



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**“POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE CO-POLÍMEROS  
ASOCIATIVOS”**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:  
Q. LUIS ALBERTO COLLADO ARCE**

**TUTOR PRINCIPAL  
DR. JESUS GRACIA FADRIQUE  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**COMITÉ TUTOR  
DRA. LARISSA ALEXANDROVA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
DRA. PATRICIA GUADARRAMA ACOSTA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. NOVIEMBRE DE 2017**



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

	PROFESORES
PRESIDENTE:	Dr. Octavio Manero Brito
PRIMER VOCAL	Dr. Jesús Gracia Fadrique
SEGUNDO VOCAL	Dra. Anna Kózina
TERCER VOCAL	Dr. Abel Moreno Cárcamo
SECRETARIO	Dr. José Luis López Cervantes

### SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Superficies  
Departamento de Fisicoquímica  
Facultad de Química  
Ciudad Universitaria  
Universidad Nacional Autónoma de México

### TUTOR DE TESIS:

DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

### SUSTENTANTE:

Q. LUIS ALBERTO COLLADO ARCE

---

**FIRMA**

---

**FIRMA**

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y al Instituto de Ciencia e Ingeniería en Materiales.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero que permitió la realización de esta investigación a través del programa de Becas para estudios de Posgrado, en el que participé con el número de registro 632274.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), por haber apoyado este trabajo dentro del Proyecto “Tensión Superficial Ultrabaja” Clave IN 114015.

A los miembros del jurado por su revisión y mejora de este trabajo.

A mi asesor, Dr. Jesús Gracia Fadrique, por su apoyo, enseñanzas, paciencia, amistad, confianza y guía durante esta etapa académica y profesional.

A la profesora M. en C. Miriam Novelo y a todos los compañeros del Laboratorio de Superficies que me apoyaron a terminar esta etapa y por su agradable compañía.

## DEDICATORIA

A mis padres, a mi hermana, a mis tíos Conchos,  
por su amor, sus enseñanzas, su paciencia  
y por su gran confianza en mí.

## ÍNDICE

<b>Objetivo</b>	1
<b>Introducción</b>	1
<b>1 Termodinámica de superficies</b>	3
Potenciales termodinámicos fundamentales	3
Tensión superficial	5
Ecuación de Gibbs-Duhem	7
Ecuación de adsorción de Gibbs	8
Curvatura	12
Puntos críticos de solubilidad superior, inferior y emulsiones	13
Soluciones no ideales	14
Funciones en exceso de mezclas binarias y miscibilidad parcial	16
Puntos críticos de solubilidad	19
<b>2 Tensoactivos</b>	21
Naturaleza química de los agentes emulsificantes	21
Estructura y micelización	21
Formación de micelas	23
Tensoactivos no iónicos etoxilados	24
Propiedades de los tensoactivos no iónicos etoxilados	25
Tensoactivos aniónicos	28
Selección de emulsificantes	30
Balance hidrofílico-lipofílico (HLB)	30
Solubilidad	33
Número de agregación y concentración micelar crítica	34
Temperatura de inversión de fases (TIF) y punto crítico de solubilidad inferior (PCSI)	36
Diagrama de fases de tensoactivos etoxilados	37
Punto de enturbiamiento	37

<b>3</b>	<b>Polímeros</b>	<b>41</b>
	Generalidades de los polímeros	41
	Por los monómeros que los constituyen	44
	Momentos de la distribución de pesos moleculares	46
	Viscosimetría capilar	48
	Modelo de Moony	50
	Modelo de Huggins	50
	Distribución de tamaños de partícula	50
	Dispersión dinámica de luz	52
<b>4</b>	<b>Polimerización en emulsión</b>	<b>54</b>
	Emulsión	54
	Tipos de emulsiones	54
	Influencia de la viscosidad	57
	Panorama general de la polimerización en emulsión	57
	Polimerización por radicales libres	59
	Agentes que intervienen en el proceso de polimerización en emulsión	60
	Descripción fenomenológica de la polimerización en emulsión	63
	Nucleación homogénea	65
<b>5</b>	<b>HASE</b>	<b>66</b>
	Características	66
	Propiedades	66
	Esterificación en la síntesis de macromonómeros	68
<b>6</b>	<b>Desarrollo experimental</b>	<b>71</b>
	Componentes empleados para la síntesis del macromonómero (esterificación)	71
	Material y equipo	72
	Procedimiento	72
	Determinación de puntos de enturbiamiento	73

Material y equipo	74
Procedimiento	74
Polimerización en emulsión	75
Componentes empleados en la polimerización en emulsión	75
Procedimiento	78
Tamaño de partícula	81
Método de medición	81
Intensidad de dispersión	81
Tamaño de partícula	81
Ponderación de la distribución	82
Preparación de la muestra	82
<b>7 Resultados y análisis</b>	<b>84</b>
Determinación de las curvas de solubilidad. Sistema agua-QS <sub>10</sub>	84
Hidrotropía	86
Tensoactivos + laúril sulfato de sodio + iniciador (PSA)	86
Determinación de las curvas de solubilidad. Sistema agua-QS <sub>20</sub>	89
Tensoactivo + laúril sulfato de sodio + iniciador (PSA)	90
Síntesis del macromonómero	91
Polimerización en emulsión	92
Polimerización en emulsión con QS <sub>10</sub> a un gasto de 30ml/hr	92
Polimerización en emulsión con QS <sub>20</sub> a un gasto de 10ml/hr	93
Tamaño de partícula	95
Análisis	96
<b>8 Conclusiones</b>	<b>99</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>101</b>
<b>Anexo</b>	<b>107</b>
Tamaño de partícula número de emulsión 1	107
Tamaño de partícula número de emulsión 2	110
Tamaño de partícula número de emulsión 3	113
Tamaño de partícula número de emulsión 4	116



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Variación de la tensión superficial en presencia de otro componente	7
Figura 1.2.	Ecuación de adsorción de Gibbs	11
Figura 1.3.	Variación del logaritmo natural del coeficiente de actividad con la composición. Convención simétrica $x_2$	16
Figura 1.4.	Energía libre de Gibbs de mezclado en función de la temperatura y composición. En la parte superior se grafica la función de la energía de Gibbs de mezclado respecto a la composición mientras que en la parte inferior del diagrama T-x. La región sombreada representa la región de equilibrio de dos fases	18
Figura 1.5.	Representación esquemática de la estabilidad de un sistema binario	20
Figura 2.1.	Representación de una molécula de tensoactivo aniónico. La porción circular del símbolo representa la “cabeza” hidrofílica de la molécula y el rectángulo representa la “cola” hidrofóbica	22
Figura 2.2.	Representación de un tensoactivo en la superficie de un líquido	22
Figura 2.3.	Reducción de la tensión superficial o interfacial con respecto a la concentración del emulsificante	23
Figura 2.4.	Tipos de micelas: esfera, cilindro, cilindros hexagonales empacados bicapa o lamela y micelas inversas	24
Figura 2.5.	Representación gráfica del tensoactivo no iónico alcohol decílico etoxilado con 8 moles de OE ( $C_{10}E_8$ )	25
Figura 2.6.	Presión superficial en función del logaritmo natural de la fracción mol para un tensoactivo etoxilado en donde $\ln x_{CMC}^1 < \ln x_{CMC}^2 < \ln x_{CMC}^3$ , $\pi_S^1 > \pi_S^2 > \pi_S^3$ , $C - OE1 < C - OE2 < C - OE3$ y $T1 < T2 < T3$	27
Figura 2.7.	Representación gráfica del tensoactivo aniónico estearato de sodio ( $C_{17}COO \cdot Na^+$ )	28
Figura 2.8.	Número de agregación y CMC en función de la temperatura para el octilfenol de 10 moles de óxido de etileno en KBr 0.025 M	35

Figura 2.9	Punto crítico de solubilidad inferior (PCSI)	36
Figura 2.10.	Punto de enturbiamiento (CP) de un sistema agua-nonil fenol etoxilado (10 OE), regiones de cristales líquidos y solidificación (SP) en un diagrama de fases	37
Figura 2.11.	Punto de enturbiamiento de un tensoactivo no iónico al 5% en peso	38
Figura 2.12.	Formación de microglóbulos de un tensoactivo en solución por arriba del punto de enturbiamiento de un tensoactivo no iónico al 5 % en peso	38
Figura 2.13.	Diagrama binario de un tensoactivo no iónico en agua a régimen diluido. Las fracciones $x'$ y $x''$ corresponden a las composiciones del tensoactivo en cada una de las fases en equilibrio. $X_0$ y $T_0$ son respectivamente la fracción mol y a la temperatura en el punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) respectivamente	39
Figura 3.1	Estructuras típicas de polímeros	42
Figura 3.2.	Representación esquemática de la tacticidad en las cadenas poliméricas	42
Figura 3.3.	Representación esquemática de la variación del volumen específico de los polímeros con temperatura	45
Figura 3.4.	Distribución de pesos moleculares y los diversos momentos de la distribución	48
Figura 3.5.	Viscosidad relativa en función de la fracción volumétrica para un sistema disperso. Se observa que cuando se alcanza la fracción volumétrica de empaquetamiento la viscosidad decae. $\eta_r = \eta/\eta_0$ y $\phi_m = \phi_1$	49
Figura 3.6.	Distribución de tamaños de partícula de $\text{BaSO}_4$ a una $C=8 \text{ molm}^{-3}$ a diferentes tiempos	51
Figura 3.7.	Determinación de tamaño de partícula, esquema de la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS)	52
Figura 4.1.	Tipos de emulsiones O/W , W/O y W/O/W	55

Figura 4.2.	Efecto de la temperatura sobre la dispersión de un sistema agua-aceite-tensoactivo no iónico. Los círculos pequeños indican micelas hinchadas, los círculos grandes indican gotas de emulsión	56
Figura 4.3.	Diagrama representativo del proceso de polimerización en emulsión	58
Figura 4.4	Descomposición térmica del iniciador para formar radicales libres	62
Figura 4.5.	Homólisis del persulfato	62
Figura 5.1.	<i>Hydrophobic Alkali Swellable Polymer (HASE)</i> . En la parte superior de la molécula se muestra la relación molar comúnmente empleada de los componentes que forman el polímero	67
Figura 5.2.	Ácido carboxílico a éster mediante cloruro de ácido.	69
Figura 5.3.	Reacción general de esterificación	69
Figura 5.4.	Desplazamiento del equilibrio mediante aumento en la concentración de reactivos para aumentar el rendimiento del producto	70
Figura 5.5.	Reactividad en la esterificación	70
Figura 6.1.	Equipo para eterificación	73
Figura 6.2.	Sistema para determinación de puntos de enturbiamiento. En la imagen se observa una solución al 5 % en peso de QS <sub>10</sub> opalescente antes de llegar a su temperatura de enturbiamiento	74
Figura 6.3.	Sistema para polimerización en emulsión. 1) Reactor de vidrio de 250 ml con sistema de recirculación, 2) Jeringa de vidrio de 10 ml, 3) Capilar metálico, 4) Dosificador automático, 5) Termómetro digital, 6) Condensador, 7) Parrilla de agitación, 8) Ingreso de agua para control de temperatura, 9) Control de temperatura. La jeringa contiene la preemulsión que es dosificada a cierto gasto dentro del reactor que se encuentra a una temperatura entre 80 y 82 °C	79

