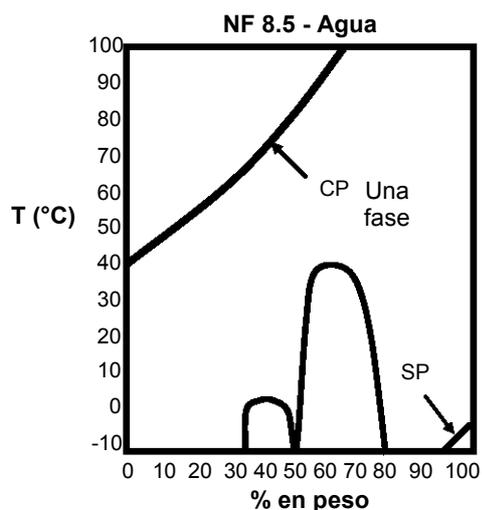
Para una familia homóloga de tensoactivos no iónicos el punto de enturbiamiento se desplaza hacia mayores temperaturas a medida que se aumenta el número de moles de óxido de etileno.⁶ En la figura 4.12., se observa, que a medida que se incrementan las moles de óxido de etileno(OE) en la molécula de tensoactivo, el diagrama de fases se modifica sustancialmente, cuando el número de moles de óxido de etileno es pequeño, se observa la curva completa de puntos de enturbiamiento, las regiones de cristales líquidos liotrópicos y el punto de solidificación (SP); a medida que el número de óxido de etileno va en aumento, la curva de enturbiamiento desaparece, la región de cristales líquidos liotrópicos disminuye y el punto de solidificación se incrementa en composición.

⁷. GUYOT, A; CHUDEJ, J.

⁸. AINSCOW, R.V.

⁶. KENJO, K.

CAPÍTULO IV DIAGRAMAS DE FASES



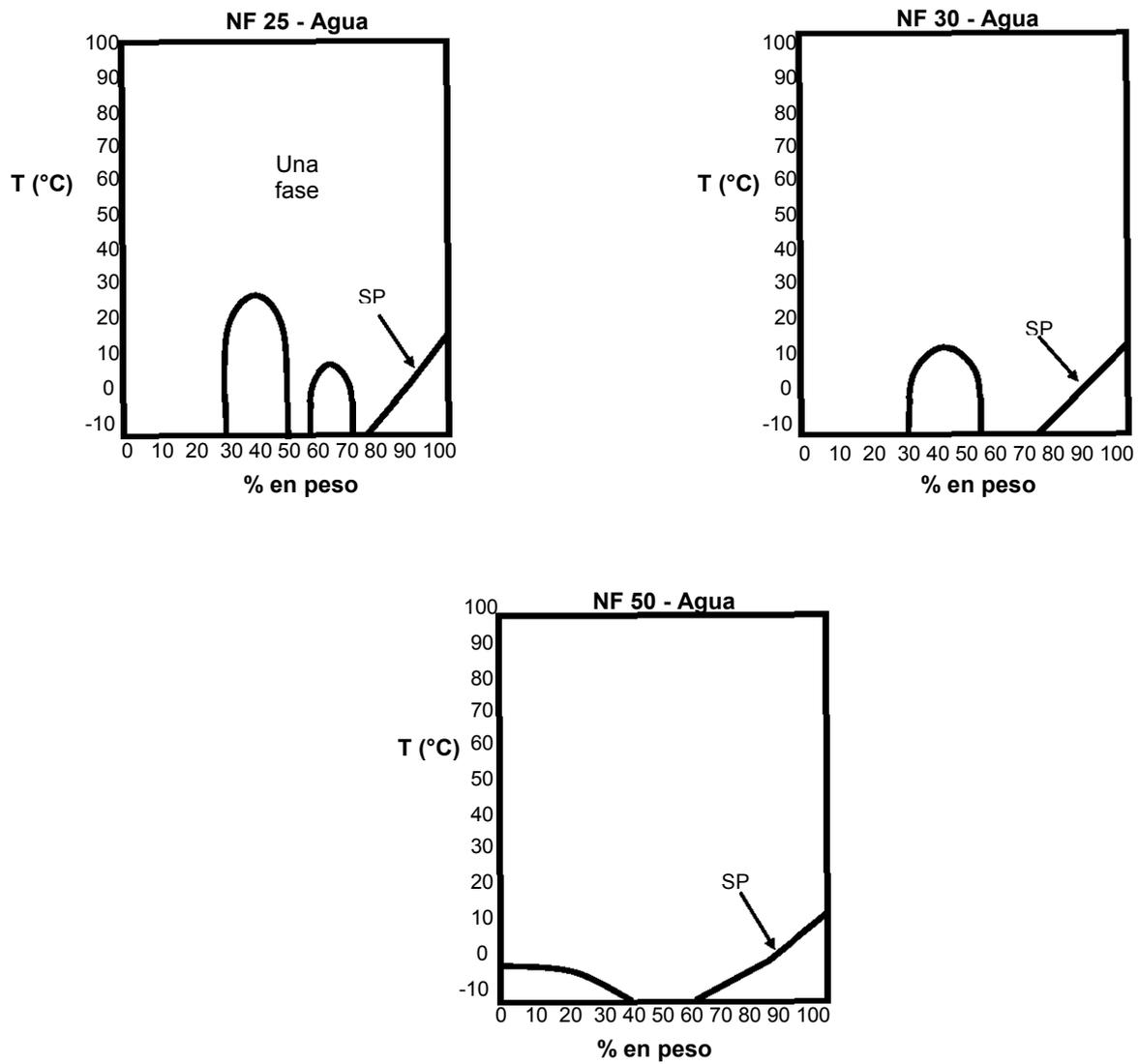


Figura 4.12. Variación del punto de enturbiamiento (CP), región de cristales líquidos y zonas de solidificación (SP) a medida que se incrementa la cantidad de óxidos de etileno en la cadena hidrofóbica (NF: nonil fenol etoxilado de n moles)

4.6 REFERENCIAS

Tesis:

- ✓ (5) SAGREDO SUAZO, Carlos Alberto. "Reciclado de Papel por Destintado". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2005.
- ✓ BARRAGÁN - VELÁZQUEZ, Alejandro; VALE - ESPEJEL, Dora E. "Nonilfenol Etoxilado, Propiedades Superficiales y de Bulto". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1988. (Referencia general importante para el lector).

Libros:

- ✓ (1) LEVINE, Ira. "Fisicoquímica", 1, 4ª edición. Mc Graw Hill, 348, 1996
- ✓ (2) CASTELLAN, Gilbert. "Fisicoquímica". Adison Wesley Longman. 2ª Edición, 1987.

Artículos y Publicaciones:

- ✓ (3) MATSUSHIMA, M; SHINODA K. Annual Meeting of Chemical Society, Japón, (1965).
- ✓ (4) TIDDY, G.J.T. Physics Reports. "Surfactant-Water Liquid Crystal Phases", (1982)

- ✓ (6) KENJO, K. "Colloid Chemical Studies of Phase Diagrams of Binary Polyoxyethylene Nonylphenyl Ether-Water Systems". Bulletin of the Chemical Society of Japan, 39, 685-694 (1966).
- ✓ (7) GUYOT, A; CHUDEJ, J. "Small Particle Size in Emulsion Polymerization Using Non-Ionic Stabilizers". Polymer, 40, 5233-5237 (1999).
- ✓ (8) AINSCOW, R.V. " Nonyl Phenol-Ethylene Oxide Condensates as Nonionic Surface Active Agents". Lankro Chemical LTd., Manufacturing Chemist and Aerosol News, (1965)

CAPÍTULO V TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

La interfase es la región límite entre dos fases volumétricas homogéneas inmiscibles; esta discontinuidad entre fases se presenta siempre que existan dos o más fases homogéneas en un sistema. Cuando una de las fases es gaseosa a la interfase se le conoce como superficie. Las fuerzas de atracción están dirigidas hacia el seno del líquido y las fuerzas de repulsión hacia la superficie, éstas causan el fenómeno de la tensión superficial para interfases líquido gas o tensión interfacial para interfases líquido-líquido.

5.1 TENSIÓN SUPERFICIAL

La tensión superficial se define como la energía necesaria para aumentar la superficie por unidad de área o el trabajo requerido para aumentar el área de la superficie a temperatura constante. La tensión superficial se expresa en dinas/cm, ergios/cm² o mN/m. En término de trabajo, la tensión superficial se puede expresar como:

$$dw = \sigma dA \quad (5.1)$$

Donde w es el trabajo invertido en crear el área de superficie A y σ es la tensión superficial

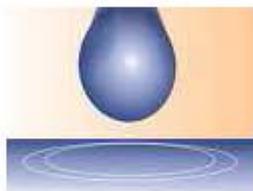


Figura 5.1. Tensión superficial

5.2 PRESIÓN SUPERFICIAL

Se define como la diferencia entre la tensión superficial del disolvente puro y la tensión superficial de una solución a cualquier composición. Para un sistema binario se representa:

$$\pi = \sigma_1^0 - \sigma \quad (5.2)$$

Donde π es la presión de superficie, que es prácticamente independiente de la temperatura, σ_1^0 es la tensión superficial del disolvente puro y σ es la tensión superficial de la mezcla soluto-disolvente a cualquier composición. La presión de superficie es una energía relativa y característica para cada sistema ya que sin efectos de cambios de temperatura mide únicamente el decremento energético de la superficie con respecto al solvente puro. Para el caso en el que la solución está formada por el soluto puro se tiene la diferencia máxima de tensiones superficiales y por lo tanto, la presión máxima de superficie (π^0); representada por la siguiente ecuación:

$$\pi^0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0 \quad (5.3)$$

5.3 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS SUPERFICIALES

5.3.1 Ecuación de Gibbs-Duhem

La energía interna para sistemas abiertos homogéneos, se define como:

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i d n_i \quad (5.4)$$

Donde, U es la energía interna, S la entropía, V es el volumen, T es la temperatura, P la presión, μ_i es el potencial químico del componente i . El término $\sum_i \mu_i d n_i$ hace referencia a los diferentes componentes del sistema.

Para la región superficial (*):

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (5.5)$$

De la ecuación anterior se sabe que las variables extensivas U^* , S^* , V^* , a y n_i^*

$$dH^* = TdS^* + V^* dP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (5.6)$$

$$dA^* = -SdT^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (5.7)$$

$$dG^* = -SdT^* + V^* dP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (5.8)$$

Las ecuaciones anteriores son las diferenciales totales de la entalpía, H ; la energía libre de Hemholtz, A ; y la energía libre de Gibbs, en función del trabajo superficial. Debido a que la ecuación (5.5) es función únicamente de propiedades extensivas, se puede recurrir a la forma integral:

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma a + \sum_i \mu_i n_i^* \quad (5.9)$$

Al diferenciar la ecuación (5.9)

$$dU^* = TdS^* + S^* dT - PdV^* - V^* dP + \sigma da + ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^* + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad (5.10)$$

A partir de la diferencia de las ecuaciones (5.5) y (5.10) se obtiene la ecuación de Gibbs-Duhem para superficies, en la cual la temperatura, presión, tensión superficial y potencial químico no varían de manera independiente.

$$S^* dT - V^* dP + ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (5.11)$$

5.3.2 Ecuación de adsorción de Gibbs

Bajo condiciones isotérmicas el primer término de la ecuación (5.11) desaparece y el segundo de igual forma cuando se considera a la superficie como un plano geométrico de separación y por lo tanto de volumen cero (primera convención de Gibbs). La ecuación se reduce a:

$$a d\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (5.12)$$

La concentración de superficie o superficial Γ_i , (moles/cm²), es el número de moles del componente i en la superficie por unidad de área:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad (5.13)$$

Sustituyendo (5.13) en (5.12) queda:

$$d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (5.14)$$

En un sistema binario (disolvente-tensoactivo), la ecuación (5.14) queda:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (5.15)$$

Siguiendo la convención de Gibbs (segunda convención) $\Gamma_1 = 0$

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (5.16)$$

La tensión superficial disminuye con la temperatura y afecta tanto a solutos como a disolventes. Para cancelar este efecto, es común escribir la ecuación (5.16) en términos de presión superficial π en lugar de tensión superficial, que corresponde físicamente a una presión superficial bidimensional.

La presión superficial es la diferencia de tensión superficial del disolvente puro σ^0 y de la solución σ , $\pi = \sigma_1^0 - \sigma$, que es la ecuación (5.3). Los decrementos en tensión corresponden idénticamente a los incrementos en la presión superficial:

$$d\pi = -d\sigma \quad (5.17)$$

Por lo tanto la ecuación (5.16) se puede escribir como:

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (5.18)$$

Para sistemas no ideales, el potencial químico de una mezcla binaria se expresa de la siguiente manera:

$$\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln a_c \quad (5.19)$$

Donde μ^0 es el potencial estándar, a_c es la actividad que es función de la composición, el superíndice b indica que se refiere al seno de la disolución(bulto). La actividad del segundo componente se puede expresar como el producto de una constante por la composición, a este parámetro se le denomina coeficiente de actividad. El coeficiente de actividad es igual a la unidad cuando $x \rightarrow 0$

$$\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln x \quad (5.20)$$

Al diferenciar la ecuación anterior se tiene:

$$d\mu^b = RT d \ln x \quad (5.21)$$

Se sustituye la ecuación (5.20) en la ecuación (5.18):

$$d\pi = \Gamma RT d \ln x \quad (5.22)$$

Despejando Γ :

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (5.23)$$

o

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (5.24)$$

Donde R es la constante de los gases en ergios/mol K, T es la temperatura absoluta y Γ es la concentración en la superficie en mol/cm².

5.3.3 Región de saturación y Concentración Micelar Crítica

El límite de la ecuación de adsorción de Gibbs cuando $x \rightarrow x_{cmc}$ y $\pi \rightarrow \pi_s$ permite la evaluación inmediata del parámetro $\Gamma_s RT$.¹

$$\Gamma_s = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{m\acute{a}xima} \quad (5.25)$$

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.²

¹. TORREBLANCA CRUZ, O.

². GRACIA-FADRIQUE, J.

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 la concentración micelar crítica (CMC). Después de la CMC la población de tensoactivo se divide en la que micela y la que no micela. La concentración micelar crítica se encuentra en valores de concentración que varían entre 10^{-5} y 10^{-7} . Termodinámicamente la concentración micelar crítica se obtiene considerando que en sus vecindades, la derivada es una constante.² En la siguiente figura se observa la pendiente máxima equivalente a la derivada máxima; en la región de saturación, se observa un cambio de régimen que representa la formación de agregados micelares.

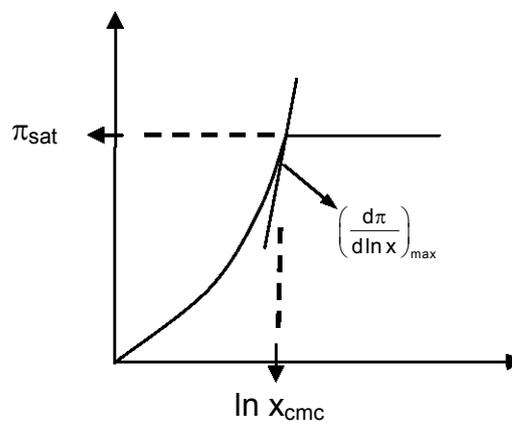


Figura 5.2. Representación de la derivada máxima

La superficie en condiciones de saturación, se comporta de la siguiente manera:

$$x \rightarrow x_{cmc} \quad (5.26)$$

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_s \quad (5.27)$$

$$\pi \rightarrow \pi_s \quad (5.28)$$

$$\theta \rightarrow 1 \quad (5.29)$$

$$\left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right) \rightarrow \text{m á x i m a} \quad (5.30)$$

² GRACIA-FADRIQUE, J.

Se tiene la ecuación (5.25):

$$\Gamma_s = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{\text{máxima}} \quad (5.25)$$

Despejando se obtiene:

$$d\pi = \Gamma_s RT d \ln x \quad (5.31)$$

o

$$d\pi = \Gamma_{\text{max}} RT d \ln x \quad (5.32)$$

Se integra la ecuación (5.32) en las vecindades de la concentración micelar crítica:

$$\int_{\pi}^{\pi_{\text{max}}} d\pi = \Gamma_{\text{max}} RT \int_x^{x_{\text{cmc}}} d \ln x \quad (5.33)$$

$$\pi_s - \pi = \Gamma_{\text{max}} RT (\ln x_{\text{cmc}} - \ln x) \quad (5.34)$$

Acomodando los términos:

$$\pi = (\pi_s - \Gamma_{\text{max}} RT \ln x_{\text{cmc}}) + \Gamma_{\text{max}} RT \ln x \quad (5.35)$$

La pendiente corresponde a $\Gamma_{\text{max}} RT$ y la ordenada al origen es $\pi_{\text{máx}} - \Gamma_{\text{máx}} RT \ln x_{\text{cmc}}$

La ecuación (5.35) permite determinar Γ_s y x_{cmc} a través de las regiones lineales experimentales y la curva de tensión.³

³ NOVELO, A.M.