- Figura 6.4 Diagrama de flujo del proceso de polimerización empleado en este trabajo de investigación 80
- Figura 6.5. Muestra de partículas dispersas, izquierda. La función de distribución gaussiana indica sólo una población representativa para ambos tamaños de partícula y la distribución Nicomp permite identificar cada población 82
- Figura 6.6. Equipo Nicomp 380ZLS de la firma Particle Sizing Systems (PSS) con el software controlador Nicomp PSS ZPW388-V1.89 y módulo de conteo de fotones APD(Sizing)-PMT(Zeta) 83
- Figura 7.1. Diagrama de fases temperatura-composición del emulsificante QS<sub>10</sub>. La línea azul muestra las zonas donde el emulsificante deja de ser soluble en agua formando dos fases en el sistema. La línea naranja muestra la zona donde comienza la opalescencia. En este caso no se observa una curva típica de PCSI aunado a que con este tensoactivo en específico el sistema pasa de una zona de una sola fase blanquecina a opalescente y de opalescente a turbia, separándose en dos fases declaradas 85
- Figura 7.2. Diagrama de fases temperatura-composición (QS<sub>10</sub>). La línea naranja muestra las zonas donde el emulsificante deja de ser soluble en agua formando dos fases en el sistema. La línea roja muestra la zona donde comienza la opalescencia en el sistema. La línea negra muestra el abatimiento del punto de enturbiamiento con la adición del iniciador (PSA) sin pasar por una zona de opalescencia notoria al observador 87
- Figura 7.3. Diagrama de fases temperatura-composición del emulsificante QS<sub>20</sub>. La línea azul muestra las zonas donde el emulsificante deja de ser soluble en agua formando dos fases en el sistema. La línea naranja muestra la zona donde comienza la opalescencia. En este caso se observa una curva típica de PCSI donde el sistema pasa de una zona de una fase translúcida a opalescente y de opalescente a turbia separándose en dos fases declaradas 89

Figura 7.4.	Reacción general de esterificación entre la base para el macromonómero y ácido acrílico	91
Figura 7.5.	Emulsiones obtenidas (HASE)	94
Figura 7.6.	Emulsiones al 20 % de HASE en agua. Los HASE sintetizados son completamente dispersables en agua	94
Figura 7.7.	Emulsiones al 20 % de HASE en agua a pH 8. La característica principal de estos polímeros en emulsión es su reordenamiento en medio acuoso a diferentes unidades de pH	94
Figura 7.8.	Emulsión al 20 % de HASE en agua. A medida que cambia el pH de ácido a neutro, el polímero reordena sus cadenas cambiando de conformación obteniéndose una microemulsión debido a la ionización de los grupos carboxílicos formando una sal de sodio del polímero carboxilado más soluble	95

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Ejemplos y estructuras químicas de tensoactivos no iónicos	26
Tabla 2.2.	Ejemplos y estructuras químicas de tensoactivos aniónicos	29
Tabla 2.3.	HLB y sus aplicaciones en diferentes intervalos	33
Tabla 2.4.	HLB y solubilidad	33
Tabla 2.5	Comportamiento de tensoactivos con diferentes intervalos de HLB	34
Tabla 3.1.	Momentos de la distribución de pesos moleculares	47
Tabla 3.2.	Apariencia de una emulsión debido al tamaño de partícula.	51
Tabla 4.1.	Fases de la polimerización por radicales libres	60
Tabla 6.1.	Reactivos empleados para la síntesis del macromonomero	72
Tabla 6.2.	Componentes empleados en polimerización en emulsión así como su función en el proceso	75
Tabla 7.1.	Concentraciones de LSS (hidrótopo) para aumentar el punto de enturbiamiento del sistema tensoactivo(QS <sub>10</sub> )-iniciador(PSA)-agua a una temperatura de 90 °C manteniendo una sola fase homogénea a esa temperatura	88
Tabla 7.2.	Concentraciones de LSS (hidrótopo) para aumentar el punto de enturbiamiento del sistema tensoactivo(QS <sub>20</sub> )-iniciador(PSA)-agua a una temperatura de 90 °C manteniendo una fase homogénea a la temperatura indicada	90
Tabla 7.3.	Rendimientos obtenidos de las reacciones de esterificación. La relación molar entre la base para macromonomero y el ácido acrílico se varió en función del peso molecular de la base del macromonomero	92
Tabla 7.4.	Concentración de reactivos empleados para las reacciones de polimerización en emulsión a un gasto de 10 ml/h	93
Tabla 7.5.	Tiempos de incidencia y diámetros promedio del número de partículas medido con el equipo Nipcom 380 ZLS	95

## **Objetivo**

Síntesis y caracterización de un polímero hidrófobico asociativo en emulsión soluble en medio alcalino (HASE- hydrophobic alkali-swellaable polymer por sus siglas en inglés) en relación al diagrama de equilibrio de fases agua-tensoactivo-iniciador en las vecindades del punto crítico de solubilidad inferior.

## **Introducción**

El control de viscosidad es esencial en numerosas tecnologías para lograr un buen rendimiento en las propiedades de productos determinados, cosméticos, pinturas y recubrimientos. Los primeros estudios de polímeros solubles en agua portando sustituyentes hidrofóbicos fueron realizados por Strauss [14] en 1951 (a partir de un derivado de poli(4-vinilpiridina)) con una mezcla de grupos etilo y dodécil para formar un poli electrolito que podía autoasociarse en medio acuoso. Desde entonces el estudio de polielectrolitos anfifílos creció como un subcampo en la ciencia de polímeros. Strauss introdujo el término polijabón debido a la asociación de los polímeros que contienen entidades parecidas a tensoactivos como unidades poliméricas repetitivas en la molécula, estos polímeros tienen una gran tendencia a experimentar asociación intermolecular (intrapolimérica).

Los polielectrolitos hidrofóbicamente modificados que se estudian con más frecuencia son los derivados de ácido poliacrílico (PAA), los cuales contienen diferentes niveles de sustituyentes hidrofóbicos. Estos productos entran en dos categorías: Poliácidos y copolímeros ácidos. El primer grupo incluye polímeros de ácidos acrílico, metacrílico, crotónico, itacónico y maléico. El segundo grupo consiste en copolímeros de los ácidos derivados del primer grupo. Asociado a estos polímeros se encuentran los espesantes poliméricos hidrófobos asociativos en medio alcalino en emulsión ó HASE por sus siglas en inglés. Estos copolímeros en emulsión contienen un balance de grupos carboxílicos y esterres de acrilato de manera que el látex es estable en pH ácido. La diferencia mas importante entre estas clases de dispersantes y los HASE es la funcionalidad causada por los ácidos carboxílicos.

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

La selección del emulsificante o mezcla de emulsificantes, tradicionalmente se ha efectuado de forma empírica, es por eso que el estudio de los diagramas de equilibrio de fases de no electrolitos en medio acuoso soportados con tensoactivos no iónicos de tipo etoxilado, dio un origen a un nuevo parámetro fundamental que relaciona las propiedades del tensoactivo, el agua y el aceite.

En los procesos de polimerización en emulsión la presencia de micelas constituye el sitio fundamental para el inicio y progreso de la polimerización. Sin embargo, la selección del tensoactivo o mezcla de tensoactivos que actúan como emulsificantes es hasta el momento un ámbito de selección empírica; conceptos como el balance hidrofílico-lipofílico del tensoactivo como criterio de selección son insuficientes para la selección de los emulsificantes. En la mayoría de los casos, esta selección se efectúa de manera empírica y se le otorga una importante sección en el proceso de polimerización en emulsión. En este trabajo es el emulsificante o mezcla de emulsificantes los que ocupan el primer lugar en importancia para determinar y condicionar la operación de la reacción de polimerización en emulsión, en particular la estructura y comportamiento termodinámico de los tensoactivos de tipo no iónico etoxilado, cuyo comportamiento en solución difiere notablemente de otros tensoactivos. Estos tensoactivos no iónicos etoxilados presentan regiones termodinámicas diferentes en el espacio temperatura-composición y su posición es determinante para las condiciones de operación de una reacción de polimerización en emulsión. Por ejemplo, se requieren concentraciones por arriba de la concentración micelar crítica, en las que la función de la estructura micelar sea la de orientar de la porción hidrofílica hacia el medio ambiente y la hidrofóbica al interior y donde los estados de tensión interfacial sean mínimos.



## CAPÍTULO 1

### TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

Una superficie o interfase es la región que separa dos fases volumétricas. La premisa fundamental de la termodinámica de superficies es considerar a la superficie como una fase adicional a la que se asignan todas las variables termodinámicas. Así, las variables extensivas se expresan como una suma de las aportaciones de cada fase ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,...) incluyendo la superficie, como en el caso de la energía interna  $U = U^\alpha + U^\beta + U^*$ , donde  $U^*$  es la aportación debida a la presencia de la interfase. El número de moles del componente  $i$  en el sistema se expresa también como la suma de tres términos:  $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^*$ .

La presencia de una interfase influye en todos los parámetros termodinámicos de un sistema. Para considerar la termodinámica de un sistema con una interfase éste se divide en tres partes: las dos fases volumétricas, volúmenes  $V^\alpha$  y  $V^\beta$ , y la interfase con volumen  $V^*$ . Así, el volumen total del sistema es  $V = V^\alpha + V^\beta + V^*$ , donde  $V^*$  se considera igual a cero, lo cual constituye la primera convención de Gibbs. Otro enfoque con respecto al volumen de la superficie es el que propone Guggenheim [25], en el que la interfase tiene un volumen definido. Con la primera convención de Gibbs, la presión total contiene a la presión de las fases volumétricas:  $P = P^\alpha + P^\beta$ , mientras que la superficie, al ser infinitamente delgada, no puede realizar trabajo volumétrico.

#### Potenciales termodinámicos fundamentales

Es posible aplicar trabajo a un sistema multicomponente con dos fases y dividido por una superficie, como resultado las funciones de estado cambiarán, en este caso para sistemas dispersos se adiciona el trabajo superficial invertido donde  $\sigma$  es la tensión superficial y  $a$  el área de la interfase. Las expresiones para los potenciales termodinámicos fundamentales son:

$$dU = TdS - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.1$$

$$dF = -SdT - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.2$$

$$dU = -SdT - VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.3$$

$$dU = TdS + VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.4$$

La variación de la energía interna  $dU$  contiene al término  $TdS$ , que representa el cambio en la energía interna causado por la variación de entropía  $S$ , es decir, un flujo de energía térmica. Contiene también el trabajo volumétrico  $PdV$  y el trabajo de superficie  $\sigma da$ . El cambio en la energía debido a modificaciones en la composición lo considera el término  $\mu_i dn_i$ , donde  $\mu_i$  es el potencial químico del componente  $i$ .