5.4 ECUACIONES DE ESTADO DE SUPERFICIES

5.4.1 Isotherma de Langmuir

La velocidad de adsorción es proporcional a la fracción de espacios vacíos multiplicada por la fracción mol de tensoactivo en el seno del líquido

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}}(1 - \theta)x \quad (5.36)$$

La velocidad de desorción es proporcional a la fracción de espacios ocupados:

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}}\theta \quad (5.37)$$

En un sistema en equilibrio la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción:

$$v_{\text{ads}} = v_{\text{des}} \quad (5.38)$$

$$k_{\text{ads}}x(1 - \theta) = k_{\text{des}}\theta \quad (5.39)$$

La cobertura superficial θ está definida por:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad (5.40)$$

En términos de θ , los espacios ocupados son:

$$\frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}}x(1 - \theta) = \theta \quad (5.41)$$

A partir de la definición del coeficiente de reparto o coeficiente de reparto seno del líquido(bulto)-superficie, β :

$$\beta = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (5.42)$$

Se sustituye la ecuación (5.42) en la ecuación (5.41):

$$\beta x(1 - \theta) = \theta \quad (5.43)$$

$$\beta x - \beta \theta x = \theta \quad (5.44)$$

$$\beta x = \theta(1 + \beta x) \quad (5.45)$$

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (5.46)$$

La ecuación (5.46) es la Isoterma de Langmuir que relaciona las propiedades del seno del líquido (bulto) y de la superficie.

5.4.2 Ecuación de estado de Langmuir

La ecuación de estado de Langmuir se obtiene igualando la ecuación de adsorción de Gibbs con la ecuación de Langmuir e integrando:⁴

$$\frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (5.47)$$

$$d\pi = \Gamma_s RT \frac{\beta dx}{1 + \beta x} \quad (5.48)$$

⁴. BRUNAUER,S.; EMETTAND,P.H.; TELLER,E.T.

$$\int_0^{\pi} d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x \frac{\beta dx}{1 + \beta x} \quad (5.48)$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (5.49)$$

La ecuación (5.49) es la ecuación de estado de Langmuir para una monocapa.

La ecuación de estado de Langmuir se puede expresar en función de la cobertura superficial, a partir de la Isoterma de Langmuir, ecuación (5.46):

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (5.46)$$

$$1 - \theta = \frac{1}{1 + \beta x} \quad (5.50)$$

$$\ln(1 - \theta) = -\ln(1 + \beta x) \quad (5.51)$$

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1 - \theta) \quad (5.52)$$

La ecuación de estado de Langmuir (5.52) contiene los parámetros fundamentales para describir a la superficie: el efecto hidrofóbico y la concentración superficial $\Gamma_s RT$. El coeficiente de reparto, β , indica como y con que 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

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.

⁵. HINOJOSA, H.; LEMUS, M.G.; GRACIA-FADRIQUE, J.

5.4.3 Isoterma de BET

Es una extensión del modelo de Langmuir, usado para multicapas:

$$\theta = \frac{\beta x}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad (5.53)$$

5.4.4 Ecuación de estado para superficies (multicapa) Langmuir-BET:

Igualando la Isoterma de Langmuir con la Isoterma de BET:

$$\frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T = \frac{\beta x}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad (5.54)$$

Reacomodando la ecuación (5.54):

$$d\pi = \Gamma_s RT = \frac{\beta dx}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad (5.55)$$

Integrando la ecuación (5.55):

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT = \int_0^x \frac{\beta dx}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad (5.56)$$

$$\frac{1}{(1-x)(1-x+\beta x)} = \frac{\beta-1}{1-x+\beta x} - \frac{1}{1-x} \quad (5.57)$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[\frac{1-x+\beta x}{1-x} \right] \quad (5.58)$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \beta \frac{x}{1-x} \right] \quad (5.59)$$

La ecuación (5.59) se conoce como la ecuación de estado Langmuir-BET.

La superficie en condiciones de saturación cumple con las siguientes condiciones, ya definidas en las ecuaciones (5.26) a (5.29)

$$x \rightarrow x_{cmc} \quad (5.26)$$

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_s \quad (5.27)$$

$$\pi \rightarrow \pi_s \quad (5.28)$$

$$\theta \rightarrow 1 \quad (5.29)$$

A partir de lo anterior, β se puede definir como:

$$\beta = \left(\frac{1-x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \quad (5.60)$$

Sustituyendo β en la ecuación de estado Langmuir-BET (5.59), se obtiene la siguiente ecuación:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \left(\frac{1-x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \frac{x}{1-x} \right] \quad (5.61)$$

La ecuación (5.61) es la ecuación de estado no ideal.

Debido a que la concentración presenta valores muy pequeños (10^{-3} a 10^{-7}), la ecuación (5.61) queda:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \frac{x}{x_{cmc}^2} \right] \quad (5.62)$$

Si $x = x_{cmc}$:

$$\pi_s = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \frac{1}{x_{cmc}} \right] \quad (5.63)$$

La ecuación (5.63) se reduce a:

$$\pi_s = -\Gamma_s RT \ln x_{cmc} \quad (5.64)$$

La ecuación (5.64) 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. A presiones altas, aumenta la actividad superficial y la CMC se alcanza a menor concentración.

5.4.5 Ecuación de Young-Laplace

Se aplica la ecuación de la primera ley de la termodinámica para un sistema de dos fases:

$$dA = -SdT - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.65)$$

$$dA = -\sum_{\phi} SdT - \sum_{\phi} PdV + \sigma da + \sum_{\phi} \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.66)$$

$$dA = -P^{\alpha} dV^{\alpha} - P^{\beta} dV^{\beta} + \sigma da = 0 \quad (5.67)$$

Para un sistema cerrado isotérmico existen dos casos:

1. $q^s = 0$

$$-P^{\alpha} dV^{\alpha} - P^{\beta} dV^{\beta} = 0 \quad (5.68)$$

$$dV^{\alpha} = dV^{\beta} = dV \quad (5.69)$$

$$(P^{\alpha} - P^{\beta}) dV = 0 \quad (5.70)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} \quad (5.71)$$

2. $da \neq 0$

$$-P^{\alpha} dV^{\alpha} - P^{\beta} dV^{\beta} + \sigma da = 0 \quad (5.72)$$

$$(P^{\alpha} - P^{\beta}) dV = \sigma da \quad (5.73)$$

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{da}{dV} \right) \quad (5.74)$$

En una esfera el volumen y el área están dados por las siguientes ecuaciones:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (5.75)$$

$$A = 4 \pi r^2 \quad (5.76)$$

Diferenciando las ecuaciones anteriores:

$$dV = 4 \pi r^2 dr \quad (5.77)$$

$$da = 8 \pi r dr \quad (5.78)$$

Se sustituye dV y da en la ecuación (5.74):

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{8 \pi r}{4 \pi r^2} \right) \quad (5.79)$$

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (5.80)$$

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

La ecuación (5.80) corresponde a la ecuación de Young – Laplace para superficies esféricas.⁶ Establece la relación entre curvatura, tensión superficial y la diferencia de presiones en fases fluidas, resultado de la competencia entre los trabajos volumétrico y superficial. La forma de una superficie depende de la diferencia de presiones entre las fases que la conforman. Esta ecuación, explica el comportamiento de la emulsión respecto a la diferencia entre los tamaños de las partículas que la constituyen. De acuerdo a la ecuación de Young – Laplace, 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 las superficies no esféricas, se consideran los radios de curvatura R_1 y R_2

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (5.81)$$

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 se presentan efectos mecánicos provocando la inestabilidad.

⁶ VIADES-TREJO, J; GRACIA-FADRIQUE, J.

5.5 REFERENCIAS

Tesis:

- ✓ SALGADO VIGNA, Liliana; SOLÍS ORTEGA, Verónica. "Polimerización en Emulsión sobre Diagramas de Equilibrio de Fases. Sistema Agua-Acrilato de Butilo-Tensoactivos". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2005. (Referencia general importante para el lector).
- ✓ (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.

Artículos y publicaciones:

- ✓ (2) GRACIA-FADRIQUE, Jesús. "Langmuir-BET Surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces. Langmuir", 15, 3279 (1999).
- ✓ (3) NOVELO, Alma Miriam; GRACIA-FADRIQUE, Jesús. "Concentración Micelar Crítica mediante la Ecuación de Adsorción de Gibbs". Educación Química. UNAM (2005).
- ✓ (4) BRUNAUER, S; EMETTAND,P.H.; TELLER,E.T.; Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938).
- ✓ (5) HINOJOSA, Humberto; LEMUS, Ma. Guadalupe.; GRACIA-FADRIQUE, Jesús. "Isoterma de Langmuir". Contenido Termodinámico. XX Congreso Nacional de Termodinámica. XVII, 1, 417-421 (2004).
- ✓ (6) VIADES-TREJO, Josefina; GRACIA-FADRIQUE, Jesús. "Curvatura y Termodinámica" Educación Química, 18, 122-126 (2007).

CAPITULO VI

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las técnicas experimentales, los materiales usados y las condiciones de reacción para la obtención por polimerización en emulsión de poliacrilato de butilo, y los métodos para su caracterización.

6.1 ETAPAS EXPERIMENTALES

1. Elaboración de diagrama de equilibrio de fases para tensoactivos no iónicos en presencia de iniciador.

La elaboración del diagrama de equilibrio de fases para un sistema binario permitió encontrar las condiciones óptimas de composición y temperatura donde están definidos los límites de solubilidad e insolubilidad.

2. Reacciones de polimerización en emulsión.

A partir de las condiciones de temperatura y composición determinadas en el diagrama de equilibrio de fases. Se establecen las condiciones de operación del reactor, lo cual influye en la calidad del polímero obtenido y las aplicaciones finales del mismo.

3. Caracterización del látex obtenido

La caracterización del látex incluye la determinación del porcentaje de sólidos, de la conversión en el reactor, del tamaño de partícula y de la tensión superficial, lo cual garantiza la obtención de un polímero de mayor peso molecular y de mejor calidad.

6.2 REACTIVOS

En la siguiente tabla se enlistan los componentes utilizados en el proceso de polimerización.

Función en la polimerización	Reactivo	Estructura Química
Monómero (fase dispersa)	Acrilato de butilo	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Disolvente (fase continua)	Agua	H_2O
Tensoactivos	Nonil fenol etoxilado de 10 moles	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\left(\text{OCH}_2-\text{CH}_2\right)_{10}-\text{OH}$
	Nonil fenol sulfatado de sodio	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\left(\text{OCH}_2-\text{CH}_2\right)_{10}-\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
Iniciador	Persulfato de amonio	$\text{H}_4\text{N}-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}-\text{NH}_4$
Inhibidor	Hidroquinona	$\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$

6.2.1 Monómero

Acrilato de butilo

Es un líquido claro, incoloro, con olor característico. Puede ser mezclado libremente con la mayor parte de los solventes orgánicos. Es un monómero usado en la manufactura de: homopolímeros y de copolímeros.

Fórmula condensada $C_7H_{12}O_2$

Masa molar: 128.2 g/mol

Precaución:

- a) Oral La ingestión, aun de pequeñas cantidades de Acrilato de Butilo, puede ocasionar un efecto perjudicial. Aproximadamente $LD_{50} = 3143$ mg/kg.
- b) 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 de la piel deben ser lavadas con abundante agua, por lo menos por 10 minutos. De inmediato, deberá consultarse un a un médico.
- c) Inhalación: La inhalación del vapor de Acrilato de Butilo puede irritar el aparato respiratorio. Estudios crónicos indican irritación localizada en la porción olfativa de la mucosa nasal de animales usados en pruebas de laboratorio. De cualquier manera, en lugares donde puede haber exposición significativa al vapor del 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.

Propiedades Físicas:

Punto de ebullición:	145-149°C
Punto de fusión:	-64°C
Densidad a 20°C	0.8986g/cm ³
Índice de refracción n _D a 20°C =	1.415
Calor de polimerización	504kJ/kg
Presión de vapor	
20°C:	4.3 mbar
50°C:	25.5 mbar
100°C:	228 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 vaporización 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	0.20g/100g
Solubilidad de Acrilato de Butilo en agua a 20°C	0.14g/100ml
Solubilidad de agua en Acrilato de Butilo a 25°C	0.7g/100g
Solubilidad de agua en Acrilato de Butilo a 20°C	0.8g/100g

6.2.2 Tensoactivos

6.2.2.1 No iónico etoxilado NF-10

Estado físico:	líquido
Punto de fusión:	1°C
Gravedad específica:	1.06
Solubilidad en agua:	soluble a 25°C
pH:	6.3 (sol. 10%)
Viscosidad:	240 cp a 25°C

6.2.2.2 Nonil Fenol Sulfatado de Sodio NFS

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

6.2.3 Iniciador

Persulfato de amonio

CAS No. 7727-54-0

Fórmula condensada: $H_8N_2O_8S_2$

Masa Molar = 228.20 g/mol

Cristales blancos incoloros

T fusión = 120°C

Fuerte agente oxidante

Soluble en agua(20°C) =582 g/L

Dosis letal 50= 820 mg/kg

6.2.4 Inhibidor

Hidroquinona

CAS No. 123-31-9

Fórmula condensada: $C_6H_6O_2$

Cristales

T fusión = 170-171°C

$r_{15} = 1.332$ g/ml

T ebullición = 285-287°C

Solubilidad de 14 partes en agua

Soluble en alcohol, éter, benceno

Sus soluciones se vuelven cafés, debido a la oxidación

Precaución:

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

6.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

6.3.1 ELABORACIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES AGUA-NF10-NFS Y AGUA-NF10-NFS-PERSULFATO DE AMONIO

Material y equipo

- ✓ 1 Vaso de precipitados para diagrama de equilibrio de fases
- ✓ 1 Tubo de ensaye de 25 ml con tapón monohoradado
- ✓ 1 Agitador magnético
- ✓ 1 Termopar de acero inoxidable
- ✓ 1 Parrilla eléctrica
- ✓ 1 Soporte universal
- ✓ 1 Pinza de tres dedos
- ✓ 1 Pisseta con agua destilada

Procedimiento

Se prepararon soluciones de nonil fenol NF10 en concentraciones comprendidas entre 1 a 10% m/v, que colocadas en un tubo y bajo agitación constante se incrementó su temperatura, hasta observar la segregación de la solución al alcanzar la temperatura de enturbiamiento (se inicia el cambio de fases en la solución). Se construyeron dos diagramas de equilibrio de fases temperatura vs composición, con y sin la presencia de iniciador, respectivamente.



Figura 6.1. Punto de Enturbiamiento



Figura 6.2. Equipo para medir Punto de Enturbiamiento

6.3.2 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Se efectuaron 18 reacciones de polimerización en emulsión en un reactor enchaquetado de 250 ml, con tres bocas. A partir de las condiciones de temperatura y composición señaladas por los diagramas de equilibrio de fases: 80.5°C de temperatura, 4% en peso de NF10 y 1.5 ml de NFS, bajo concentraciones sucesivas del monómero.

Material y equipo

- ✓ 1 reactor enchaquetado con dos boquillas superiores 14/23 y una boquilla 7/16.
- ✓ 2 condensadores de vidrio de 25 cm con juntas 14/23
- ✓ 1 Termistor. Modelo No. 8525-00. Marca Cole-Parmer. Con una punta de acero inoxidable
- ✓ 1 Cronómetro Robic. Modelo SC-505
- ✓ 1 Dosificador 1-800-323-4340 Serie 74900. Marca Cole-Parmer
- ✓ 2 jeringas de 20 ml
- ✓ 1 Agitador magnético Modelo 4802-00. Marca Cole-Parmer
- ✓ 1 agitador magnético de 1 cm
- ✓ 1 soporte universal
- ✓ 4 pinzas
- ✓ 4 mangueras de 40 cm de longitud
- ✓ 8 abrazaderas
- ✓ 1 Baño de calentamiento. Marca Cole-Parmer, capacidad para 6 litros
- ✓ 10 cajas petri de 14g a 23g aproximadamente
- ✓ 1 pipeta. Marca Pirex de 10 ml
- ✓ 1 propipeta
- ✓ Estufa marca Fisher Vacuum Oven

Procedimiento

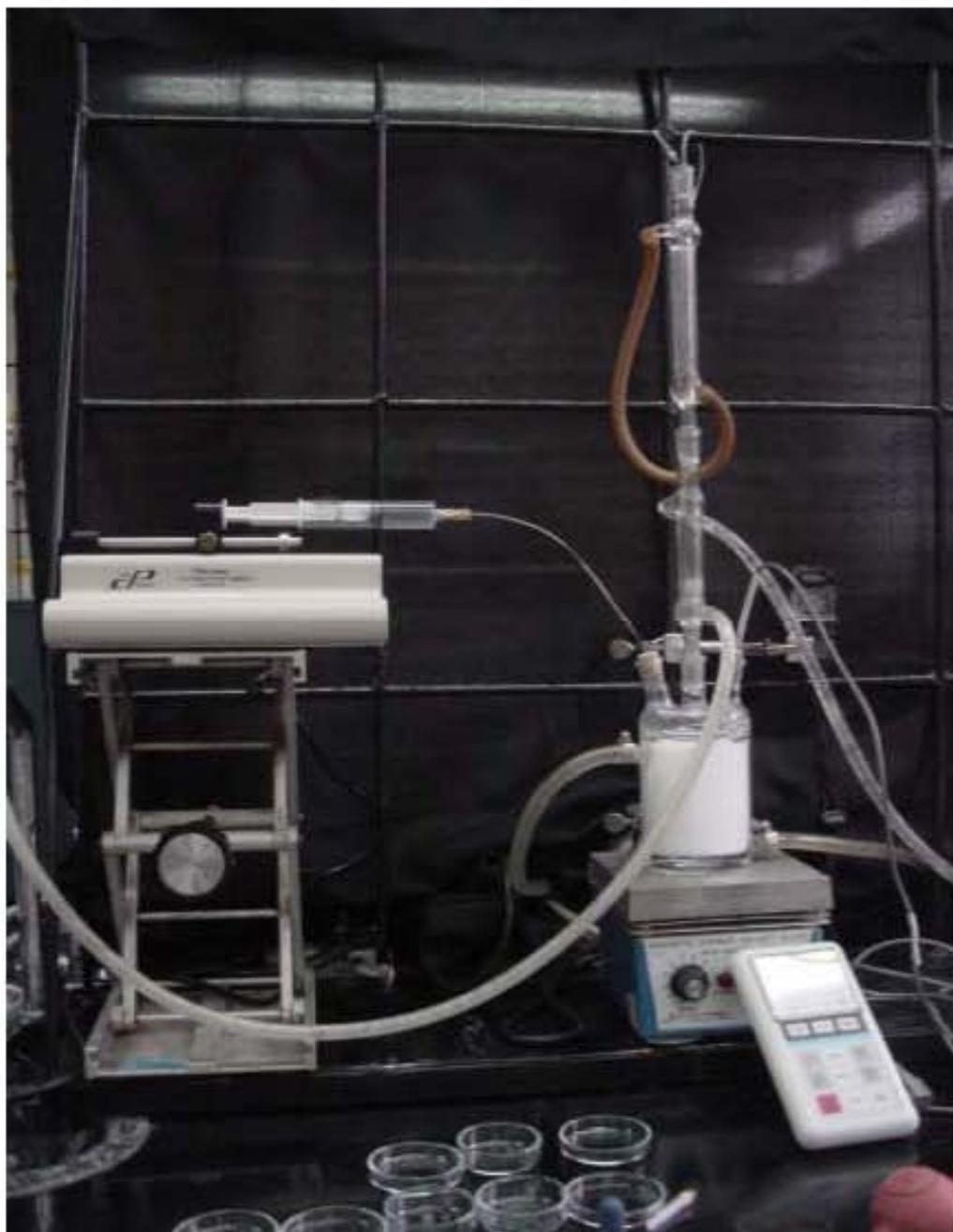
Se efectuaron 18 reacciones. En el reactor enchaquetado de 250 ml se instaló el condensador, el termómetro y el sistema de adición del monómero (dosificador). Se utilizó una carga para el reactor de 200 ml de solución NF10, con 2 ml de NFS. El iniciador se añadió al mismo tiempo que se inició la adición del monómero a un gasto constante de 20ml/h durante dos horas. Se tomaron alícuotas de 3 ml cada 15 minutos para hacer la determinación del porcentaje de sólidos de la reacción y del porcentaje de conversión, al finalizar la reacción se mantuvo el reactor en agotamiento durante una hora, y posteriormente se llevó a temperatura ambiente, manteniendo agitación constante.



Figura 6.3. Emulsión



Figura 6.4. Muestra para calcular % de sólidos



Figura

6.5. Reactor de polimerización en emulsión



Figura 6.6. Dosificador



Figura 6.8. Estufa



Figura 6.7. Baño para control de temperatura

6.3.3 CARACTERIZACIÓN DEL LÁTEX

6.3.3.1 DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS TOTALES Y DE LA CONVERSIÓN

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.

Material, equipo y reactivos

- ✓ 10 Charolas de vidrio
- ✓ 1 Pipeta graduada de 10 ml
- ✓ 1 Propipeta
- ✓ Estufa marca Fischer Vacuum Oven
- ✓ 1 Balanza analítica marca Shimadzu AW220
- ✓ Solución de hidroquinona 0.2M

Procedimiento

Se toma una alícuota de la muestra de reacción cada 10 minutos trasladándola a una charola de vidrio, previamente pesada donde se adicionaron de 2 a 3 gotas de hidroquinona 0.2 M con el fin de inhibir la producción de radicales libres formados en ese instante, posteriormente se introdujeron las muestras a la estufa para secado a una temperatura de $60 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Finalmente se obtuvo el peso final de la muestra, y por gravimetría se calculó el % de sólidos de cada muestra.

6.3.3.2 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

La distribución del tamaño de partícula se determinó mediante un dispersor óptico (NANOSIZER ZS). Este equipo a partir de un programa de computadora, da el dato del diámetro promedio de la partícula de polímero.

Material y equipo

- ✓ Equipo Nanosizer ZS. Malvern Instruments
- ✓ 2 Celdas de acrílico
- ✓ 2 Tapones de plástico
- ✓ 1 Piseta con agua destilada
- ✓ 1 Franela

Procedimiento

Se especifican el índice de refracción y densidad del compuesto en solución. Una vez que los parámetros se han especificado, se introduce la celda al equipo y se inicia la medición.

La medición se efectúa a partir de gráficas de correlación, ya sea por conteo (frecuencias constantes) o por el paso de la luz (movimiento browniano). El tamaño de partícula promedio se obtiene directamente de tablas o gráficas que el programa da como resultados.



Figura 6.9. Nanosizer

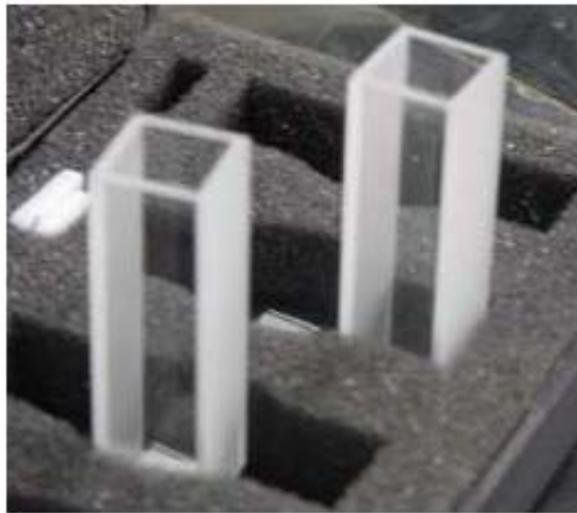


Figura 6.10. Celdas de acrílico

6.3.3.3 DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL

Se determinó la tensión superficial para el sistema binario agua-nf10 mediante el método de presión máxima de burbuja, que consiste en la medición de la presión máxima necesaria para formar burbujas de un gas inerte en un tubo capilar inmerso en el líquido.

Material y equipo

- ✓ 1 Mini reactor enchaquetado de 50 ml
- ✓ Baño de enfriamiento. Haake GS
- ✓ 1 capilar de acero de 2 mm de radio
- ✓ 1 capilar de acero de 0.25mm de diámetro
- ✓ 1Cronómetro Robic. Modelo SC-505
- ✓ Equipo Sensa Dyne
- ✓ Computadora con software Sensa Dyne

Procedimiento

El equipo se calibró al medir la diferencia de presión máxima con dos líquidos de tensión superficial conocida. La calibración a bajas tensiones se efectuó con heptano con una tensión superficial de 20.1 mN/m y a altas tensiones con agua destilada con una tensión superficial de 71.9 mN/m, se enjuagó el recipiente con acetona, se secó con un paño, y se vertió el agua, se introdujo en la computadora su valor de tensión superficial y se calibró a alta tensión, posteriormente se repitió el procedimiento con el heptano.

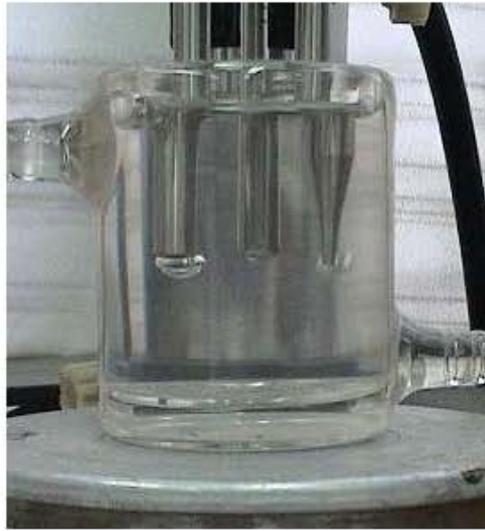


Figura 6.11. Capilares

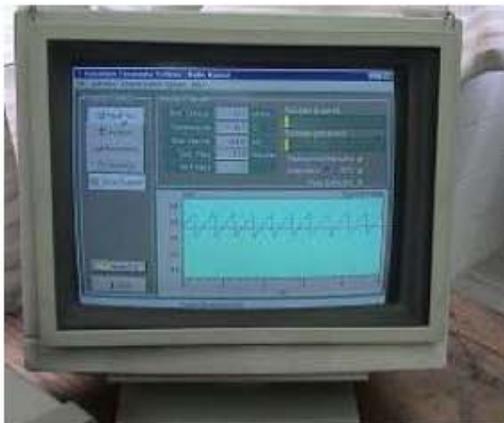


Figura 6.12. Equipo de presión máxima de burbuja

CAPÍTULO VII RESULTADOS

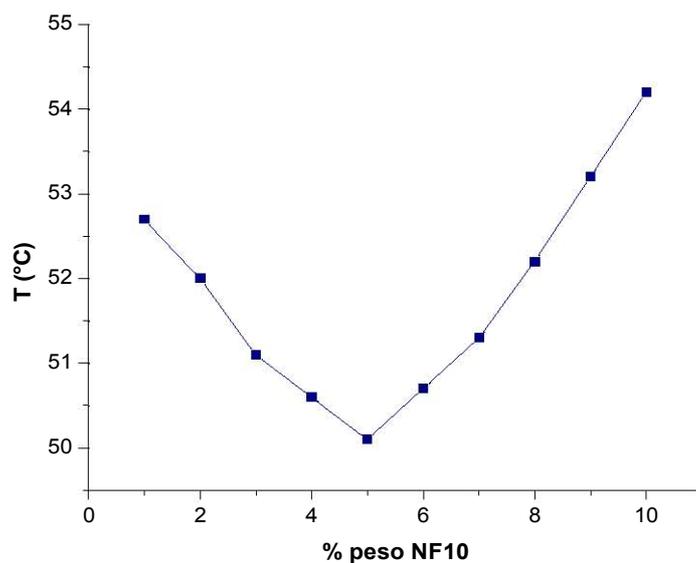
7.1 DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES

7.1.1 Diagramas de equilibrio de fases Agua-NF10

Para el sistema Agua-NF10, se obtuvieron los siguientes resultados:

%peso NF10	Temperatura enturbiamiento
1	52.7
2	52.0
3	51.1
4	50.6
5	50.1
6	50.7
7	51.3
8	52.2
9	53.2
10	54.2

Tabla 7.1 Sistema Agua-NF10

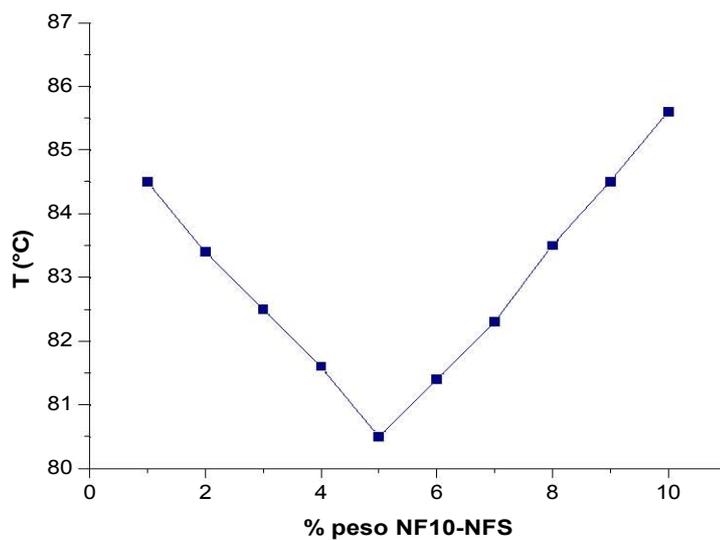


Gráfica 7.1. Sistema Agua-NF10

7.1.2 Diagramas de equilibrio de fases Agua-NF10-NFS

%peso NF10-NFS	Temperatura enturbiamiento
1	84.5
2	83.4
3	82.5
4	81.6
5	80.5
6	81.4
7	82.3
8	83.5
9	84.5
10	85.6

Tabla 7.2 Sistema Agua-NF10-NFS



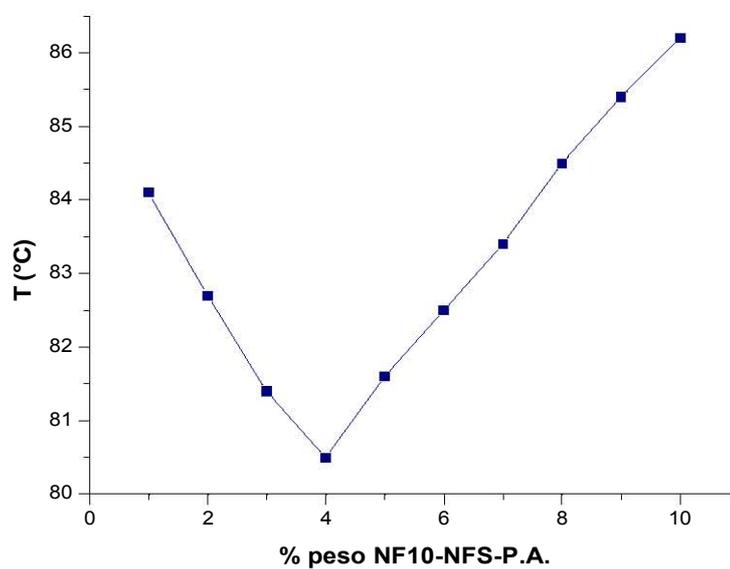
Gráfica 7.2. Sistema Agua-NF10-NFS

7.1.3 Diagramas de equilibrio de fases Agua-NF10-NFS-Persulfato de Amonio

masa persulfato de amonio: 0.05 g

%peso NF10-NFS-PA	Temperatura Enturbiamiento
1	84.1
2	82.7
3	81.4
4	80.5
5	81.6
6	82.5
7	83.4
8	84.5
9	85.4
10	86.2

Tabla 7.3. Sistema Agua-NF10-NFS-P.A.

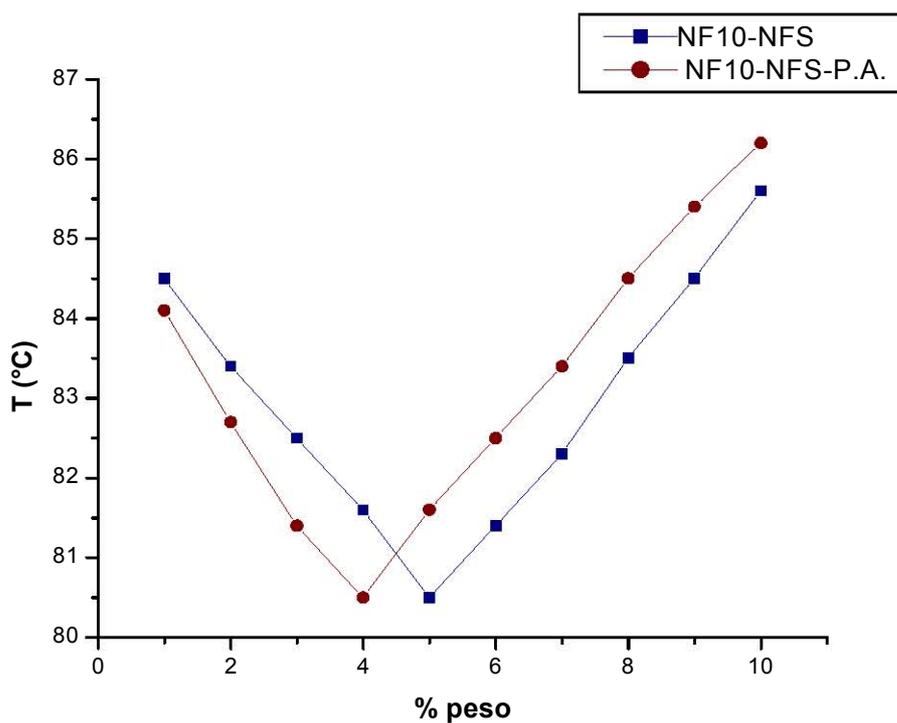


Gráfica 7.3. Sistema Agua-NF10-NFS-P.A.

7.1.4 Comparación

% peso	T. enturb. NF10-NFS	T. enturb. NF10-NFS-PA
1	84.5	84.1
2	83.4	82.7
3	82.5	81.4
4	81.6	80.5
5	80.5	81.6
6	81.4	82.5
7	82.3	83.4
8	83.5	84.5
9	84.5	85.4
10	85.6	86.2

Tabla 7.4. Sistemas Agua-NF10-NFS y Agua-



Gráfica 7.4. Sistemas Agua-NF10-NFS y Agua-NF10-NFS-P.A.

7.1.5 Análisis de resultados

La gráfica 7.1, muestra para el sistema Agua-NF10, el punto de enturbiamiento y el punto crítico de solubilidad inferior, que se localiza a la temperatura de 50.1°C, a la concentración de 5% en peso. La gráfica 7.2 muestra el sistema Agua-NF10-NFS, en el cual se observa un efecto de hidrotropía, es decir un aumento de la temperatura de 50.1°C hasta 80.5°C, mientras que la concentración se mantiene en 5% en peso.

Debido a que el objetivo primordial de este trabajo es estudiar el efecto del iniciador en la solubilidad del emulsificante, se elaboró el diagrama de equilibrio de fases para el sistema Agua-NF10-NFS-Persulfato de amonio (iniciador), en la gráfica 7.3 se muestra que la temperatura se mantiene en 80.5 °C y la concentración disminuye de 5% en peso a 4 % en peso. En la gráfica 7.4, se comparan las gráficas 7.2 y 7.3, aquí se muestra claramente el desplazamiento del diagrama del sistema Agua-NF10-NFS-Persulfato de Amonio hacia menores concentraciones, en comparación con el sistema Agua-NF10-NFS que se mantiene en la concentración inicial de 5% en peso. La temperatura para ambos sistemas se mantiene constante en 80 °C.