Con la presencia de una superficie plana entre las fases volumétricas, la condición de equilibrio demanda que la temperatura, la presión y los potenciales químicos sean idénticos en todo el sistema. La energía libre de Helmholtz ( $F$ ) se puede emplear para demostrar que en el equilibrio el potencial químico es el mismo en todas las fases. [10]. Con base a ello, la ecuación (1.2) se expresa como :

$$dF = (P^\beta - P^\alpha)dV^\beta + \sigma da + \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^*)dn_i^\alpha + \sum_i (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)dn_i^\beta \quad 1.5$$

En el equilibrio, a volumen, temperatura y composición constantes, la energía libre es mínima, por lo que las derivadas con respecto a las variables independientes deben ser cero.

$$\frac{dF}{dn_i^\alpha} = \mu_i^\alpha - \mu_i^* = 0 \quad 1.6$$

$$\frac{dF}{dn_i^\beta} = \mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = 0$$

Por lo que, necesariamente:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^* = \mu_i \quad 1.7$$

Lo anterior demuestra que en el equilibrio los potenciales químicos de cada fase son iguales.

### Tensión superficial

La energía interna en la superficie entre las fases de un sistema cerrado es función de la entropía, el área y la cantidad de sustancia en la superficie. La variación de la energía interna de superficie es:

$$dU^* = \left(\frac{\partial U^*}{\partial S^*}\right)_{V,a,n} dS^* - \left(\frac{\partial U^*}{\partial V^*}\right)_{S,a,n} dV^* + \dots \quad 1.8$$

$$\dots + \left(\frac{\partial U^*}{\partial a}\right)_{S,V,n} da + \sum_i \left(\frac{\partial U^*}{\partial n_i^*}\right)_{V,S,a,n} dn_i^*$$

La ecuación ( 1.8 ) se simplifica en:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad 1.9$$

Con este enfoque, se traduce que la temperatura es un potencial que patrocina al intercambio de energía térmica entre fases, que la presión es un potencial mecánico y que el potencial químico origina el intercambio de material, mientras que la derivada

parcial de la energía interna con respecto al área es un potencial de superficie denominado *tensión superficial* ( $\sigma$ ):

$$\sigma \equiv \left( \frac{\partial U^*}{\partial a} \right)_{S^*, V^*, n_i^*} \quad 1.10$$

La tensión superficial es una de las propiedades fisicoquímicas centrales en la termodinámica de interfases, la cual se define como la energía necesaria para extender una superficie en una unidad de área. Por lo tanto, la tensión superficial tiene unidades de energía por unidad de área, J/m<sup>2</sup>. Es común utilizar también la equivalencia mN/m. El trabajo de superficie es entonces  $dW = \sigma da$ .

La tensión superficial se refiere al contacto de un líquido con un vapor, en el caso de dos fases líquidas en contacto se utiliza el término tensión interfacial. Ambas muestran la tendencia de los líquidos a minimizar la superficie de contacto al área más pequeña posible, fenómeno que se atribuye a las fuerzas de cohesión entre las moléculas en la superficie del líquido. Las moléculas en el seno del líquido están igualmente atraídas entre sí, mientras que las que ocupan la superficie se encuentran en un campo de fuerza asimétrico cuya resultante las atrae hacia el seno del líquido. [2,10,28,47].

Existen en general tres tipos de comportamiento al medir la tensión superficial en función de la concentración en una disolución. La Figura 1.3 muestra los tres tipos de comportamiento posibles. En el primero la tensión superficial disminuye discretamente, esto es típico de los líquidos ordinarios o liofóbicos, sustancias que tienden a segregarse en disolución. En el segundo caso la tensión superficial aumenta con la concentración, este comportamiento es común para electrolitos en disolución, causado por la repulsión entre los iones de la superficie y a su interacción con el aire. En el último caso, la tensión superficial disminuye de manera pronunciada al aumentar la *concentración micelar crítica (cmc)*; en este punto las moléculas de tensoactivo comienzan a formar agregados llamados micelas, las cuales no tienen actividad superficial y permiten que el soluto continúe en una sola fase en la

disolución. Este tipo de solutos se llaman tensoactivos o agentes activos en la superficie. El término anfifilo también se utiliza para describir este tipo de moléculas. Una molécula anfifílica tiene dos porciones definidas, una que es soluble en el disolvente o liofílica, mientras que la otra es soluble en el soluto o liofóbica. En el caso de disoluciones acuosas, se utilizan los términos *hidrofílico* e *hidrófobico*, respectivamente.

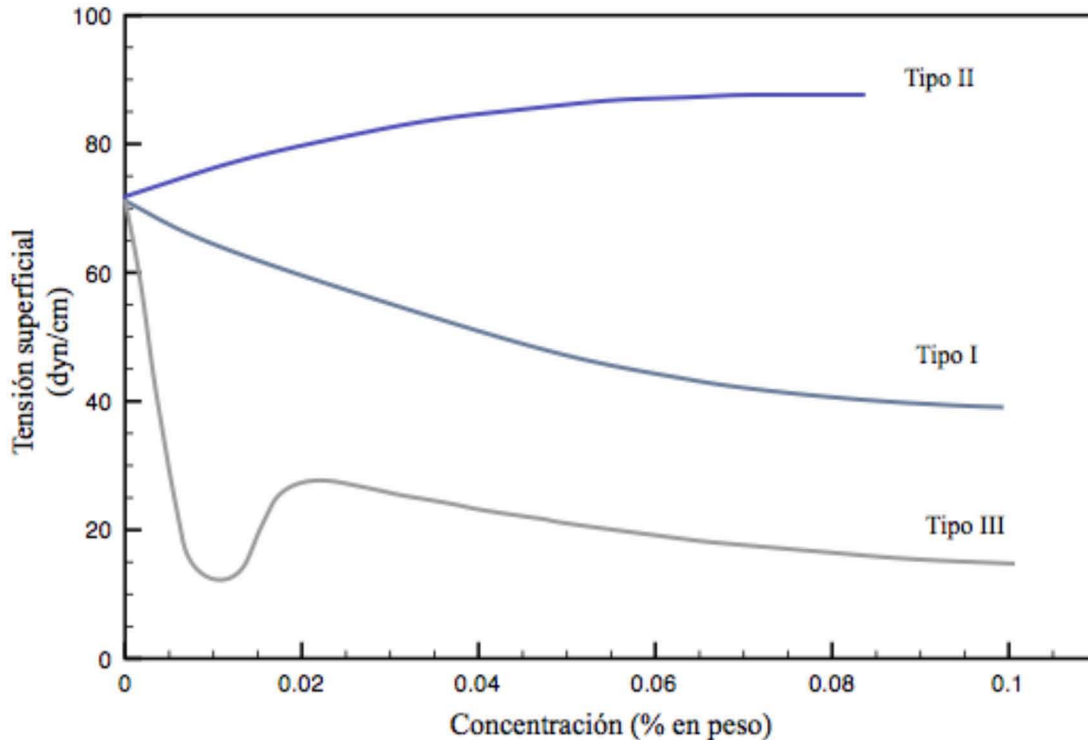


Figura 1.1. Variación de la tensión superficial en presencia de otro componente [68]

### Ecuación de Gibbs-Duhem

Cada potencial termodinámico puede ser expresado como la suma de las energías de cada fase, incluyendo la aportación energética de la superficie. De este modo la ecuación (1.1) para la energía interna de superficie es:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad 1.11$$

Cuando se integra a la energía interna desde cero hasta un estado final finito, con la temperatura, la presión y la tensión superficial constantes, se obtiene la energía interna referida a la superficie para una sustancia  $i$ :

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma a + \sum_i \mu_i n_i^* \quad 1.12$$

Derivando (1.12) para la región superficial:

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sigma da + ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^* + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad 1.13$$

Las ecuaciones (1.11) y (1.13) conducen a:

$$0 = S^*dT - V^*dP + ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad 1.14$$

Que es la ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie y establece la dependencia entre las variables intensivas  $T, P, \sigma$  y  $\mu_i$ .

### **Ecuación de adsorción de Gibbs**

En un sistema de dos fases, a temperatura constante y bajo la primera convención de Gibbs,  $V^* = 0$ , la ecuación 1.14 toma la forma:

$$ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad 1.15$$

El exceso de concentración de superficie ( $\Gamma$ ) se define como:

$$\Gamma = \frac{n_i^*}{a} \quad 1.16$$

Con la concentración de superficie en (1.15) se obtiene la ecuación de adsorción de Gibbs:

$$d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad 1.17$$

Dicha ecuación relaciona la tensión superficial con la concentración de superficie y es válida sólo en superficies donde la deformación es reversible, como es el caso de las superficies líquidas. En sólidos, los cambios en la superficie están acoplados con procesos elásticos[49].

Si se aplica la ecuación (1.17) para describir a un sistema binario, formado por un disolvente (1) y un soluto (2), se obtiene:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad 1.18$$

Bajo la segunda convención de Gibbs,  $\Gamma_1 = 0$ , y al omitir los subíndices, se obtiene:

$$d\sigma = -\Gamma d\mu \quad 1.19$$

La ecuación (1.19) lleva a la definición del término *presión superficial* ( $\pi$ ), que es la diferencia entre la tensión superficial del disolvente puro  $\sigma^0$  y la tensión superficial de la disolución  $\sigma$ :

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad 1.20$$

La ecuación (1.19) enunciada en términos de presión superficial es:

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad 1.21$$

El potencial químico ideal en el seno del líquido  $\mu^b$  de acuerdo con la convención simétrica y en el régimen diluido tiene la forma:

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln x + RT \ln \gamma^\infty \quad 1.22$$

Convención simétrica:

x: Fracción mol del componente

$\gamma_i \rightarrow 1$  cuando  $x_i \rightarrow 1$

$\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty$  cuando  $x_i \rightarrow 0$

Donde  $\gamma_i^\infty$  es el coeficiente de actividad a dilución infinita. La diferencial de la ecuación (1.22) es:

$$d\mu^b = RT \ln x \quad 1.23$$

Al combinarse con la ecuación (1.21):

$$d\pi = \Gamma RT \, d \ln x \quad 1.24$$

Se despeja  $\Gamma$ :

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad 1.25$$

En función de la derivada de  $\pi$  con respecto a  $x$  la expresión (1.25) se toma en:

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left( \frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad 1.26$$

La ecuación (1.26) predice una disminución en la tensión superficial al aumentar la concentración en la disolución cuando la superficie se enriquece con soluto,  $\Gamma > 0$ ; cuando un soluto evade a la superficie,  $\Gamma < 0$ , la tensión superficial aumenta al añadir dicha sustancia. Esta ecuación se utiliza para determinar  $\Gamma$  al medir  $\sigma$  a distintas concentraciones [5].

Cuando la derivada  $d\pi/d \ln x$  es máxima en la ecuación (1.25), en el intervalo en que la concentración va de la región diluida a la región de saturación en la superficie, la



presión superficial  $\pi$  también es máxima y se alcanza la concentración de saturación en la superficie  $\Gamma_s^*$ .

$$\left. \frac{d\pi}{d \ln x} \right|_{max} = \Gamma_s RT \quad 1.27$$

Esta expresión es válida para el intervalo donde la pendiente  $d\pi/d \ln x$  es máxima y para materiales que presentan concentración micelar crítica al llegar a la región de saturación. La ecuación pierde validez para líquidos que no presentan concentración micelar crítica y por tanto no hay un cambio de régimen (Figura 1.1).

En el régimen saturado, con los límites  $\pi \rightarrow \pi_{cmc}$  y  $x \rightarrow x_{cmc}$ , donde  $x_{cmc}$  es la concentración micelar crítica del material, la integral de la ecuación (1.27) es [49]:

$$\pi_{cmc} - \pi = \Gamma_s RT (\ln x_{cmc} - \ln x) \quad 1.28$$

$$\pi = (\pi_{cmc} - \Gamma_s RT \ln x_{cmc}) + \Gamma_s RT \ln x \quad 1.29$$

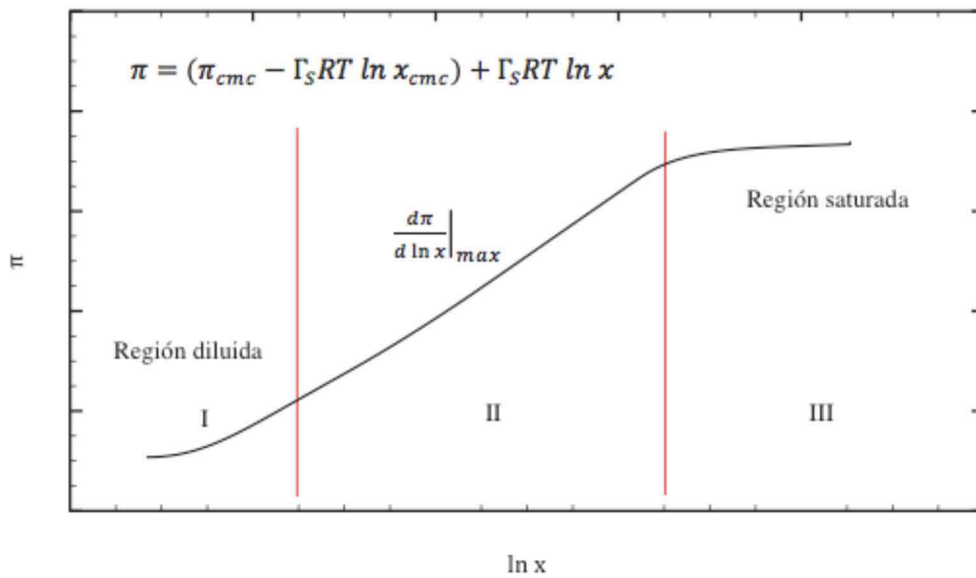


Figura 1.2. Ecuación de adsorción de Gibbs

La presión de superficie de tensoactivos es máxima cuando se alcanza la concentración micelar crítica,  $\pi_{max} = \pi_{cmc}$ . La ecuación (1.29) se utiliza para determinar los parámetros  $x_{cmc}$  y  $\Gamma_s RT$  a partir de la ordenada al origen y de la pendiente de la recta, respectivamente [49].

## Curvatura

Las gotas dispersas sea de un líquido en otro como una emulsión o de vapor en un líquido como una espuma, existen dada la diferencia de presiones interna y externa y a la tensión superficial del líquido. Cuando la superficie se expande o se contrae, actúan el trabajo volumétrico y el de superficie. La relación existente entre curvatura, tensión superficial y la diferencia de presiones entre dos fases está dada por la ecuación de Young-Laplace y puede construirse a partir de la ecuación de la energía libre de Helmholtz ecuación (1.30) [67]:

$$dF = -SdT - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum \mu_i^s dn_i^s \quad 1.30$$

donde  $S$  es la entropía total,  $\sigma$  es la tensión superficial,  $A$  es el área superficial,  $\mu_i$  y  $n_i$  son los potenciales químicos y la concentración de los componentes,  $\alpha$  y  $\beta$  son las fases volumétricas en las regiones cóncavas y convexas; el súper índice  $s$  denota superficie. Para una superficie curva a temperatura constante, una expansión presenta un cambio en el área. Si la rapidez de expansión es mayor que la rapidez de difusión, se asume que la composición local es constante ( $dn_i = 0$ ) y entonces, al integrar la ecuación (1.30) el cambio en la energía de Helmholtz es:

$$dF = \sigma dA - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta \quad 1.31$$

Al equilibrio  $dF$  es igual a cero y para una esfera, la Ec (1.31) proporciona la ecuación de Youn-Laplace [67]:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad 1.32$$

donde  $\Delta P = P^\alpha - P^\beta$ ; la diferencia de presiones interna y externa,  $\sigma$  es la tensión superficial y  $R$  es el radio de la esfera. Dado que en una emulsión las fases dispersas se encuentran en forma de gotas esféricas. La ecuación de Young-Laplace es fundamental en el estudio de estabilidad. Los cambios en tensión superficial y en el radio de curvatura afectan la presión en las gotas de la emulsión. La coalescencia es el resultado de la formación de gotas de mayor tamaño a partir del contacto de gotas pequeñas con otras de mayor tamaño lo que provoca que se formen gotas de mayor tamaño; al formarse gotas más grandes, la diferencia de presiones tiende a cero. De aquí la importancia en la distribución de tamaño de gotas; entre más pequeñas las gotas y más homogénea su distribución, mejor será su estabilidad.

### **Puntos críticos de solubilidad superior, inferior y emulsiones**

El emulsificante es uno de los agentes superficiales responsables de impartir estabilidad al sistema mediante la disminución del máximo en la energía libre de Gibbs; de aquí la aplicación a este trabajo de la termodinámica de equilibrio de fases y la estabilidad de un sistema disperso. En este apartado, se aborda la termodinámica clásica del equilibrio de fases, los sistemas con miscibilidad parcial y el criterio de estabilidad para cualquier sistema binario.

La condición de mezclado establece que si  $\Delta G_{mezcla} < 0$  y la segunda derivada de la energía libre en exceso respecto a la composición es mayor a cero entonces el mezclado se efectúa espontáneamente, en todas proporciones y, por consecuencia, el volumen y la entalpía de mezclado son iguales a cero [57].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad ; \quad \Delta H_{mezcla}=0 \quad \text{y} \quad \Delta V_{mezcla}=0 \quad 1.33$$

Las energías de mezclado para una mezcla ideal  $\Delta G = -T\Delta S$ , se pueden expresar en función de la fracción mol del componente  $i$ :

$$\Delta G_{mezcla} = nRT \sum_i x_i \ln x_i \quad 1.34$$

$$\Delta S_{mezcla} = -nR \sum_i x_i \ln x_i \quad 1.35$$

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

### Soluciones no ideales

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

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma \dots \quad 1.36$$

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

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad 1.37$$

Donde  $\mu_i^0$  y  $f_i^0$  son el potencial químico y la fugacidad de  $i$  en el estado estándar, ambos arbitrarios y sin que puedan ser escogidos independientemente. Lewis denominó al cociente de fugacidades  $f_i$  y  $f_i^0$ , como la actividad de  $i$ .

$$a_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P^0, x^0)} = \frac{f_{i(real)}}{f_{i(ideal)}} \quad 1.38$$

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

$$f_{i(ideal)}^L = k_i x_i \quad 1.39$$

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

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad 1.40$$

Es importante resaltar que el mayor número de interacciones entre un soluto y un disolvente se favorecen a régimen diluido,  $\gamma^0$ .

Una disolución ideal se puede clasificar desde el punto de vista de Rault o desde el punto de vista de la ley de Henry ( $x \rightarrow 0$ ). La convección simétrica de normalización, que es obligada en reparto, establece que a medida que la composición de un componente tiende a uno, el coeficiente de actividad tiende a la unidad [57].

$$\begin{aligned} \gamma_i &\rightarrow 1 \text{ cuando } x_i \rightarrow 1 \\ \gamma_i &\rightarrow \gamma_i^\infty \text{ cuando } x_i \rightarrow 0 \\ &i=1,2 \end{aligned} \quad 1.41$$

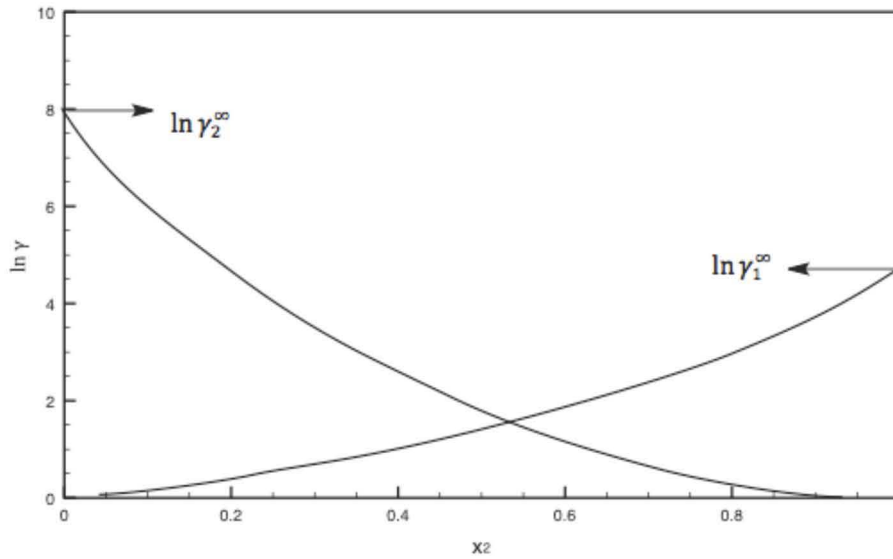


Figura 1.3. Variación del logaritmo natural del coeficiente de actividad con la composición.  
Convención simétrica  $x_2$

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

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{si} \quad x_1 \rightarrow 1 \quad 1.42$$

$$\gamma_2^0 \rightarrow 1 \quad \text{si} \quad x_2 \rightarrow 0 \quad 1.43$$

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

### **Funciones en exceso de mezclas binarias y miscibilidad parcial**

Las funciones en exceso son propiedades termodinámicas que miden la diferencia entre una propiedad real y una propiedad ideal. A una temperatura dada, la energía libre de Gibbs molar en exceso  $g^E$  de una mezcla depende de la composición de la mezcla final y, de forma similar, de la presión. En una mezcla binaria las propiedades

en exceso se toman con referencia a una disolución ideal en donde el estado estándar de cada componente es el líquido puro a la temperatura de la mezcla. Cualquier expresión para la energía molar en exceso debe obedecer con las siguientes condiciones de frontera:

$$g^E = 0 \quad \text{si} \quad x_i \rightarrow 0, x_j \rightarrow 1 \quad 1.44$$

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

$$\left( \frac{\partial^2 g_{mezcla}}{\partial x^2} \right)_{T,P} > 0 \quad 1.45$$

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

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta g_{mezcla}}{\partial x^2} \right)_{T,P} > 0 \quad 1.46$$