7.2 CARACTERIZACIÓN DEL LÁTEX

7.2.1 Determinación de los sólidos totales y de la conversión

Reacción #1

Condiciones de operación:

Solución:

NF10 5 %: 200 ml

NFS: 4 ml

Iniciador: 0.5 g

Reactor de 250 ml:

Temperatura: 80°C

Tiempo de adición: 2h

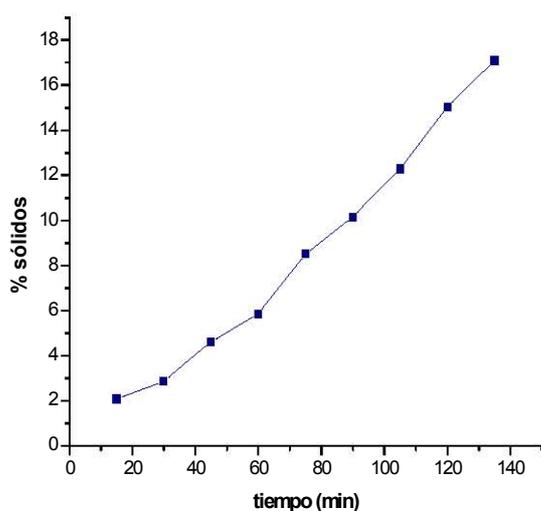
Tiempo de agotamiento: 1h

Velocidad de adición: 18 ml/h

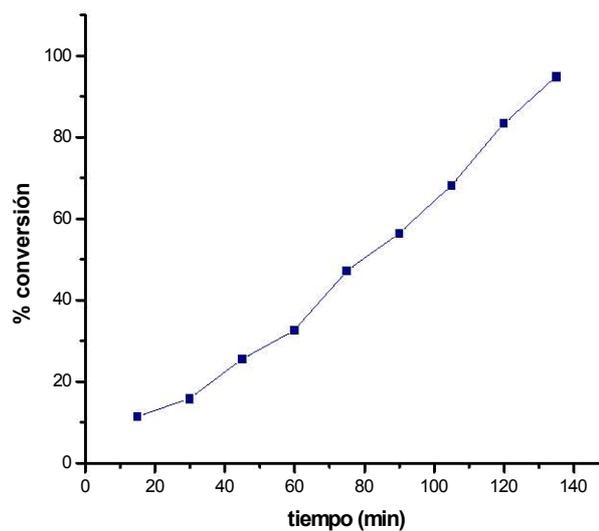
X

Tabla 7.5. Reacción #1

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	0.2572	3.2323	0.3187	2.9751	0.0615	2.0672	11.484
2	30	0.2582	3.5102	0.3510	3.2520	0.0928	2.8536	15.853
3	45	0.2619	2.8726	0.3819	2.6107	0.1200	4.5965	25.536
4	60	0.2552	3.1801	0.4265	2.9249	0.1713	5.8566	32.537
5	75	0.2471	2.9379	0.4758	2.6908	0.2287	8.4993	47.219
6	90	0.2578	3.1307	0.5493	2.8729	0.2915	10.1465	56.370
7	105	0.2601	3.0351	0.6008	2.7750	0.3407	12.2775	68.208
8	120	0.2752	3.2906	0.7283	3.0154	0.4531	15.0262	83.479
9	135	0.1660	3.0532	0.6591	2.8872	0.4931	17.0788	94.882



Gráfica 7.5. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.6. % de conversión vs tiempo

Reacción #2

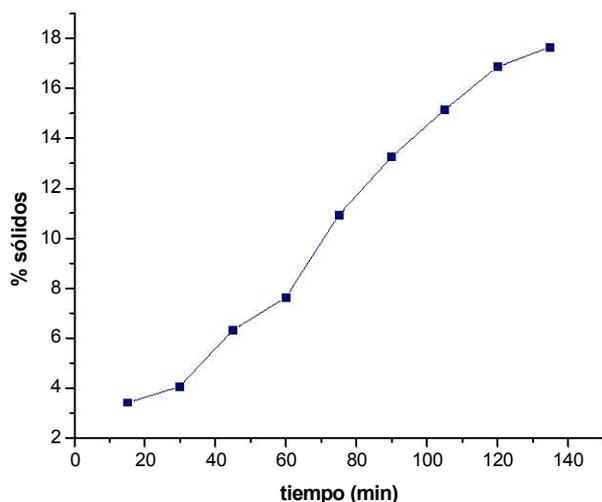
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 5 %: 200 ml
 NFS: 4 ml
 Iniciador: 0.05 g

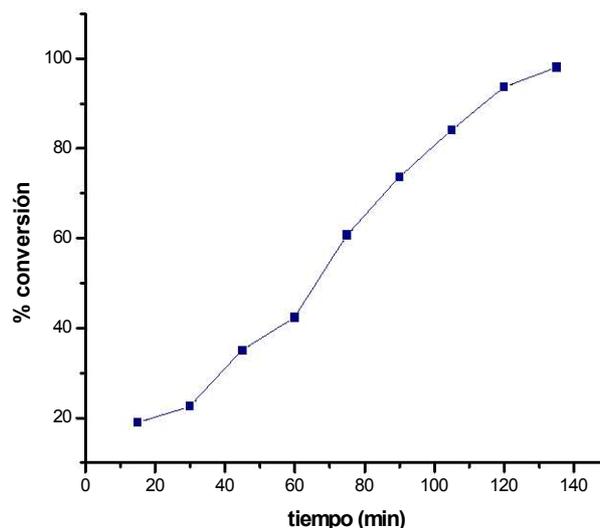
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 18 ml/h

Tabla 7.6. Reacción #2

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	G	g		
1	15	0.2791	2.5248	0.3557	2.2457	0.0766	3.4110	18.950
2	30	0.4593	2.6003	0.5463	2.1410	0.0870	4.0635	22.575
3	45	0.2734	2.3715	0.4059	2.0981	0.1325	6.3152	35.085
4	60	0.3514	2.9600	0.5503	2.6086	0.1989	7.6248	42.360
5	75	0.2514	2.3363	0.4792	2.0849	0.2278	10.9262	60.701
6	90	0.3087	2.3656	0.5813	2.0569	0.2726	13.2530	73.628
7	105	0.4498	2.4840	0.7577	2.0342	0.3079	15.1362	84.090
8	120	0.2818	2.0507	0.5800	1.7689	0.2982	16.8579	93.655
9	135	0.2545	2.3010	0.6157	2.0465	0.3612	17.6496	98.054



Gráfica 7.7. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.8. % de conversión vs tiempo

Reacción #3

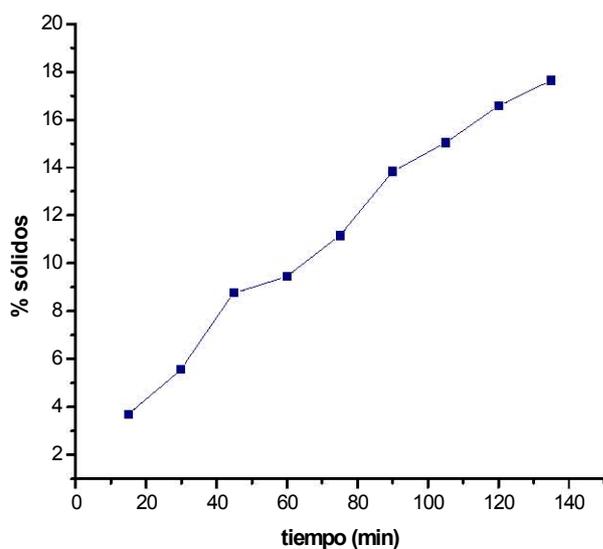
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 5 %: 200 ml
 NFS: 4 ml
 Iniciador: 0.05 g

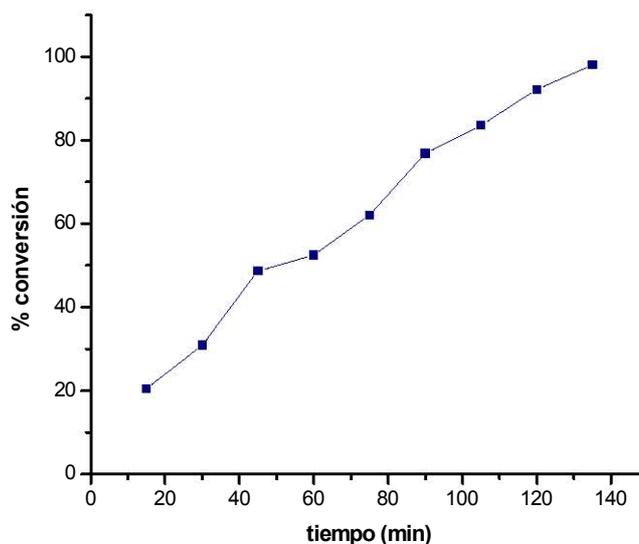
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 18 ml/h

Tabla 7.7. Reacción #3

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	%S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	0.3722	1.2877	0.4060	0.9155	0.0338	3.6920	20.511
2	30	0.3492	2.9997	0.4966	2.6505	0.1474	5.5612	30.896
3	45	0.3455	0.7800	0.3836	0.4345	0.0381	8.7687	48.715
4	60	0.4240	2.4587	0.6162	2.0347	0.1922	9.4461	52.478
5	75	0.2869	2.3576	0.5179	2.0707	0.2310	11.1556	61.976
6	90	0.2895	2.1628	0.5485	1.8733	0.2590	13.8259	76.810
7	105	0.2985	2.1581	0.5780	1.8596	0.2795	15.0301	83.501
8	120	0.2823	0.5762	0.3310	0.2939	0.0487	16.5703	92.057
9	135	0.3041	0.8420	0.3990	0.5379	0.0949	17.6427	98.015



Gráfica 7.9. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.10. % de conversión vs tiempo

Reacción #4

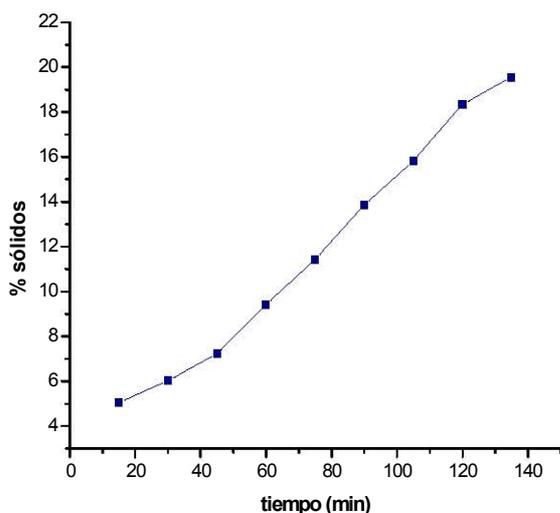
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

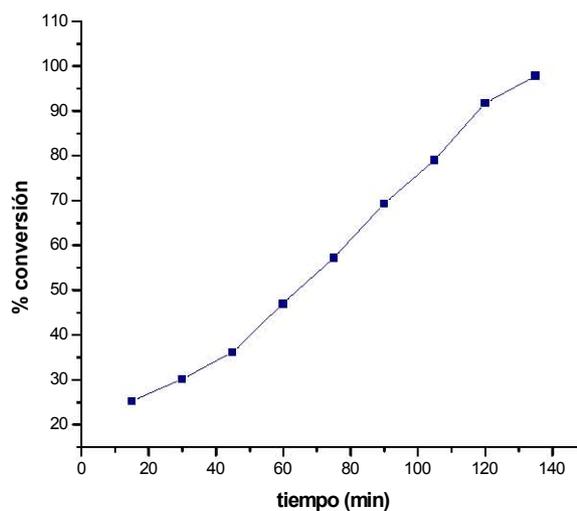
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 18 ml/h

Tabla 7.8. Reacción #4

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	14.1837	16.6419	14.3076	2.4582	0.1239	5.0403	25.201
2	30	14.4005	16.7539	14.5422	2.3534	0.1417	6.0211	30.105
3	45	14.3832	16.0733	14.5052	1.6901	0.1220	7.2185	36.093
4	60	14.2429	16.0793	14.4153	1.8364	0.1724	9.3879	46.940
5	75	14.3620	16.5177	14.6085	2.1557	0.2465	11.4348	57.174
6	90	20.6781	22.3022	20.9031	1.6241	0.2250	13.8538	69.269
7	105	14.1228	16.4952	14.4975	2.3724	0.3747	15.7941	78.971
8	120	14.2646	15.3471	14.4531	1.0825	0.1885	17.4134	87.067
9	135	22.9609	24.2240	23.2079	1.2631	0.2470	19.5551	97.775



Gráfica 7.11. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.12. % de conversión vs tiempo

Reacción #5

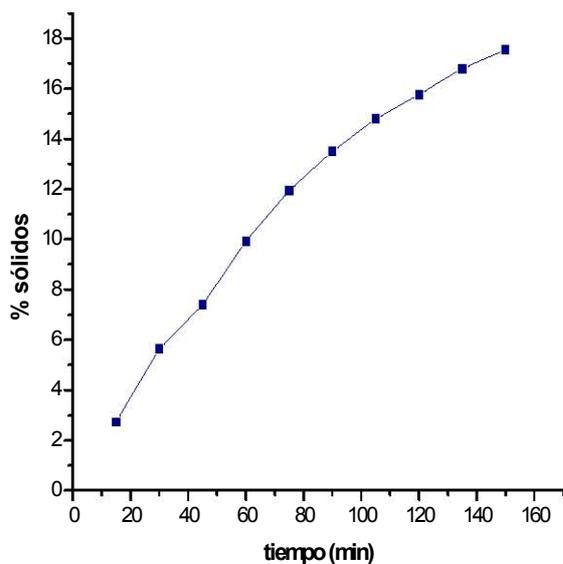
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

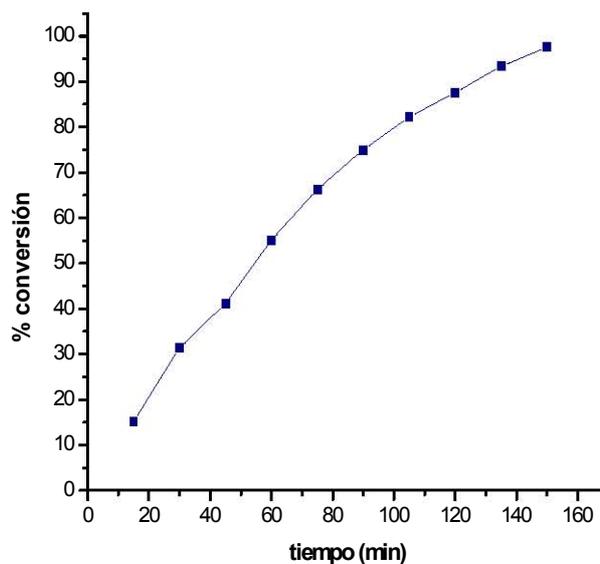
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 18 ml/h

Tabla 7.9. Reacción #5

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	14.1708	16.0379	14.2216	1.8671	0.0508	2.7208	15.1155
2	30	22.8016	24.7807	22.9131	1.9791	0.1115	5.6339	31.2993
3	45	13.9452	15.5731	14.0654	1.6279	0.1202	7.3837	41.0208
4	60	14.0322	15.6612	14.1937	1.6290	0.1615	9.9141	55.0781
5	75	22.7571	24.3353	22.9454	1.5782	0.1883	11.9313	66.2851
6	90	14.0596	15.7754	14.2910	1.7158	0.2314	13.4864	74.9246
7	105	13.9148	15.9078	14.2095	1.9930	0.2947	14.7868	82.1486
8	120	14.2653	16.2236	14.5739	1.9583	0.3086	15.7586	87.5476
9	135	23.5233	25.4898	23.8536	1.9665	0.3303	16.7963	93.3130
10	150	22.0966	24.1616	22.4590	2.0650	0.3624	17.5496	97.4980



Gráfica 7.13. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.14. % de conversión vs tiempo

Reacción #6

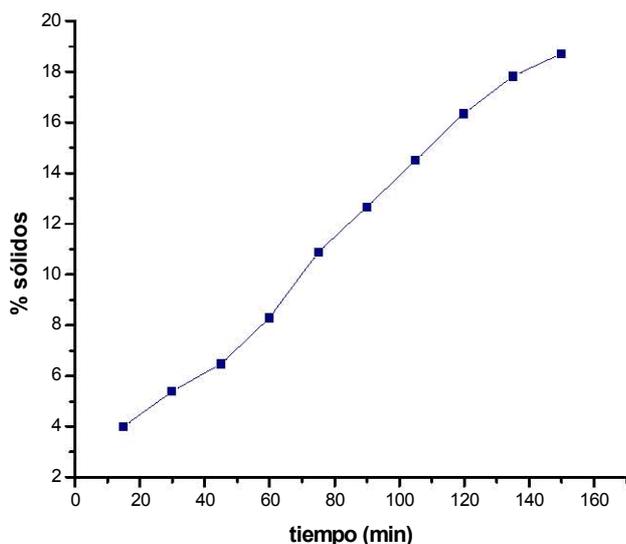
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

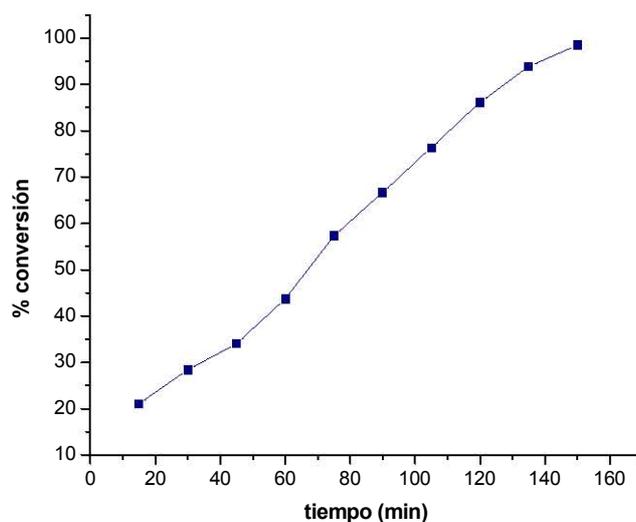
Reactor de 250 ml:
 temperatura: 80°C
 tiempo de adición: 2h
 tiempo de agotamiento: 1h
 velocidad de adición: 19 ml/h