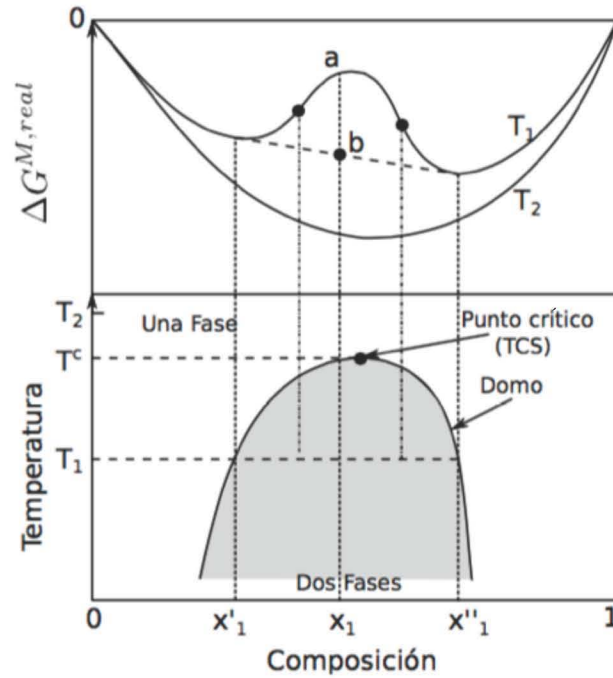


Figura 1.4. Energía libre de Gibbs de mezclado en función de la temperatura y composición. En la parte superior se grafica la función de la energía de Gibbs de mezclado respecto a la composición mientras que en la parte inferior del diagrama se muestra T-x. La región sombreada representa la región de equilibrio de dos fases [22,57]

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

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta g_{mezcla}}{\partial x^2} \right)_{T,P} < 0 \quad 1.47$$

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

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta g_{mezcla}}{\partial x^2} \right)_{T,P} = 0 \quad 1.48$$



El criterio de la estabilidad se aplica a cualquier sistema binario. Al conocer el comportamiento de la energía libre de exceso es posible predecir la estabilidad de una disolución. En un sistema parcialmente miscible, donde la fase dispersa está constituida por aceite y la fase continua es agua, mediante agitación, el sistema es estable por un tiempo pero después segregará en dos fases. Esta segregación se debe justamente a que el sistema presenta un máximo en la energía libre ( Figura 1.3, punto a). La incorporación de un tensoactivo disminuye ese máximo generando mayor estabilidad.

### **Puntos críticos de solubilidad**

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

$$g^E = Ax_1x_2 \quad 1.49$$

Donde A es una constante que depende sólo de la temperatura, aplicando a la ecuación anterior el criterio de estabilidad:

$$\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x^2}\right)_{T,P} = -2A \quad 1.50$$

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

$$T^c = \frac{A}{2R} \quad 1.51$$

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

Existen sistemas que presentan contornos de miscibilidad cerrados o abiertos. Un diagrama T-x puede presentar una temperatura máxima o superior (punto crítico de solubilidad superior, PCSS) o una temperatura mínima o inferior (punto crítico de solubilidad inferior, PCSI).

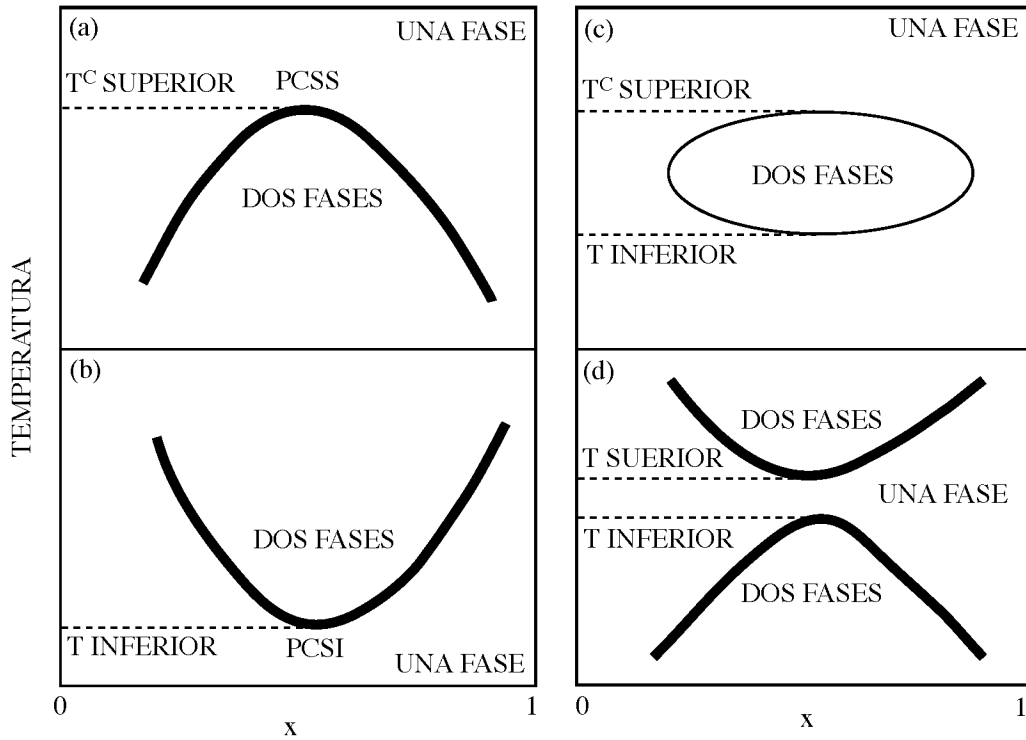


Figura 1.5. Representación esquemática de la estabilidad de un sistema binario [57]

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

Como ya se mencionó, son pocos los sistemas que muestran puntos críticos inferiores, entre ellos destacan los tensoactivos no iónicos en agua. Un diagrama de fases temperatura-composición determina las regiones de estabilidad e inestabilidad del tensoactivo en fase acuosa, de ahí el interés en la polimerización en emulsión por los sistemas agua-tensoactivo no iónico que presentan un PCSI [57].

## **CAPÍTULO 2**

### **TENSOACTIVOS**

#### **Naturaleza química de los agentes emulsificantes**

Los tensoactivos y compuestos anfifílicos son sustancias que reducen la tensión superficial entre dos líquidos inmiscibles formando una película que estabiliza las interacciones entre ellos; estos materiales son adsorbidos en la superficie líquido/líquido de los componentes de la mezcla formando un sistema heterogéneo estable, es decir, una emulsión.

#### **Estructura y micelización**

Los tensoactivos son compuestos cuya estructura molecular es de carácter dual, constituidos por una parte hidrofóbica o lipofílica (afín al aceite, generalmente constituida por un hidrocarburo de cadena larga) y una hidrofílica o lipofóbica (se caracteriza por ser polar o tener la facilidad de formar puentes de hidrógeno y en consecuencia ser soluble en agua) (Figura 2.1.). En solución, estos materiales se concentran en mayor medida en la superficie que en el seno del líquido. Incluso en concentraciones bajas son capaces de alterar drásticamente la energía libre del sistema reduciendo las tensiones superficial e interfacial al adsorberse en la interfase, donde las moléculas forman una barrera estérica o monocapa orientada de tal manera que los grupos lipofílicos se encuentran en la fase gaseosa u oleosa y la sección hidrofílica permanece en el líquido polar, como se observa en la Figura 2.2. Este reparto es asociado con las características del tensoactivo.

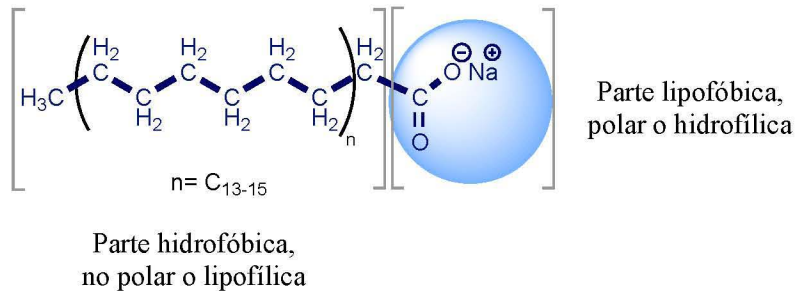


Figura 2.1. Representación de una molécula de tensoactivo aniónico. La porción circular del símbolo representa la “cabeza” hidrofílica de la molécula y el rectángulo representa la “cola” hidrofóbica

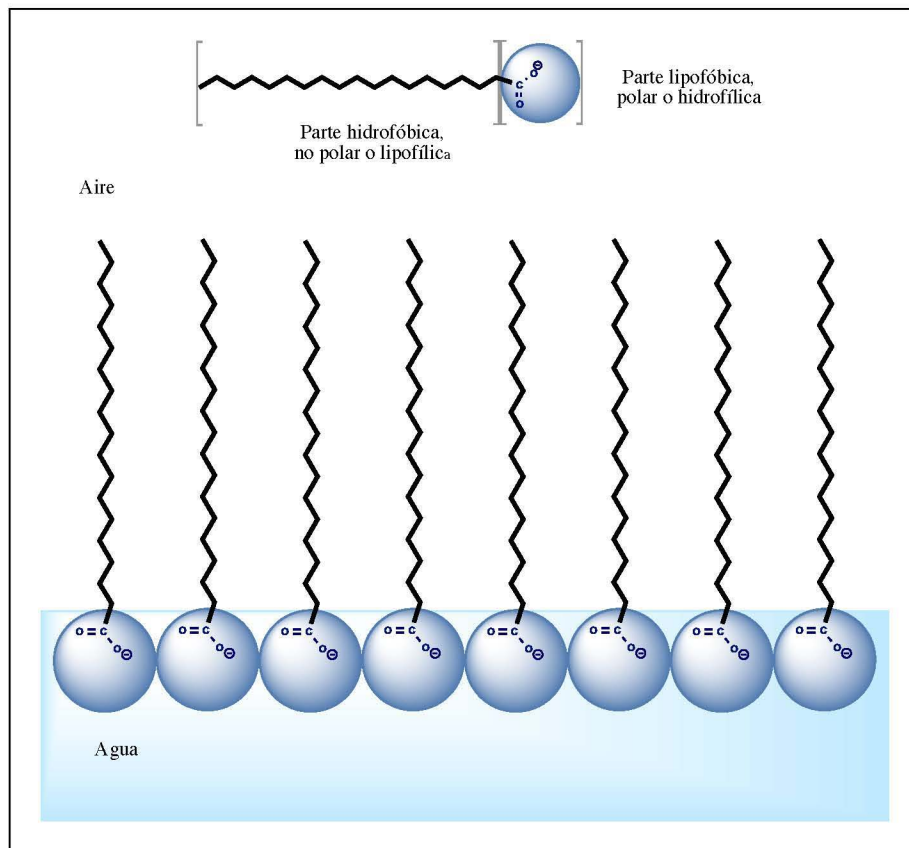


Figura 2.2. Representación de un tensoactivo en la superficie de un líquido

## Formación de micelas

La disminución de la tensión superficial o interfacial con respecto a la concentración del emulsificante (Figura 2.3.) facilita el proceso de mojado, emulsificación y espumación. La tensión superficial disminuye al aumentar la cantidad de tensoactivo hasta llegar a un valor constante, punto conocido como concentración micelar crítica (CMC). Al incrementar la temperatura el valor de la CMC decrece con respecto al valor a temperatura ambiente. En este punto la tensión superficial no cambia con la concentración de anfífilo, la superficie está totalmente cubierta y los agregados micelares prevalecen en el seno del líquido.