Tabla 7.10. Reacción #6

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	23.0747	25.1216	23.1565	2.0469	0.0818	3.9963	21.0331
2	30	14.2654	17.2536	14.4263	2.9882	0.1609	5.3845	28.3395
3	45	23.1879	25.4063	23.3312	2.2184	0.1433	6.4596	33.9980
4	60	14.0319	16.8368	14.2643	2.8049	0.2324	8.2855	43.6079
5	75	23.5239	26.0572	23.7995	2.5333	0.2756	10.8791	57.2584
6	90	20.5208	22.8458	20.8149	2.3250	0.2941	12.6495	66.5761
7	105	22.7568	25.2030	23.1114	2.4462	0.3546	14.4960	76.2945
8	120	20.1847	22.5583	20.5728	2.3736	0.3881	16.3507	86.0563
9	135	20.6852	22.6850	21.0416	1.9998	0.3564	17.8218	93.7989
10	150	20.5126	23.1547	21.0067	2.6421	0.4941	18.7010	98.4265



Gráfica 7.15. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.16. % de conversión vs tiempo

Reacción #7

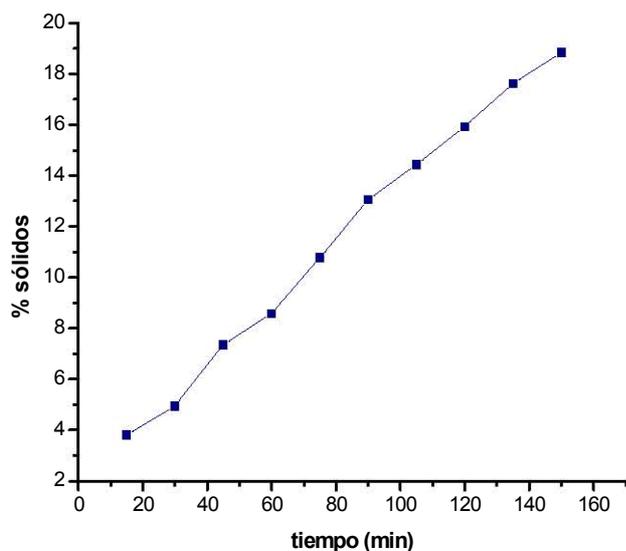
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.02 g

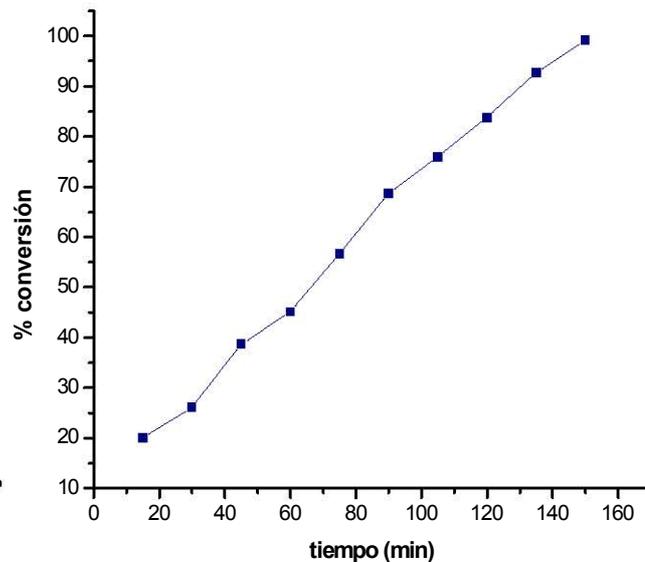
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 19 ml/h

Tabla 7.11. Reacción #7

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	14.1437	16.9759	14.2513	2.8322	0.1076	3.7992	19.9956
2	30	22.7570	24.3815	22.8373	1.6245	0.0803	4.9431	26.0161
3	45	20.5207	23.4330	20.7346	2.9123	0.2139	7.3447	38.6564
4	60	14.2655	17.4075	14.5346	3.1420	0.2691	8.5646	45.0769
5	75	23.0745	26.0544	23.3954	2.9799	0.3209	10.7688	56.6780
6	90	23.1879	26.0731	23.5642	2.8852	0.3763	13.0424	68.6443
7	105	23.5249	26.2285	23.9150	2.7036	0.3901	14.4289	75.9416
8	120	20.5130	23.5181	20.9913	3.0051	0.4783	15.9163	83.7699
9	135	14.0318	16.0455	14.3865	2.0137	0.3547	17.6143	92.7071
10	150	20.1855	23.2406	20.7609	3.0551	0.5754	18.8341	99.1267



Gráfica 7.17. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.18. % de conversión vs tiempo

Reacción #8

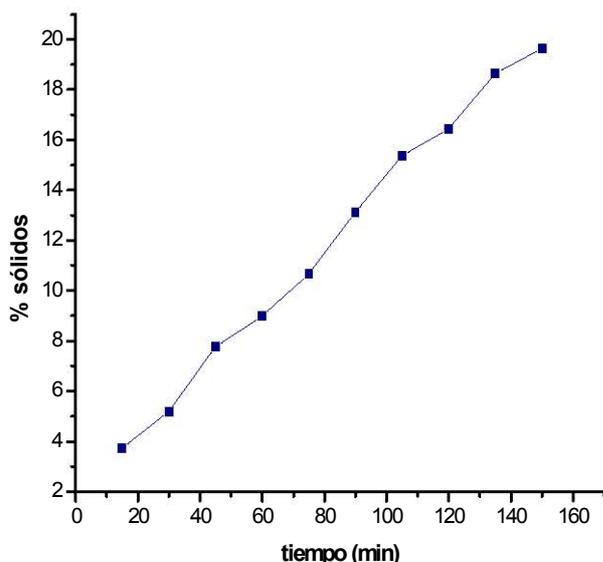
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

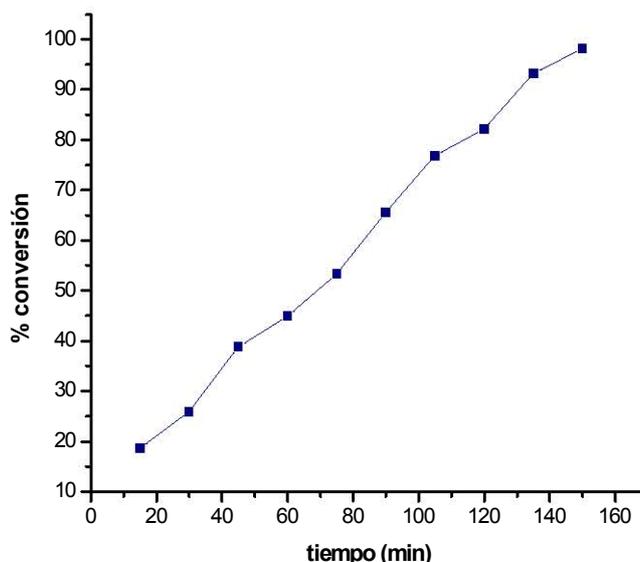
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 20 ml/h

Tabla 7.12. Reacción #8

#	θ	charola	ch+m	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	20.1850	21.9800	20.2518	1.7950	0.0668	3.7214	18.6072
2	30	20.5156	22.3085	20.6084	1.7929	0.0928	5.1771	25.8854
3	45	23.1877	24.8684	23.3180	1.6807	0.1303	7.7527	38.7636
4	60	14.2652	16.1554	14.4349	1.8902	0.1697	8.9779	44.8894
5	75	14.1440	15.9093	14.3321	1.7653	0.1881	10.6554	53.2771
6	90	23.0751	25.0572	23.3350	1.9821	0.2599	13.1124	65.5618
7	105	20.5204	22.4191	20.8122	1.8987	0.2918	15.3684	76.8420
8	120	23.5235	25.5265	23.8522	2.0030	0.3287	16.4104	82.0519
9	135	22.2358	23.7515	22.5183	1.5157	0.2825	18.6383	93.1913
10	150	22.7571	24.6803	23.1349	1.9232	0.3778	19.6443	98.2217



Gráfica 7.19. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.20. % de conversión vs tiempo

Reacción #9

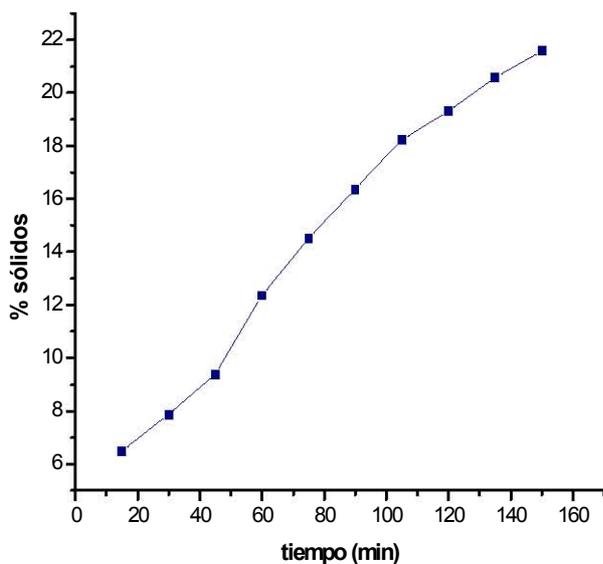
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

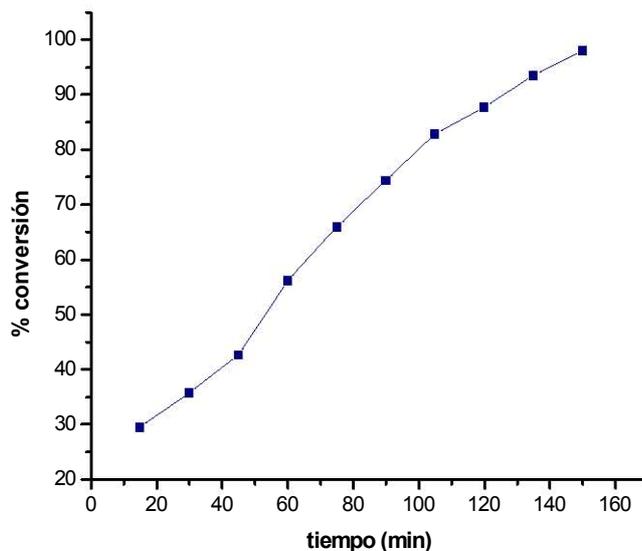
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 22 ml/h

Tabla 7.13. Reacción #9

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	20.1850	22.1378	20.3118	1.9528	0.1268	6.4932	29.5147
2	30	20.5156	22.4599	20.6684	1.9443	0.1528	7.8599	35.7268
3	45	23.1877	25.0318	23.3606	1.8441	0.1729	9.3758	42.6175
4	60	14.2652	16.2344	14.5085	1.9692	0.2433	12.3553	56.1603
5	75	14.1440	15.9166	14.4011	1.7726	0.2571	14.5041	65.9278
6	90	23.0751	24.4593	23.3016	1.3842	0.2265	16.3632	74.3784
7	105	20.5204	22.4513	20.8722	1.9309	0.3518	18.2195	82.8158
8	120	23.5235	25.5534	23.9152	2.0299	0.3917	19.2965	87.7114
9	135	22.7571	24.8947	23.1969	2.1376	0.4398	20.5745	93.5203
10	150	22.2358	24.2852	22.6779	2.0494	0.4421	21.5722	98.0553



Gráfica 7.21. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.22. % de conversión vs tiempo

Reacción #10

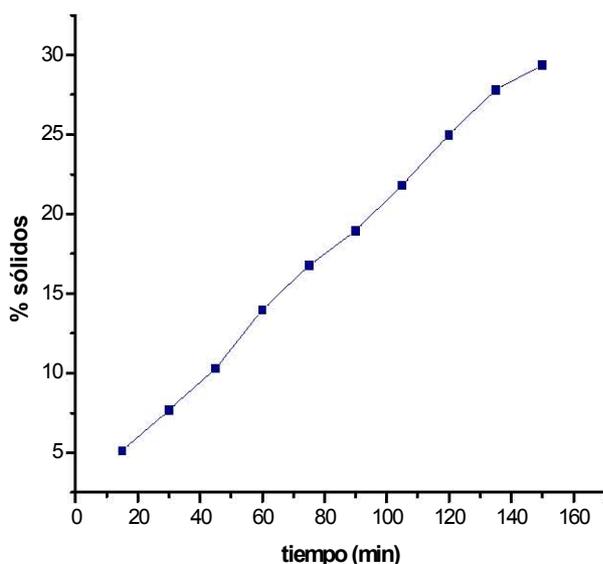
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

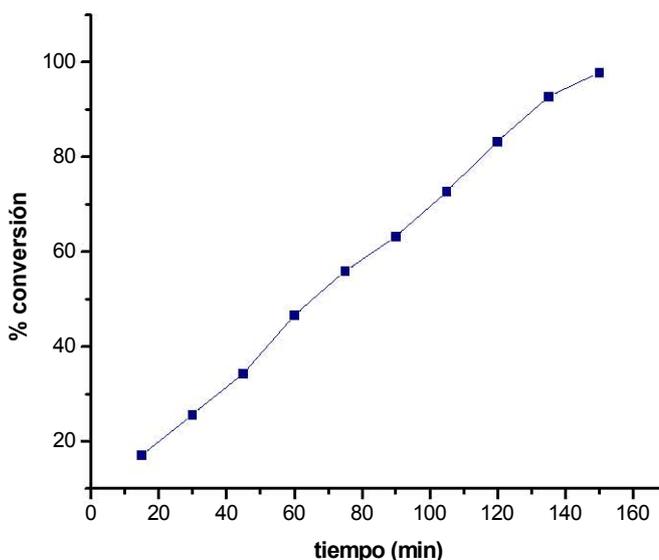
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 30 ml/h

Tabla 7.14. Reacción #10

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	22.7569	24.6556	22.8540	1.8987	0.0971	5.1140	17.0468
2	30	20.5128	22.4539	20.6618	1.9411	0.1490	7.6761	25.5869
3	45	23.1877	25.1022	23.3846	1.9145	0.1969	10.2847	34.2822
4	60	14.2657	16.1118	14.5236	1.8461	0.2579	13.9700	46.5666
5	75	14.1435	16.1223	14.4751	1.9788	0.3316	16.7576	55.8588
6	90	23.0745	25.1416	23.4661	2.0671	0.3916	18.9444	63.1480
7	105	20.5206	22.5140	20.9550	1.9934	0.4344	21.7919	72.6397
8	120	23.5236	25.4860	24.0134	1.9624	0.4898	24.9592	83.1974
9	135	20.1852	22.1609	20.7345	1.9757	0.5493	27.8028	92.6760
10	150	22.2354	23.5245	22.6138	1.2891	0.3784	29.3538	97.8460



Gráfica 7.23. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.24. % de conversión vs tiempo

Reacción # 11

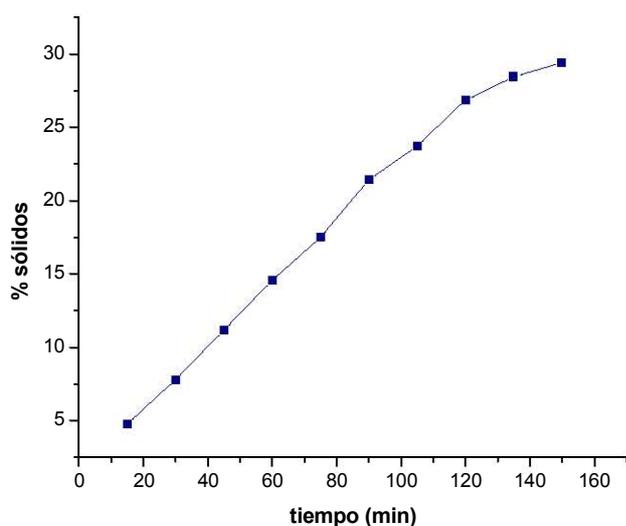
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

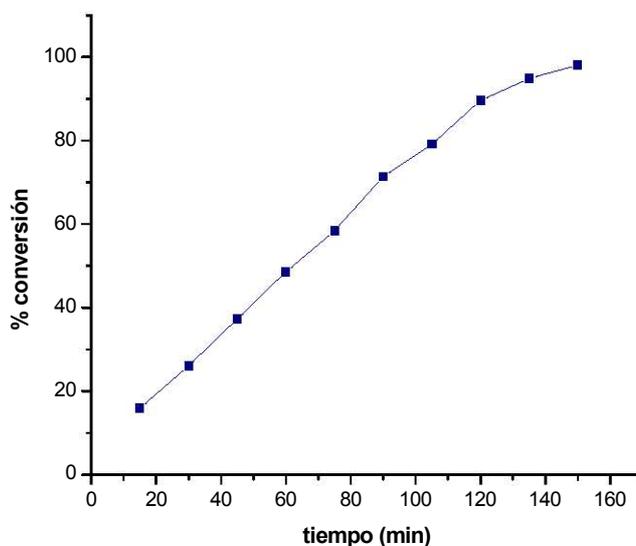
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 30 ml/h