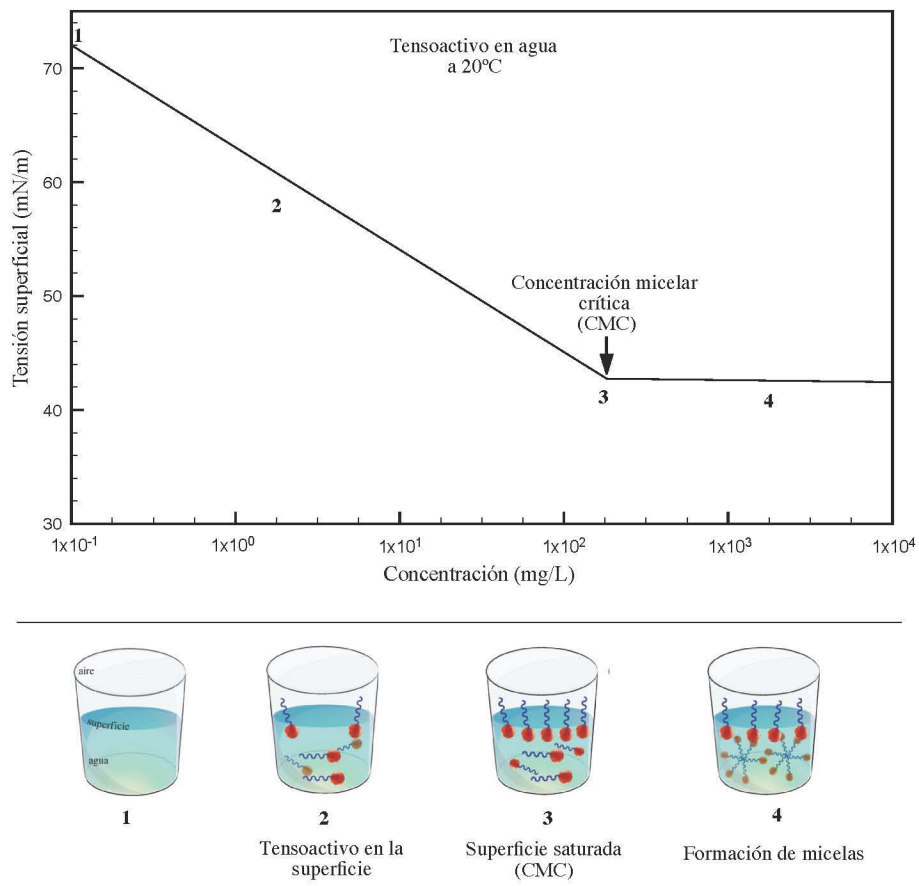


Figura 2.3. Reducción de la tensión superficial o interfacial con respecto a la concentración del emulsificante [13]

A concentraciones bajas las moléculas de los tensoactivos reaccionan como entidades aisladas en la interfase hasta saturarla; en el momento que las moléculas ya no pueden adsorberse comienzan a concentrarse en el interior del líquido formando aglomerados o agregados conocidos como *micelas*, que pueden ser de forma esférica, laminar, hexagonal, cúbica, etc. Estos grupos de moléculas antagónicas se acomodan de manera que la parte hidrófoba tiene un área de contacto mínima con la fase acuosa (en el caso de emulsiones O/W).

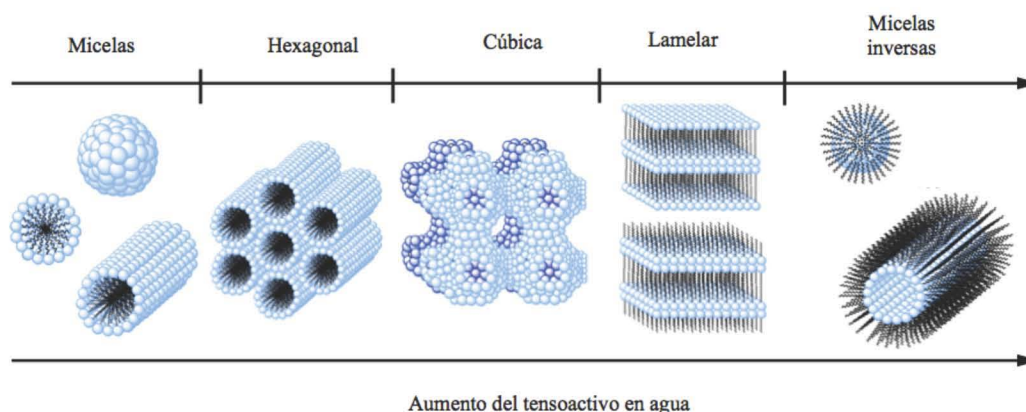


Figura 2.4. Tipos de micelas: esfera, cilindro, cilindros hexagonales empacados bicapa o lamela y micelas inversas [13]

En esta investigación se estudia el comportamiento del tensoactivo en la polimerización en emulsión, las micelas son el eje principal, debido a que es en su interior donde ocurre la reacción de polimerización. 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.

### Tensoactivos no iónicos etoxilados

Los tensoactivos no iónicos de tipo etoxilado se preparan mediante la adición de etileno y/o propileno a los grupos funcionales antes mencionados. La porción hidrófila está conformada por el grupo hidroxilo y una cadena de óxidos de etileno (OE) cuyo número de unidades puede variar desde uno hasta cien. La CMC de los

tensoactivos etoxilados aumenta al incrementar el OE, esto se debe a que al aumentar la solubilidad del material se requieren concentraciones mayores para que las moléculas inicien el fenómeno de agregación. Este grupo de tensoactivos es ampliamente utilizado en procesos industriales como polimerización en emulsión, producción de poliuretanos, formación de emulsiones y microemulsiones en el área textil y de lubricantes; se utilizan también en productos comerciales como detergentes, desengrasantes, dispersantes, emulsificantes y reguladores de espuma. Su empleo abarca desde la industria farmacéutica hasta la alimentaria.

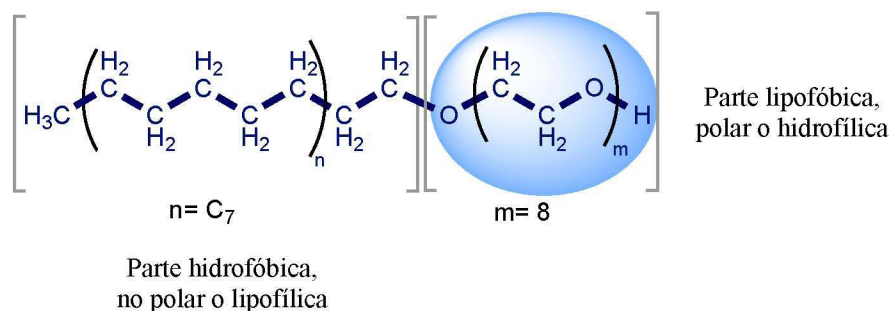


Figura 2.5. Representación gráfica del tensoactivo no iónico alcohol decílico etoxilado con 8 moles de OE ( $\text{C}_{10}\text{E}_8$ )

### Propiedades de los tensoactivos no iónicos etoxilados

El comportamiento de estos materiales y sus propiedades básicas dependen del número de moles de la cadena etoxilada. Por ejemplo: la solubilidad es directamente proporcional a la cantidad de OE (cadena polioxietilénica  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , óxido de etileno); entre más grande sea el número de moles de óxido de etileno mayor será la solubilidad debido a que la porción hidrófila forma puentes de hidrógeno con el agua, los cuales permiten la solubilización en medios neutros, ácidos y alcalinos. La CMC es también una función directa de la cantidad de óxidos de etileno. Las fuerzas de hidratación entre la parte hidrofílica del tensoactivo y el agua disminuyen a altas temperaturas, de tal forma que a un valor determinado la solución se separa en dos fases líquidas. La temperatura a la cual el tensoactivo se insolubiliza en solución acuosa al 1 % en peso se define como *punto de enturbiamiento*. Los tensoactivos que se encuentran generalmente disponibles no son sustancias uniformes, sino mezclas de

sustancias homólogas, lo que indica que existirá distribución en pesos moleculares con un promedio que caracterice al producto. Los tensoactivos no iónicos etoxilados se consideran estables porque toleran la dureza del agua y una amplia gama de pH ya que no se ionizan o se disocian en soluciones acuosas.

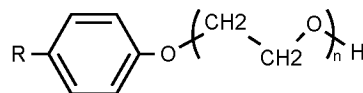
---

Ejemplos de tensoactivos no-iónicos

---

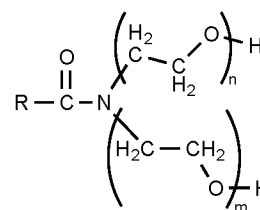
Alquil fenol polietilen glico éteres

R= C<sub>8-12</sub>  
n= 2-40



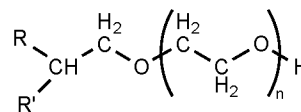
Alcanolamidas de ácidos grasos

R= C<sub>11-17</sub>  
n=1;2  
m=0;1



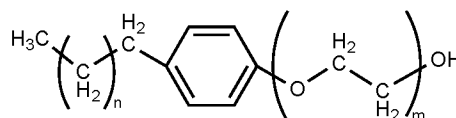
Éteres de polietilenglicol

R= C<sub>11-17</sub>  
R'= C<sub>11-17</sub>  
n=1-60



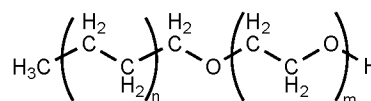
Nonil fenol etoxilado 9 OE

n=7  
m=9



Alcohol laúrico etoxilado 10 OE

n=10  
m=10




---

Tabla 2.1. Ejemplos y estructuras químicas de tensoactivos no iónicos [26]

Los tensoactivos no iónicos abaten la tensión superficial a medida que se disminuye el contenido de OE en la molécula, la CMC se alcanza a concentraciones más bajas de tensoactivo.



Para régimen diluido una disminución de la porción hidrofílica implica que la energía estándar de adsorción aumente; la actividad superficial a régimen diluido  $\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0}$  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 disminuir el número de óxido de etileno (OEI) 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 CMC a concentraciones menores. Un aumento en la temperatura implica la deshidratación de la cadena hidrofílica o la pérdida de óxidos de etileno provocando que el carácter hidrofílico cambie a hidrofóbico, por lo que se deduce que existe una correspondencia inversamente proporcional entre temperatura y número de moles de OE.

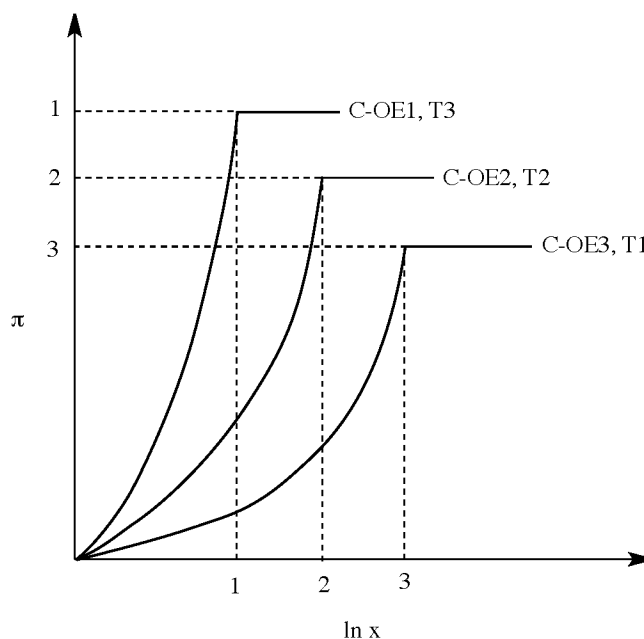


Figura 2.6. Presión superficial en función del logaritmo natural de la fracción mol para un tensoactivo etoxilado en donde  $\ln x_{CMC}^1 < \ln x_{CMC}^2 < \ln x_{CMC}^3$ ,  $\pi_S^1 > \pi_S^2 > \pi_S^3$ ,  $C - OE1 < C - OE2 < C - OE3$  y  $T1 < T2 < T3$  [56]

Algunos ejemplos de tensoactivos no iónicos son compuestos polioxietilenados y polioxipropilenados de alcoholes grasos, alquilfenoles, ácidos grasos, aminas grasas, amidas grasas, mercaptanos grasos, alquilfenoles, ácidos grasos derivados del sorbitol y derivados del azúcar.