Tabla 7.15. Reacción #11

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	14.2665	16.1106	14.3542	1.8441	0.0877	4.7557	15.8524
2	30	22.7568	24.7484	22.9118	1.9916	0.1550	7.7827	25.9423
3	45	14.1448	16.0562	14.3579	1.9114	0.2131	11.1489	37.1630
4	60	20.4438	22.5135	20.7448	2.0697	0.3010	14.5432	48.4772
5	75	22.2363	24.0210	22.5483	1.7847	0.3120	17.4819	58.2731
6	90	20.1844	22.3954	20.6575	2.2110	0.4731	21.3976	71.3252
7	105	23.1878	25.2728	23.6822	2.0850	0.4944	23.7122	79.0408
8	120	20.5202	22.7359	21.1152	2.2157	0.5950	26.8538	89.5127
9	135	23.0749	25.1410	23.6627	2.0661	0.5878	28.4497	94.8325
10	150	23.5234	25.6003	24.1341	2.0769	0.6107	29.4044	98.0147



Gráfica 7.25. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.26. % de conversión vs tiempo

Reacción #12

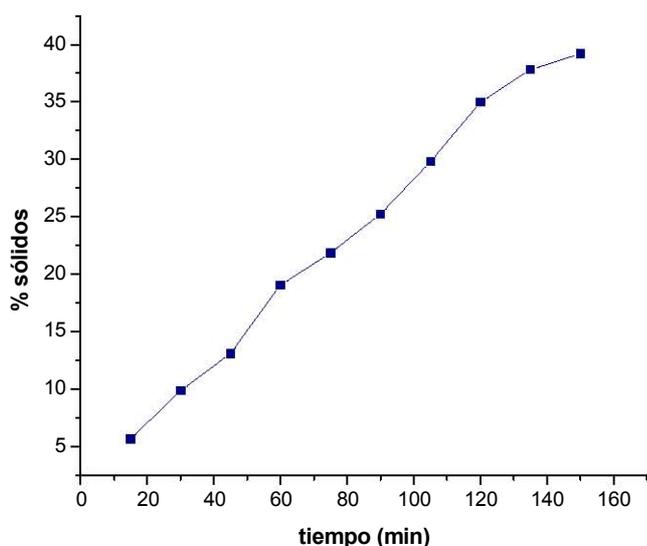
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4%: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

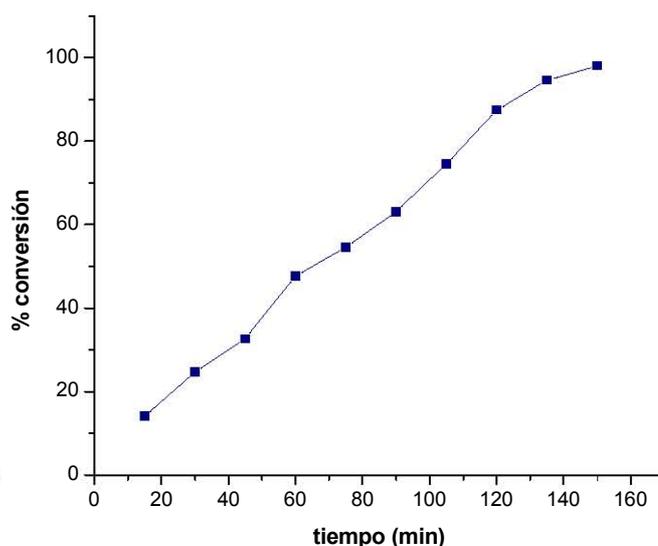
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 40 ml/h

Tabla 7.16. Reacción #12

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	20.5208	22.3870	20.6259	1.8662	0.1051	5.6318	14.0794
2	30	22.7571	24.8008	22.9585	2.0437	0.2014	9.8547	24.6367
3	45	23.5238	25.5102	23.7832	1.9864	0.2594	13.0588	32.6470
4	60	23.1877	25.2700	23.5842	2.0823	0.3965	19.0414	47.6036
5	75	14.1447	16.0896	14.5692	1.9449	0.4245	21.8263	54.5658
6	90	22.2360	24.3054	22.7575	2.0694	0.5215	25.2005	63.0014
7	105	20.4440	22.4853	21.0517	2.0413	0.6077	29.7702	74.4256
8	120	23.0787	25.0333	23.7619	1.9546	0.6832	34.9534	87.3836
9	135	14.2658	16.3551	15.0557	2.0893	0.7899	37.8069	94.5173
10	150	20.1881	22.1305	20.9490	1.9424	0.7609	39.1732	97.9330



Gráfica 7.27. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.28. % de conversión vs tiempo

Reacción #13

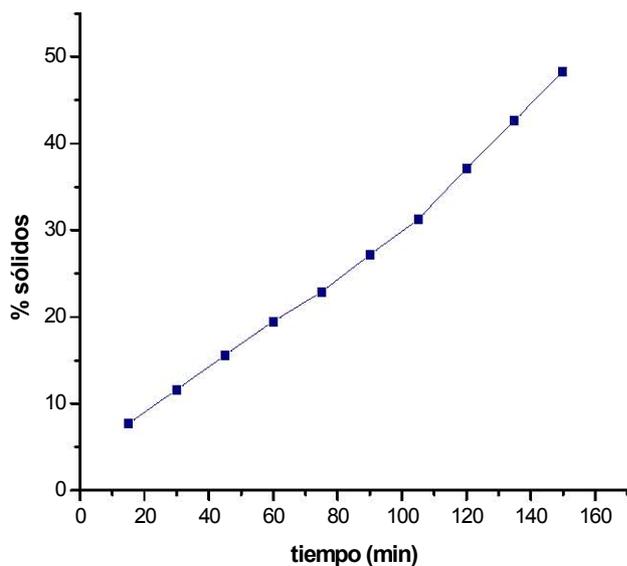
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

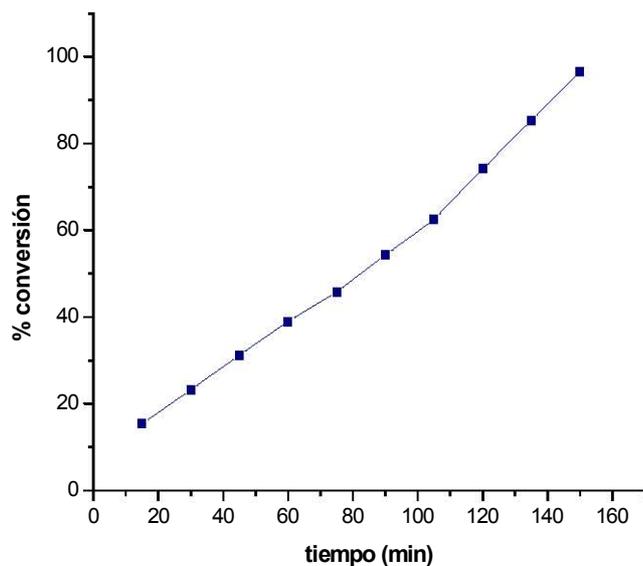
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 50 ml/h

Tabla 7.17. Reacción #13

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	23.5238	25.4213	23.6694	1.8975	0.1456	7.6733	15.3465
2	30	20.1850	22.2419	20.4234	2.0569	0.2384	11.5903	23.1805
3	45	20.4439	22.2784	20.7292	1.8345	0.2853	15.5519	31.1038
4	60	23.0745	25.0729	23.4633	1.9984	0.3888	19.4556	38.9111
5	75	22.7569	24.7944	23.2224	2.0375	0.4655	22.8466	45.6933
6	90	23.1877	25.3111	23.7640	2.1234	0.5763	27.1404	54.2809
7	105	22.2356	24.2966	22.8785	2.0610	0.6429	31.1936	62.3872
8	120	14.2653	16.1790	14.9743	1.9137	0.7090	37.0486	74.0973
9	135	20.5206	22.7148	21.4564	2.1942	0.9358	42.6488	85.2976
10	150	14.1434	16.0757	15.0755	1.9323	0.9321	48.2379	96.4757



Gráfica 7.29. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.30. % de conversión vs tiempo

Reacción #14

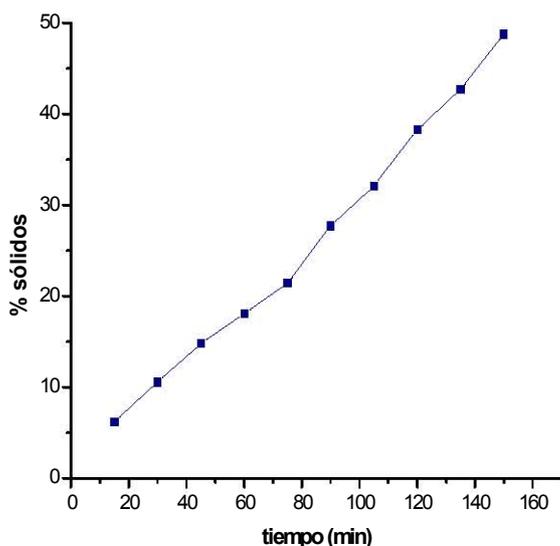
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

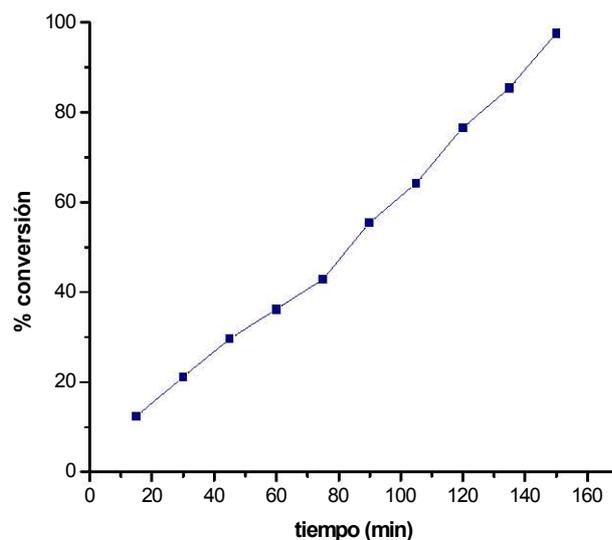
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 50 ml/h

Tabla 7.18. Reacción #14

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	14.1436	16.0045	14.2586	1.8609	0.1150	6.1798	12.3596
2	30	23.1877	25.2508	23.4050	2.0631	0.2173	10.5327	21.0654
3	45	23.5234	25.5831	23.8283	2.0597	0.3049	14.8031	29.6063
4	60	22.2358	24.1875	22.5883	1.9517	0.3525	18.0612	36.1224
5	75	22.7567	24.8577	23.2062	2.1010	0.4495	21.3946	42.7891
6	90	20.5206	22.7257	21.1316	2.2051	0.6110	27.7085	55.4170
7	105	14.2659	16.1033	14.8551	1.8374	0.5892	32.0671	64.1341
8	120	20.1854	22.4526	21.0530	2.2672	0.8676	38.2675	76.5349
9	135	20.4437	22.3998	21.2789	1.9561	0.8352	42.6972	85.3944
10	150	13.7980	15.6842	14.7174	1.8862	0.9194	48.7435	97.4870



Gráfica 7.31. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.32. % de conversión vs tiempo

Reacción #15

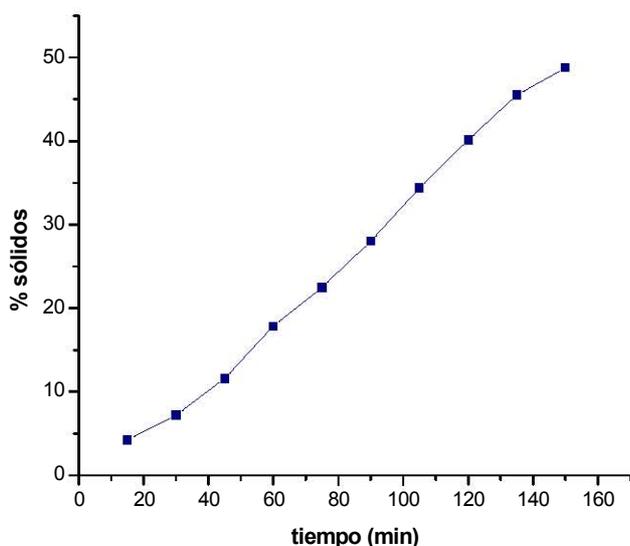
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

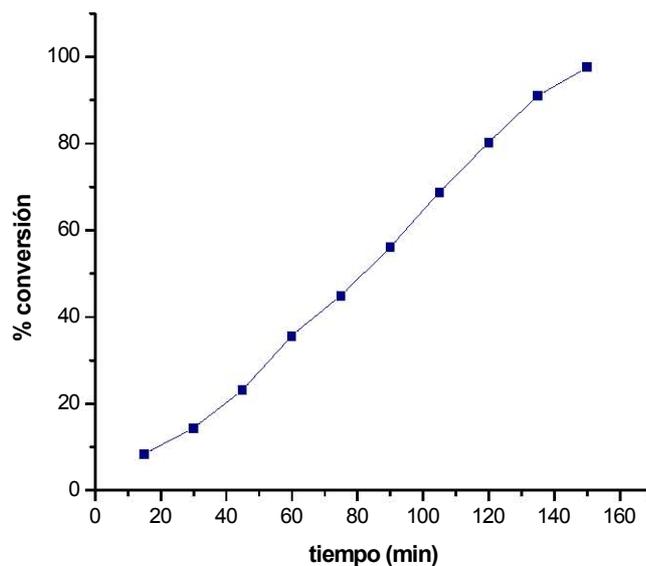
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 50 ml/h

Tabla 7.19. Reacción #15

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	23.1879	25.2075	23.2723	2.0196	0.0844	4.1790	8.3581
2	30	22.2359	24.3323	22.3861	2.0964	0.1502	7.1647	14.3293
3	45	20.4436	22.4537	20.6755	2.0101	0.2319	11.5367	23.0735
4	60	22.7564	23.3833	22.8680	0.6269	0.1116	17.8019	35.6038
5	75	13.8464	15.7882	14.2823	1.9418	0.4359	22.4482	44.8965
6	90	14.1442	16.0632	14.6811	1.9190	0.5369	27.9781	55.9562
7	105	14.2654	16.1958	14.9287	1.9304	0.6633	34.3608	68.7215
8	120	23.5242	25.1629	24.1810	1.6387	0.6568	40.0806	80.1611
9	135	20.5200	22.2119	21.2895	1.6919	0.7695	45.4814	90.9628
10	150	20.1852	22.2378	21.1859	2.0526	1.0007	48.7528	97.5056



Gráfica 7.33. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.34. % de conversión vs tiempo

Reacción #16

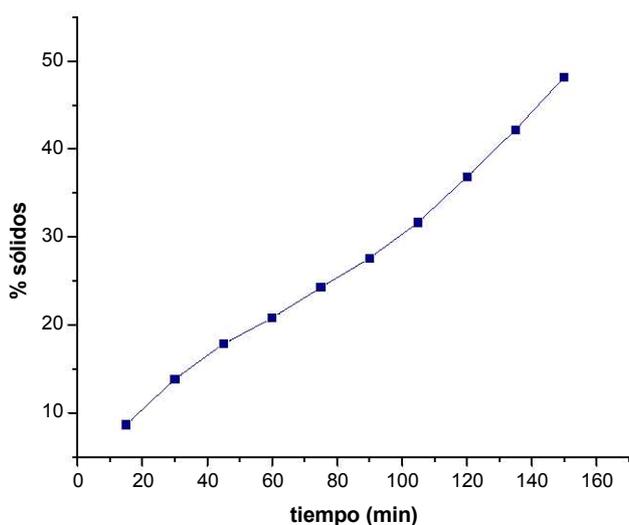
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

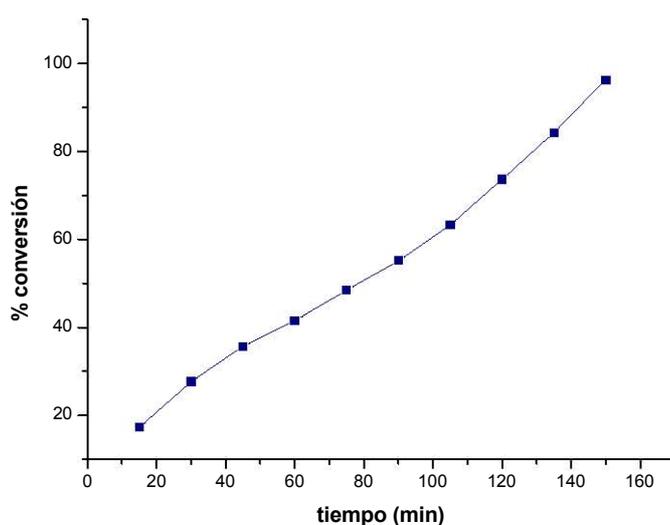
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 50 ml/h

Tabla 7.20. Reacción #16

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	14.3691	16.2743	14.5336	1.9052	0.1645	8.6343	17.2685
2	30	14.4787	16.3803	14.7412	1.9016	0.2625	13.8042	27.6083
3	45	14.4027	16.4334	14.7648	2.0307	0.3621	17.8313	35.6626
4	60	15.0067	17.0772	15.4365	2.0705	0.4298	20.7583	41.5165
5	75	14.3948	16.3649	14.8722	1.9701	0.4774	24.2323	48.4645
6	90	14.2698	16.2245	14.8083	1.9547	0.5385	27.5490	55.0980
7	105	15.1223	17.1228	15.7546	2.0005	0.6323	31.6071	63.2142
8	120	14.4093	16.5070	15.1813	2.0977	0.7720	36.8022	73.6044
9	135	14.1606	16.2225	15.0294	2.0619	0.8688	42.1359	84.2718
10	150	13.7070	15.7932	14.7109	2.0862	1.0039	48.1210	96.2420



Gráfica 7.35. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.36. % de conversión vs tiempo

Reacción #17

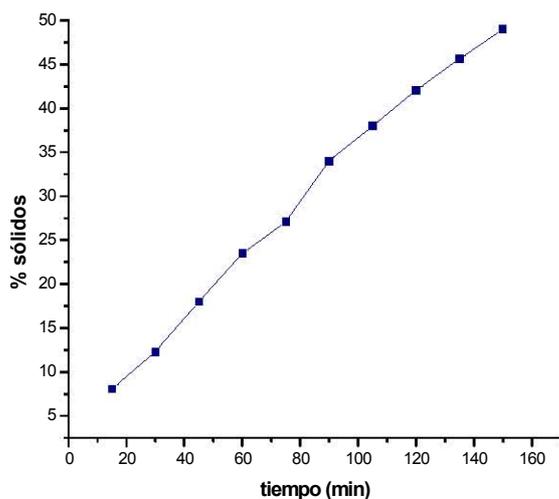
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 4 %: 200 ml
 NFS: 1.5 ml
 Iniciador: 0.05 g

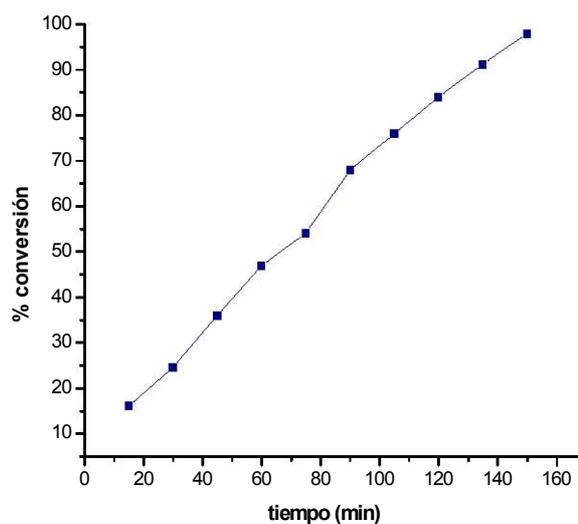
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 50 ml/h

Tabla 7.21. Reacción #17

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	13.9747	15.9512	14.1328	1.9765	0.1581	7.9990	15.9980
2	30	14.4030	16.3939	14.6469	1.9909	0.2439	12.2507	24.5015
3	45	14.3694	16.4266	14.7386	2.0572	0.3692	17.9467	35.8934
4	60	15.1224	17.2019	15.6098	2.0795	0.4874	23.4383	46.8767
5	75	14.4783	16.4978	15.0238	2.0195	0.5455	27.0116	54.0233
6	90	14.3948	16.3281	15.0512	1.9333	0.6564	33.9518	67.9036
7	105	14.1607	16.0859	14.8909	1.9252	0.7302	37.9301	75.8602
8	120	14.4097	16.3269	15.2149	1.9172	0.8052	41.9987	83.9975
9	135	13.7072	15.7339	14.6312	2.0267	0.9240	45.5914	91.1827
10	150	14.2702	16.1576	15.1941	1.8874	0.9239	48.9509	97.9019



Gráfica 7.37. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.38. % de conversión vs tiempo

Reacción #18

Condiciones de operación:

Solución:

NF10 4 %: 200 ml

NFS: 1.5 ml

Iniciador: 0.05 g

Reactor de 250 ml:

Temperatura: 80°C

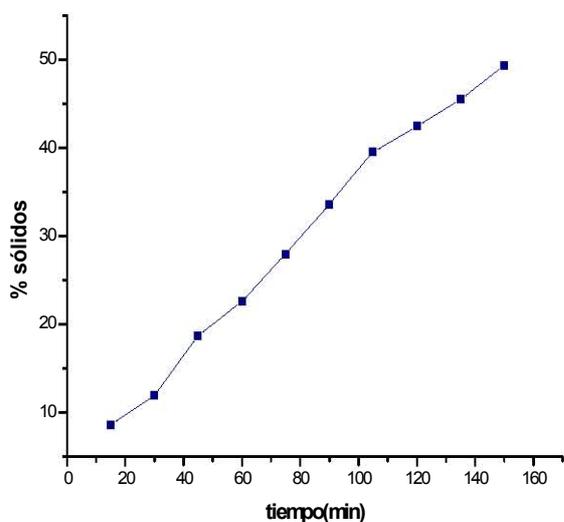
Tiempo de adición: 2h

Tiempo de agotamiento: 1h

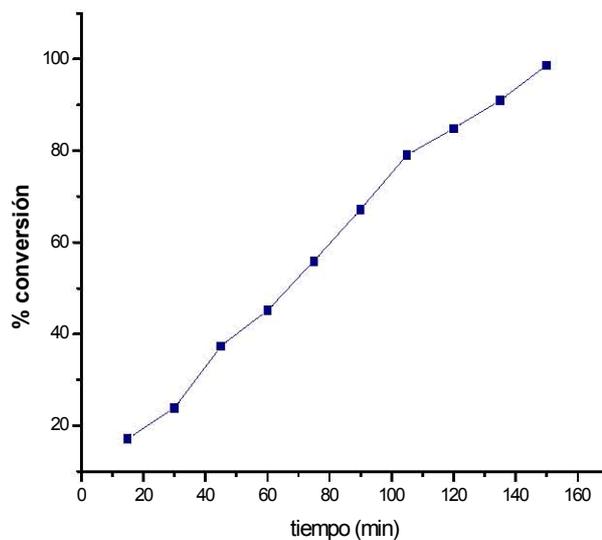
Velocidad de adición: 50 ml/h

Tabla 7.22. Reacción #18

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	23.5139	25.3223	23.6694	1.8084	0.1555	8.5988	17.1975
2	30	20.1640	22.3409	20.4234	2.1769	0.2594	11.9160	23.8321
3	45	20.3675	22.3085	20.7292	1.9410	0.3617	18.6347	37.2694
4	60	23.0919	25.0930	23.5433	2.0011	0.4514	22.5576	45.1152
5	75	22.6108	24.8011	23.2224	2.1903	0.6116	27.9231	55.8462
6	90	23.1877	25.3501	23.9140	2.1624	0.7263	33.5877	67.1754
7	105	22.1240	24.2876	22.9785	2.1636	0.8545	39.4944	78.9887
8	120	14.3305	16.2490	15.1443	1.9185	0.8138	42.4186	84.8371
9	135	20.6122	22.7340	21.5764	2.1218	0.9642	45.4425	90.8851
10	150	14.2456	16.0517	15.1355	1.8061	0.8899	49.2719	98.5438



Gráfica 7.39. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 7.40. % de conversión vs tiempo

7.2.1.1 Análisis de resultados

Se efectuaron 18 reacciones de polimerización en emulsión, a partir de las condiciones de temperatura y composición señaladas por los diagramas de equilibrio de fases: 80.5°C de temperatura, 4% en peso de NF10 y 1.5 ml de NFS, bajo concentraciones sucesivas del monómero.

En las reacciones 1 a la 5 se añadió monómero para obtener una emulsión con un porcentaje de sólidos de 18%, en las reacciones 6 y 7 se obtuvo un porcentaje de sólidos del 19%, en la reacción 8, se obtuvo 20% de sólidos, para la reacción 9 el porcentaje de sólidos fue de 22%. En las reacciones 10 y 11 se alcanzó un porcentaje alrededor del 30%, para la reacción 12 del 40 % y de la reacción 13 a la 18 se logró llegar al 50%.

Mientras se operó un porcentaje de sólidos, menor a 30%, el acondicionamiento del reactor permaneció en las mismas condiciones que cuando fue diseñado pero al superar el 30% de sólidos, surgieron problemas de pérdida de sólidos (monómero) y en la agitación, por lo que fue necesario tomar las medidas adecuadas para poder efectuar la reacción: se colocó un sistema de dos condensadores para evitar la pérdida de monómero. Se aumentó la velocidad de agitación (lo cual no fue posible al llegar al 50% de sólidos, debido al aumento en la viscosidad de la emulsión) y por último, se empleó un nuevo sistema de calentamiento que fuera capaz de mantener constante la temperatura durante las 2 horas de reacción.

Los polímeros obtenidos en las reacciones 1 a 11 formaron películas poco resistentes, mientras que los obtenidos en las reacciones 12 a 18 formaron películas cualitativamente continuas, resistentes y elásticas. La reacción 18 se efectuó a partir del dato de masa de emulsificante obtenido en el cálculo de la concentración máxima de superficie; este dato permitió disminuir en un 50% la cantidad de emulsificante y se obtuvo un polímero con un porcentaje de sólidos semejante al obtenido con la cantidad empleada inicialmente.

7.2.2 Determinación de la tensión superficial

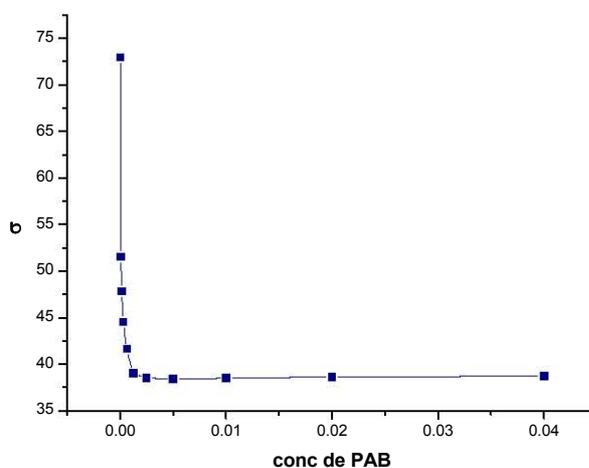
Se midió la tensión superficial a 20°C de la emulsión del polímero poli(acrilato de butilo), PAB, obtenida en la reacción # 5, la cual se diluyó con agua hasta obtener una tensión superficial cercana a la del agua.

A la temperatura de 20 °C, la tensión superficial del agua es 72.9 mN/m y del heptano es 20.1 mN/m, ambos líquidos fueron empleados para calibrar el aparato con el cual se midió la tensión superficial de la muestra.

Tabla 7.23. Datos de tensión superficial (σ) y calculados de presión máxima (π)

mezcla	agua	PAB	Conc	σ	π
#	ml	ml	x	mN/m	mN/m
1	0	40	0.04000	38.7	34.200
2	20	20	0.02000	38.6	34.300
3	20	20	0.01000	38.5	34.400
4	20	20	0.00500	38.4	34.500
5	20	20	0.00250	38.5	34.400
6	20	20	0.00125	39.0	33.900
7	20	20	0.00063	41.6	31.300
8	20	20	0.00031	44.5	28.400
9	20	20	0.00016	47.8	25.100
10	20	20	0.00008	51.5	21.400
11	20	20	0.00004	72.9	0.000

A partir de los datos de tensión superficial vs concentración de PAB se traza la siguiente gráfica:

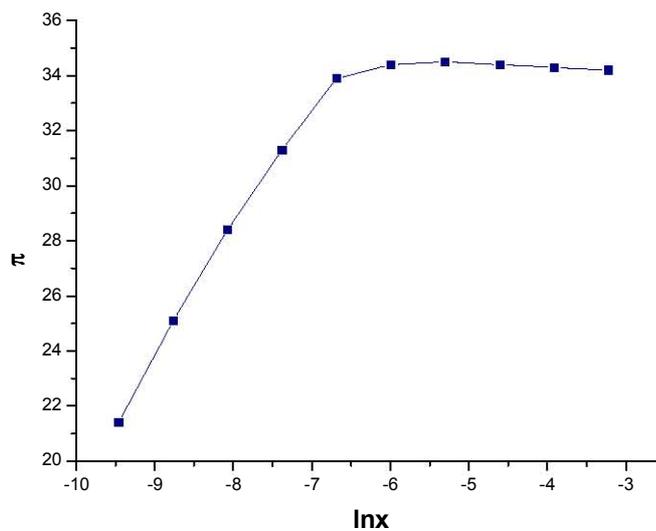


Gráfica 7.41. σ vs concentración de PAB

Se traza la gráfica de π vs $\ln x$

Tabla 7.24. Datos de presión superficial y del logaritmo de la concentración

$\ln x$	π
-3.2188758	34.2
-3.9120230	34.3
-4.6051702	34.4
-5.2983174	34.5
-5.9914645	34.4
-6.6846117	33.9
-7.3777589	31.3
-8.0709061	28.4
-8.7640533	25.1
-9.4572004	21.4



Gráfica 7.42. π vs $\ln x$

A partir de la gráfica 7.42 se eliminan los datos que permanecen constantes (parte horizontal) y se escogen datos de la parte lineal (pendiente máxima), para hacer la regresión lineal y obtener la pendiente, la cual será fundamental para calcular la concentración máxima de superficie.

7.2.2.1 Cálculo de la concentración máxima de superficie

1. Datos:

a) Tamaño de partícula: Se determinó el diámetro de la partícula promedio, empleando un dispersor óptico de la luz (Nano sizer). Obteniendo un diámetro de 246nm = 2.46×10^{-5} cm y un radio de 1.23×10^{-5} cm

b) Se midió la tensión superficial de la emulsión a 20 °C o 293.15 K

c) Volumen total de monómero, acrilato de butilo: (varía dependiendo la cantidad utilizada). Se añadieron 20 ml/h, durante dos horas de acrilato de butilo, para un total de: 40ml o 40 cm^3

d) R = Constante Universal de los gases

$$R = 8.314 \times 10^{-7} \text{ ergios /mol}^\circ\text{C}$$

e) Peso molecular del emulsificante: NF10, es 660 g/mol

2. Área de una partícula:

Se calculó el área de una partícula a partir de la fórmula del área de una esfera.

$$\text{area} = 4\pi \cdot r^2 \quad (7.1)$$

$$\text{Área} = 1.901 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$$

3. Volumen de la partícula:

Se calculó el volumen de una partícula a partir de la fórmula del volumen de una esfera.

$$v = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \quad (7.2)$$

$$v = 7.795 \times 10^{-15}$$

4. Pendiente:

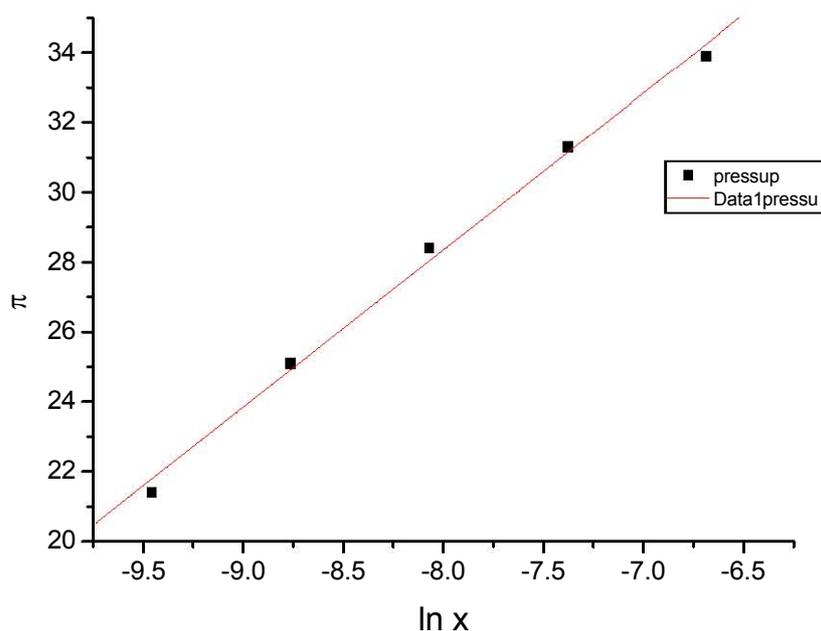
Se obtiene la pendiente a partir de la regresión lineal de los datos de la gráfica 7.42. Ver gráfica 7.43. La pendiente se calcula a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs (ver capítulo V. Sección 5.3.2)

$$\Gamma_s = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{\text{máxima}} \quad (7.3)$$

$$m = \Gamma \max RT \quad (7.4)$$

$$m = 4.501 \text{ mN/m o dina/cm o ergios/cm}^2$$

$$b = 64.35$$



Gráfica 7.43. π vs $\ln x$

5. Número de partículas

Se calcula el número total de partículas, a partir de la siguiente ecuación:

$$\# \text{ part} = \frac{V}{v} \quad (7.5)$$

donde: V es el volumen total de monómero empleado en la reacción y v es el volumen de una partícula

$$\text{Número de partículas} = 5.13 \times 10^{15}$$

6. Área Total

Se calcula el área total ocupada por las partículas a partir de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \text{Área Total} &= \text{área de la partícula} \times \text{número de partículas} & (7.6) \\ \text{Área Total} &= 9.76 \times 10^6 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

7. Concentración máxima de superficie Γ_{\max}

Se calcula la concentración máxima de superficie empleando la ecuación (7.6) que se obtiene a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs [ecuación (7.3)]

$$\begin{aligned} \Gamma_{\max} &= \frac{m}{R \cdot T} & (7.7) \\ \Gamma_{\max} &= 1.85 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \end{aligned}$$

8. Moles

Se calcula el número de moles del emulsificante

$$n = \Gamma_{\max} \cdot A \quad (7.8)$$

Donde Γ_{\max} es la concentración máxima de superficie y A es el área total

$$n = 1.802 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

9. Masa:

Se calcula la masa de emulsificante

$$M = 660 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned} m &= n \cdot M & (7.9) \\ m &= 1.189 \text{ g} \end{aligned}$$

CAPÍTULO VIII CONCLUSIONES

Bajo la hipótesis de esta investigación, el diagrama de equilibrio de fases para el sistema, Agua-NF10-NFS-Persulfato de Amonio, permite seleccionar las condiciones en composición y temperatura, para la operación del reactor. Con base en el punto crítico de solubilidad inferior (P.C.S.I.), se aseguran condiciones de tensión interfacial mínima además de la presencia de una fase homogénea en el sistema emulsificante-iniciador.