## Tensoactivos aniónicos

Son tensoactivos cuya estructura contiene una parte polar con carga negativa, esta característica les permite ser completamente solubles en medios alcalinos y a medida que disminuye el pH disminuye su solubilidad. Son los más utilizados en la industria cosmética, de lavandería, industrial y farmacéutica. Se les ocupa como detergentes dada su alta solubilidad tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas, se utilizan como hidrótropos para ayudar a solubilizar tensoactivos que son parcialmente dispersables en agua, mientras que algunos derivados fosfonados o fosfatados (al igual que los succinatos) se emplean como agentes humectantes y ciertos alquil arilsulfonatos son utilizados como dispersantes. Al reaccionar con aguas duras (aquellas donde las cantidades de  $\text{CaCO}_3$  o  $\text{MgCO}_3$  sobrepasan las 300 PPM o mg/L) la mayoría de estos tensoactivos intercambian el ión sodio por calcio o magnesio, precipitan en la solución e inhiben completamente su actividad superficial. Por su parte, las sales de calcio, magnesio, iones metálicos o cualquier otro contracción tienen diferentes aplicaciones, por ejemplo, el estearato de magnesio es un aditivo utilizado como lubricante en la fabricación de tubos de PVC.

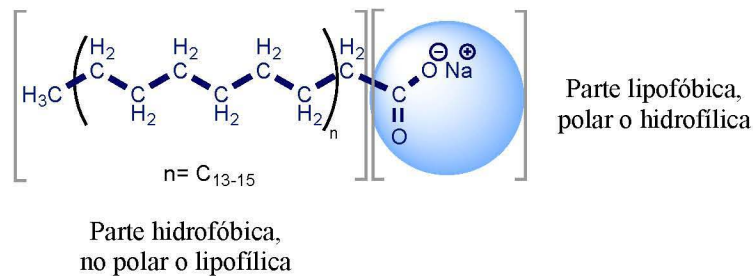


Figura 2.7. Representación gráfica del tensoactivo aniónico estearato de sodio ( $\text{C}_{17}\text{COO}\cdot\text{Na}^+$ )

Ejemplos de tensoactivos aniónicos

Sales de ácidos grasos o carboxílicos	$n = C_{10-16}$	
Alquil sulfonado	$n = C_{10-16}$	
Alquil bencen sulfonatos (alqui aril sulfonato)	$n = C_{10-16}$	
Sulfonamida	$n = C_{10-16}$	
Alquil sulfatos/ alquil sulfonatos de alcoholes	$n = C_{10-16}$	
Alquil fosfatado	$n = C_{10-16}$	
Lauril éter sulfato de sodio	$n=3$	

Tabla 2.2. Ejemplos y estructuras químicas de tensoactivos aniónicos [26]

## Selección de emulsificantes

Al elegir un emulsificante se deben satisfacer los requerimientos de una emulsión tales como preparación y estabilidad al menor costo posible. Existen varios métodos que evitan la experimentación por prueba y error al elegir los tensoactivos, pues con base en las características fisicoquímicas, estructurales, químicas y de afinidad con la fase oleosa es posible determinar de una manera aproximada la mezcla adecuada que brinde estabilidad a la emulsión.

### Balance hidrofílico-lipofílico (HLB)

En 1949 William C. Griffin introdujo el *balance hidrofílico-lipofílico* (HLB por sus siglas en inglés) como un parámetro empírico con la finalidad de proporcionar un método sistemático para la selección del tensoactivo a usar en la emulsión [64]. El HLB es una propiedad aditiva que sugiere un balance entre el tamaño y fuerza de los grupos con afinidad al agua o grupos polares y los grupos con afinidad al aceite o no polares. El HLB de un tensoactivo está relacionado con su estabilidad y es representado por una escala que varía entre 0 a 20 para tensoactivos no iónicos. De acuerdo con esto, si un sistema presenta carácter lipofílico presentará un HLB bajo, si presenta un carácter hidrofílico tendrá un HLB alto.

El método para determinar el HLB requiere de un largo y arduo trabajo experimental. Griffin desarrolló una serie de ecuaciones que permiten el cálculo de este parámetro para algunos agentes no iónicos, en particular los derivados del polioxietileno de alcoholes grasos y ésteres polihídricos de alcoholes de ácidos grasos, incluyendo aquellos de poliglicoles [30]. Para muchos ésteres polihídricos de alcoholes de ácidos grasos se puede calcular valores aproximados con la ayuda de la relación siguiente, que es también la ecuación original:

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

En ella,  $S$  es el índice de saponificación del éster (cantidad requerida de hidróxido de potasio en miligramos para saponificar 100 mg de grasa o mezcla de ácidos grasos) y  $A$  es el número de ácido (cantidad de hidróxido de potasio en miligramos necesaria para neutralizar el ácido libre contenido en un gramo de grasa o de ácidos grasos).

Definiendo  $S$  y  $A$ :

$$S = \frac{56.11 * 100}{M(A)} \quad 2.2$$

donde:

56.11 = peso molecular del hidróxido de potasio

$M(A)$  = peso molecular del ácido graso

$$A = \frac{56.11 * 100}{M(E)} \quad 2.3$$

donde:

$M(E)$  = peso molecular del éster saponificado

Sustituyendo las ecuaciones (2.2) y (2.3) tenemos:

$$HLB = 20 \left[ \frac{M(E)}{M(E)} - \frac{M(A)}{M(E)} \right] \quad 2.4$$

quedando así el HLB expresado en términos de los pesos moleculares del ácido graso y del éster del ácido. De la ecuación (2.4) se obtiene:

$$HLB = 20 \left[ \frac{M(E) - M(A)}{M(E)} \right] \quad 2.5$$

y finalmente:

$$HLB = 20 \left[ \frac{M \text{ de la parte hidrofílica}}{M \text{ de la molécula}} \right] \quad 2.6$$

Lo anterior demuestra que el HLB es una relación de pesos moleculares, lo cual nos permite extender este concepto para tensoactivos no iónicos etoxilados o polietoxilados mediante la relación entre el peso molecular del OE y el peso molecular total:

$$HLB = 20 \left[ \frac{M(OE)}{M(Total)} \right] \quad 2.7$$

En los casos en los que no es posible determinar  $S$  con precisión, si la parte hidrófila de la molécula de tensoactivo está constituida por óxido de etileno y un polialcohol, existe otra relación basada en el por ciento en peso de óxido de etileno ( $E$ ) y del polialcohol ( $P$ ) contenido en la estructura del tensoactivo:

$$HLB = (E + P)/5 \quad 2.8$$

En los casos en que la parte hidrófila está constituida por moléculas de OE, el numerador de la ecuación será  $N$  veces el peso molecular del OE ( $N$  representa el número de moles de OE). El por ciento de OE en la molécula es:

$$E = \frac{N(\text{Peso molecular de OE})}{\text{Peso molecular total}} * 100 \quad 2.9$$

Al reducirla a escala vigesimal para adecuarse a la escala de HLB se obtiene:

$$HLB = E \left( \frac{20}{100} \right) = E/5 \quad 2.10$$

Estas ecuaciones (2.8, 2.9, 2.10) son exclusivas para tensoactivos con óxido de etileno [35].

La Tabla 2.3. muestra el intervalo de HLB para ciertas aplicaciones:

Intervalo HLB según Griffin	Aplicación
4-6	Emulsificantes (W/O)
7-9	Agentes humectantes
8-18	Emulsificantes (O/W)
13-15	Detergentes
15-18	Solubilizantes

Tabla 2.3. HLB y sus aplicaciones en diferentes intervalos

## Solubilidad

La solubilidad de una sustancia consiste en la capacidad de formar espontáneamente una dispersión homogénea a nivel molecular sin que exista reacción química. La solubilidad está ligada con la polaridad, lo que hace evidente que la parte polar de un compuesto (tensoactivo) sea altamente soluble. El HLB de un emulsificante está relacionado con la solubilidad. Si el valor de HLB es bajo, entonces la sustancia es oleosoluble y por consiguiente más hidrofóbica. Por el contrario, si el valor de HLB es alto, le confiere al tensoactivo el carácter hidrofílico (acuosoluble). Sin embargo, dos tensoactivos pueden tener el mismo HLB y mostrar diferentes características de solubilidad.

Magnitud del HLB	Tipo de emulsificante	Soluble en
HLB <9	Lipofílico	Aceite
9 < HLB < 11	Intermedio	Aceite y/o agua
HLB > 11	Hidrofílico	Agua

Tabla 2.4. HLB y solubilidad [30]

Una aproximación conveniente del valor HLB se puede obtener mediante la solubilidad del tensoactivo en agua. Por medio de los datos de Griffin (Tabla 2.5) se conocen excepciones a estas relaciones, pero sirven como un método rápido para determinar un balance cercano del HLB [35].

Comportamiento al ser añadidos al agua	Rango de HLB
No dispersable en agua	1-4
Dispersión pobre	3-6
Dispersión lechosa después de fuerte agitación	6-8
Dispersión estable lechosa (la parte superior casi translúcida)	8-10
Dispersión de translúcida a clara	10-13
Solución clara	+13

Tabla 2.5. Comportamiento de tensoactivos con diferentes intervalos de HLB [26]

La temperatura también se relaciona con la solubilidad del emulsionante; por lo general, al elevarse la temperatura la solubilidad de una sustancia aumenta, aunque hay sistemas en los que disminuye.

En sistemas emulsificados, la solubilidad de la fase dispersa puede ser tan baja que la difusión de las gotas de menor a las de mayor tamaño es excesivamente lenta. Es posible reducir considerablemente el efecto de maduración de Ostwald con el empleo de emulsificantes y estabilizadores que formen una barrera para el paso de las moléculas de la fase dispersa dentro de la fase continua.

### **Número de agregación y concentración micelar crítica**

Para un tensoactivo no iónico etoxilado, a diferencia del número de agregación (NA), la CMC disminuye conforme la temperatura [43] (Figura 2.8.), el emulsificante disminuye su solubilidad en medio acuoso debido a la ruptura entre los puentes de



hidrógeno del etoxilado con el agua, aumentando la actividad superficial y alcanzando más rápido la CMC.