El sistema agua-NF10 presenta una temperatura en su punto crítico inferior de 50°C y una concentración de 5% en peso. La presencia de persulfato traslada este diagrama a menores concentraciones del NF10. Al introducir una mezcla de emulsificantes (NF10 y NFS) se logra un efecto de hidrotropía, de esta forma se evita la segregación de fases, aumenta la solubilidad y se produce un aumento en la temperatura de enturbiamiento de 50°C hasta 80°C.

Dentro de las dieciocho reacciones de polimerización en emulsión efectuadas a partir de las condiciones establecidas por los diagramas de equilibrio de fases, se procedió al aumento del monómero bajo las mismas condiciones de temperatura y composición del sistema emulsificantes-persulfato. Las diferentes reacciones dieron por resultado emulsiones estables. Las películas formadas a partir de emulsiones con porcentaje de sólidos entre 20% y 30% eran poco resistentes, mientras que las películas formadas a partir de emulsiones con porcentaje de sólidos entre 40% y 50% resultaron ser cualitativamente continuas, elásticas y resistentes. Se obtuvieron porcentajes de conversión superiores al 97%. El látex obtenido presenta propiedades adhesivas.

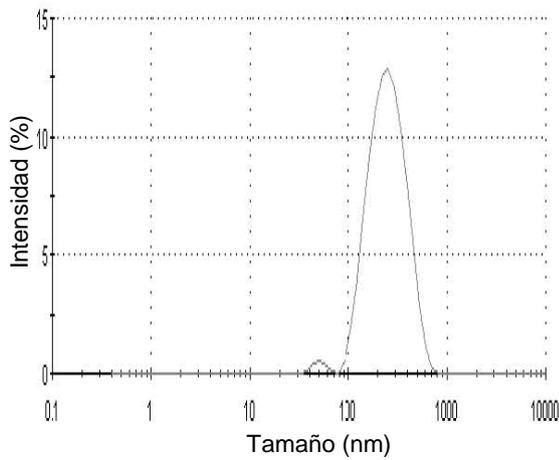
Se midió la tensión superficial de la emulsión, a partir de la cual se calculó la concentración máxima de superficie del emulsificante sobre la partícula de monómero, con la finalidad de obtener la cantidad adecuada de emulsificante que se debe emplear en el diseño. A través de la concentración máxima de superficie, se pretende definir una cantidad de la concentración del emulsificante, esto debido a que una deficiencia de la cantidad de emulsificante trae consigo la inestabilidad de la emulsión por la falta de cobertura superficial, por el contrario, un exceso en la cantidad de emulsificante abate la tensión superficial de la emulsión, lo que provoca una disminución de la adhesión de la película y ésta plastifica, en detrimento de sus capacidades mecánicas.

CAPÍTULO IX APÉNDICE

9.1 Determinación del tamaño de partícula

Reacción #1

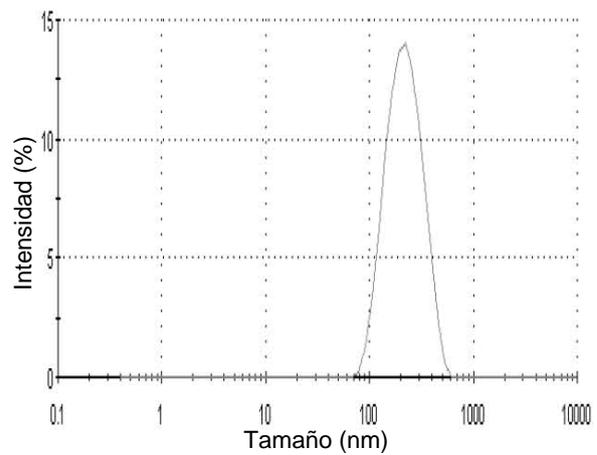
Porcentaje de sólidos = 17.08%
 Porcentaje de conversión = 94.88%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 219nm



Gráfica 9.1. Tamaño de partícula reacción 1

Reacción #2

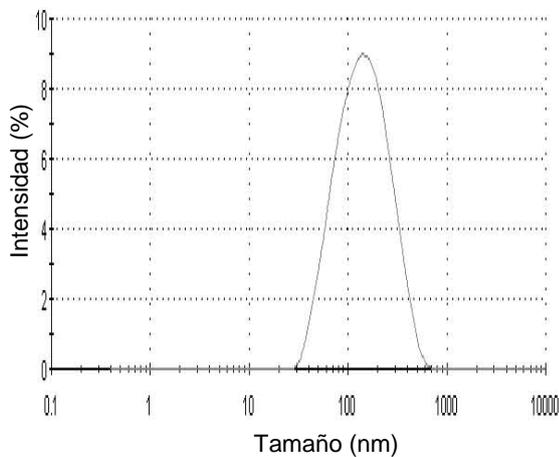
Porcentaje de sólidos = 17.65%
 Porcentaje de conversión = 98.05%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 193 nm



Gráfica 9.2. Tamaño de partícula reacción 2

Reacción #3

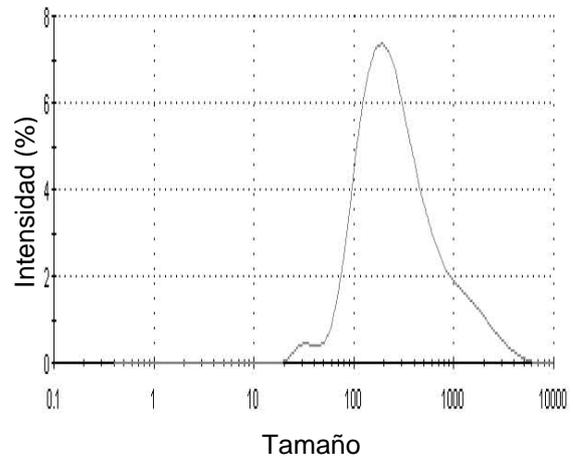
Porcentaje de sólidos = 17.64%
 Porcentaje de conversión = 98.02 %
 Tamaño de partícula (diámetro) = 121nm



Gráfica 9.3. Tamaño de partícula reacción 3

Reacción #4

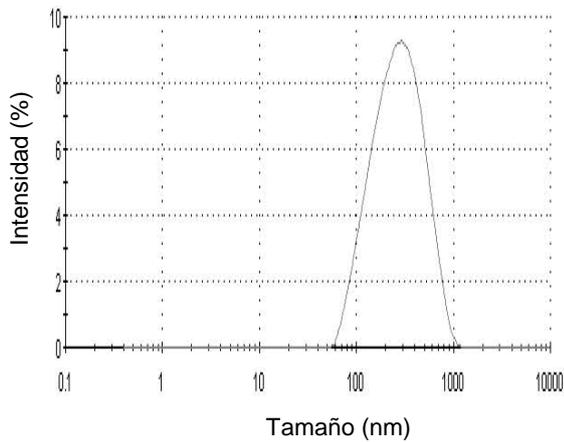
Porcentaje de sólidos = 19.56 %
 Porcentaje de conversión = 97.78 %
 Tamaño de partícula (diámetro) = 196nm



Gráfica 9.4. Tamaño de partícula reacción 4

Reacción #5

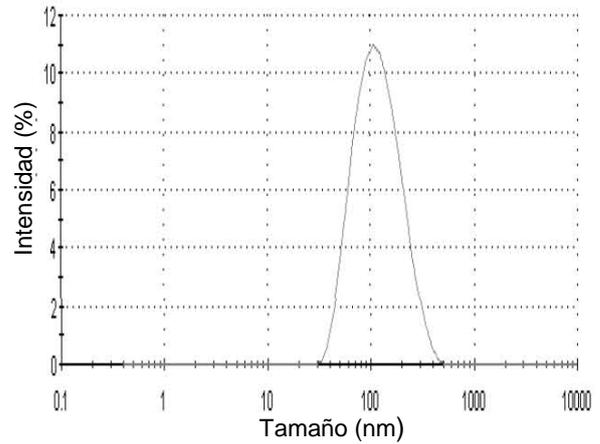
Porcentaje de sólidos = 17.55%
 Porcentaje de conversión = 97.49%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 225nm



Gráfica 9.5. Tamaño de partícula reacción 5

Reacción #6

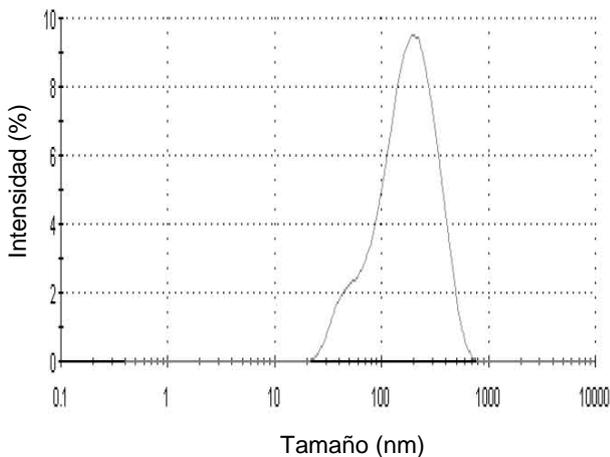
Porcentaje de sólidos = 18.70%
 Porcentaje de conversión = 98.43%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 98.1nm



Gráfica 9.6. Tamaño de partícula reacción 6

Reacción #9

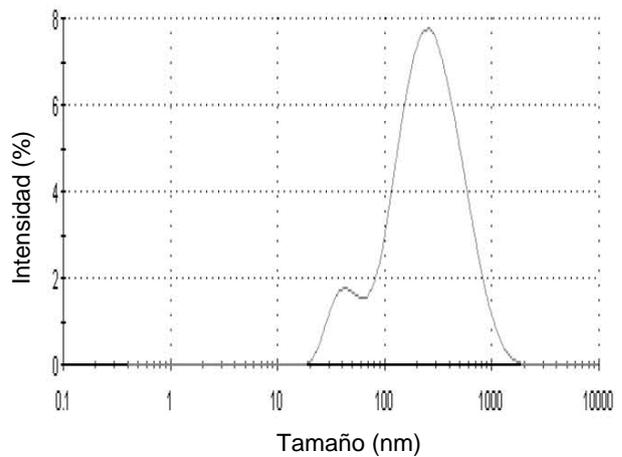
Porcentaje de sólidos = 21.57%
 Porcentaje de conversión = 98.06%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 136nm



Gráfica 9.7. Tamaño de partícula reacción 9

Reacción #10

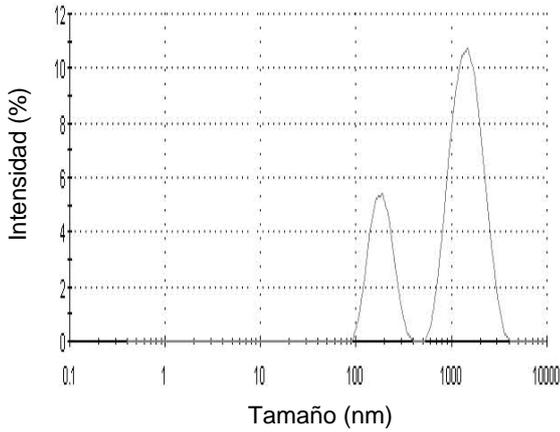
Porcentaje de sólidos = 29.35%
 Porcentaje de conversión = 97.85%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 168nm



Gráfica 9.8. Tamaño de partícula reacción 10

Reacción #11

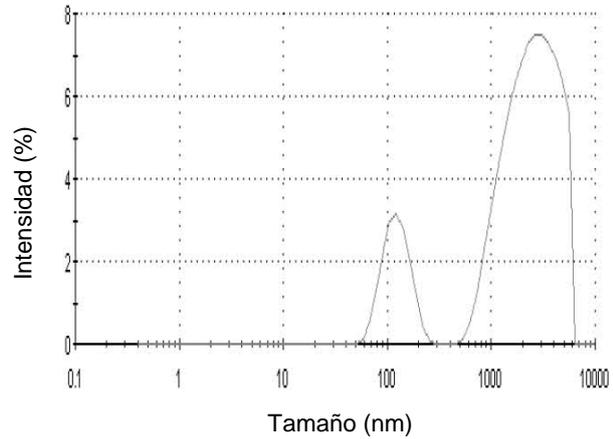
Porcentaje de sólidos = 29.40%
 Porcentaje de conversión = 98.01%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 466 nm



Gráfica 9.9. Tamaño de partícula reacción 11

Reacción #12

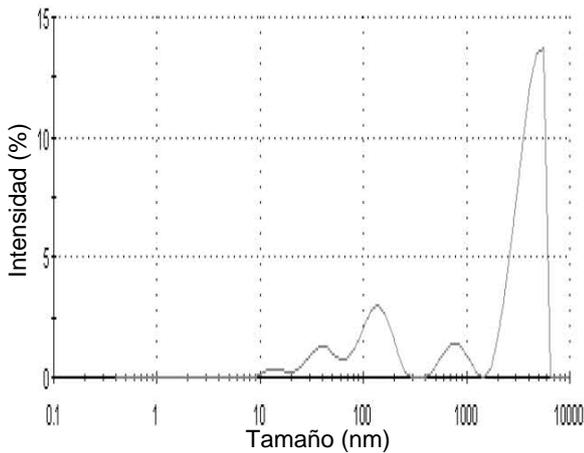
Porcentaje de sólidos = 39.17%
 Porcentaje de conversión = 97.93%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 638 nm



Gráfica 9.10. Tamaño de partícula reacción 12

Reacción #13

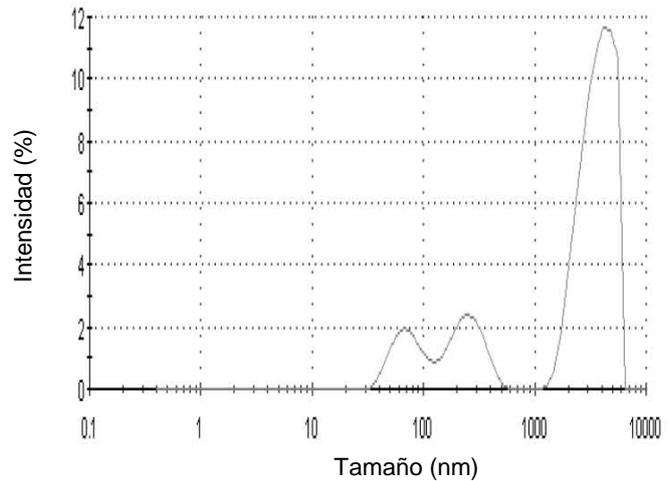
Porcentaje de sólidos = 48.24%
 Porcentaje de conversión = 96.48%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 761 nm



Gráfica 9.11. Tamaño de partícula reacción 13

Reacción #14

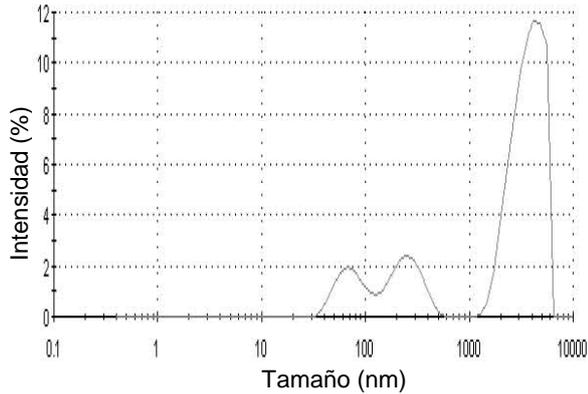
Porcentaje de sólidos = 48.74%
 Porcentaje de conversión = 97.49%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 732 nm



Gráfica 9.12. Tamaño de partícula reacción 14

Reacción #15

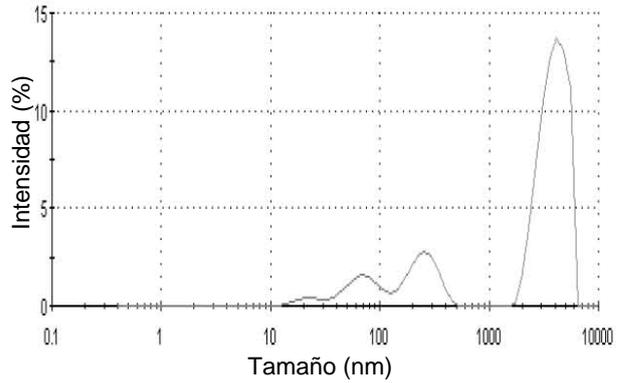
Porcentaje de sólidos = 48.75%
 Porcentaje de conversión = 97.51%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 730nm



Gráfica 9.13 Tamaño de partícula reacción 15

Reacción #16

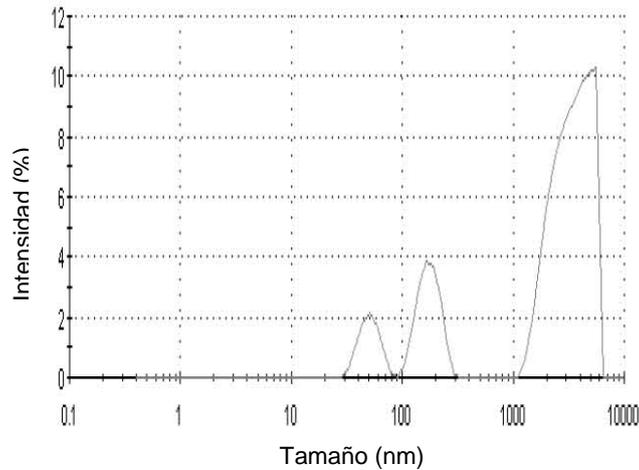
Porcentaje de sólidos = 48.12%
 Porcentaje de conversión = 96.24%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 727 nm



Gráfica 9.14. Tamaño de partícula reacción 16

Reacción #17

Porcentaje de sólidos = 48.95%
 Porcentaje de conversión = 97.90%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 787 nm



Gráfica 9.15. Tamaño de partícula reacción 17