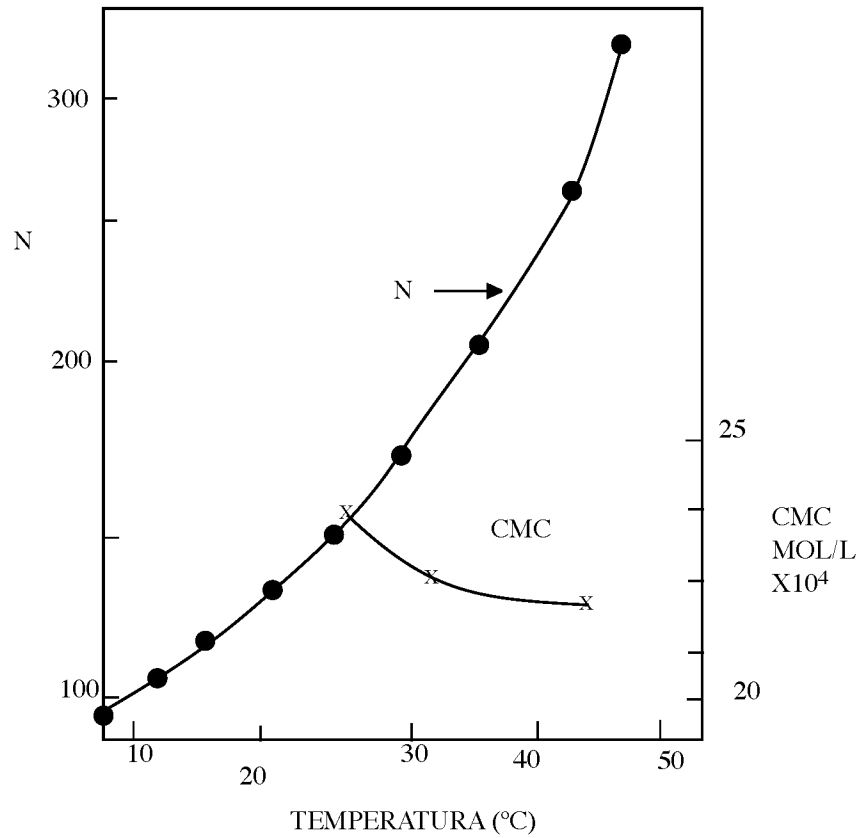


Figura 2.8. Número de agregación y CMC en función de la temperatura para el octilfenol de 10 moles de óxido de etileno en KBr 0.025 M [36]

En la Figura 2.8 se observa el incremento exponencial del número de agregación con la temperatura, comportamiento que es contrario a la CMC. El número de agregación es el número de monómeros de anfífilo que constituyen una micela, generalmente, disminuye al incrementarse la cantidad de óxido de etileno y aumenta, a medida que se incrementa la temperatura. Para una familia homóloga de nonil fenol etoxilado y laúril etoxilado de  $j$  moles de óxido de etileno, el NA disminuye drásticamente a medida que se incrementa la cantidad de óxido de etileno en la molécula. A temperatura constante y al aumentar el número de óxido de etileno, la actividad superficial del tensoactivo disminuye. En un proceso de polimerización en emulsión el NA desempeña un papel importante en las propiedades finales del látex; el máximo número de agregación se obtiene justamente en las vecindades del PCSI, en esta

región las micelas contendrán la mayor cantidad de monómero y las energías interfaciales tenderán a cero. A diferencia de los tensoactivos no iónicos, los tensoactivos aniónicos no presentan variaciones con la temperatura en la CMC y el NA.

### Temperatura de inversión de fases (TIF) y punto crítico de solubilidad inferior (PCSI)

La temperatura de inversión de fases (TIF) o PIT (phase inversion temperature, por sus siglas en inglés), es la temperatura a la cual se invierte una emulsión; este método es válido para emulsiones O/W. El principio básico del proceso TIF es que el HLB de los tensoactivos no iónicos se modifica con la temperatura. Cuanto mayor sea ésta menor será el HLB del tensoactivo no iónico, este decremento del HLB se debe a la deshidratación de la parte etoxilada al incrementarse la temperatura. Los tensoactivos etoxilados presentan un punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) punto a la menor temperatura de la línea limítrofe entre una y dos fases, un parámetro propio de tensoactivos etoxilados y sus mezclas. Sin embargo, estos enlaces se debilitan al aumentar la temperatura, por lo que presentan un PCSI determinado a cierta concentración de tensoactivo y a una temperatura específica [37].

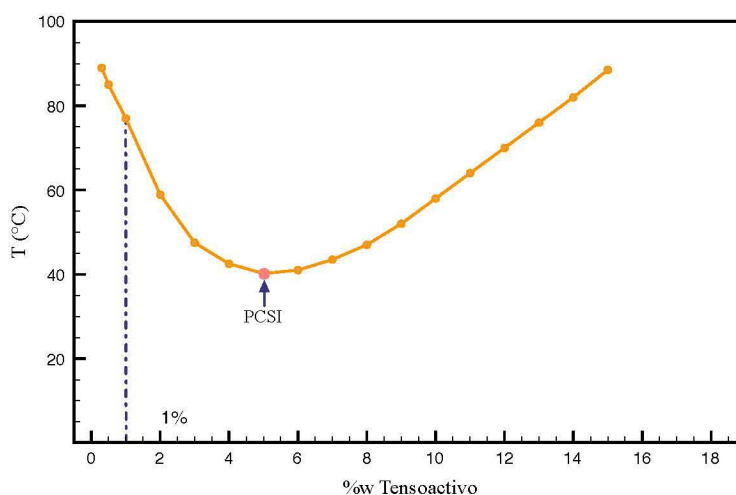


Figura 2.9. Punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) [37]

## Diagrama de fases de tensoactivos etoxilados

En los diagramas de fases de los productos etoxilados en 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.

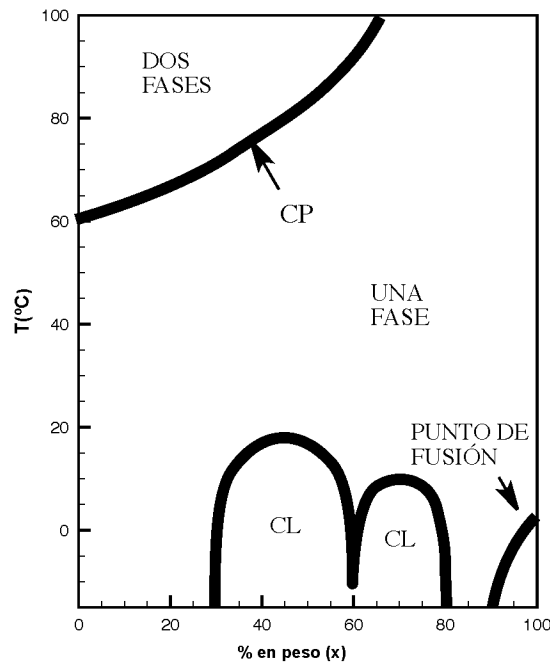


Figura 2.10. Punto de enturbiamiento (CP) de un sistema agua-nonil fenol etoxilado (10 OE), regiones de cristales líquidos y punto de fusión en un diagrama de fases [63]

### Punto de enturbiamiento

Al tener una solución de un tensoactivo no iónico, menor al 10 % en peso de tensoactivo en agua formando agregados micelares, a medida que se aumenta la temperatura, el tensoactivo disminuye su solubilidad promoviendo la formación de microgotas del tensoactivo en el seno del líquido ocasionando que la solución se torne opalescente debido a que la luz que la atraviesa es dispersada por las microgotas

(color azuloso en el medio) hasta llegar a la temperatura a la cual aparece turbidez, cuando una solución de un tensoactivo no iónico es calentada segregando el tensoactivo justo antes de la formación de dos fases declaradas. A este fenómeno se le conoce como *punto de enturbiamiento (CP, cloud point, por sus siglas en inglés)* (Figura 2.11.).

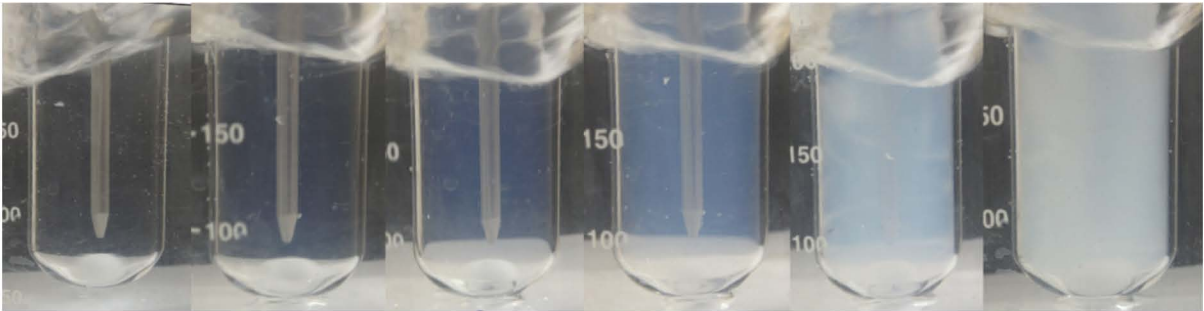


Figura 2.11. Punto de enturbiamiento de un tensoactivo no iónico al 5 % en peso [13]

Durante la opalescencia la tensión interfacial es mínima, de órdenes menores a 1 dyn/cm; por lo que es un punto idóneo para la formulación de emulsiones que requieran una mayor estabilidad.

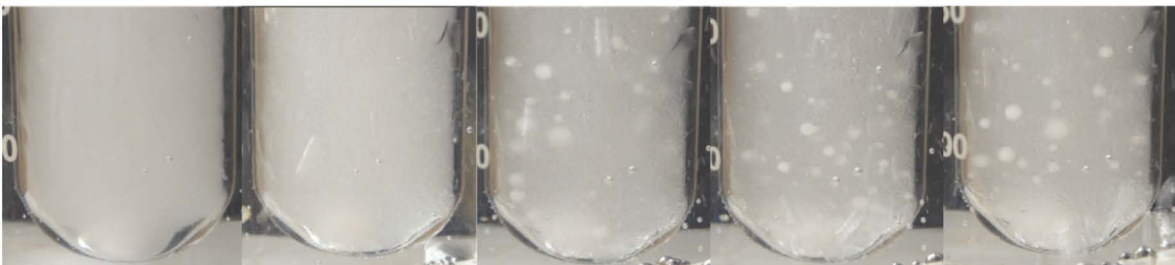


Figura 2.12. Formación de microglóbulos de un tensoactivo en solución por arriba del punto de enturbiamiento de un tensoactivo no iónico al 5 % en peso [13]

El incremento de la temperatura provoca que el número de agregados crezca, aumentando también la densidad de la mezcla. A estas altas temperaturas, se puede observar la formación de dos fases declaradas (Figura 2.12.) después del punto de enturbiamiento, en el cual la deshidratación de la parte etoxilada del tensoactivo no iónico puede inducir la formación de puentes de hidrógeno entre las micelas o

agregados compartiendo de esta forma moléculas de agua por puentes de hidrógeno, las micelas forman racimos, es decir, el número de agregación de las estructuras micelares aumenta [35]. La movilidad de estos agregados disminuye debido a la formación de puentes de hidrógeno entre ellas aumentando la densidad del sistema.

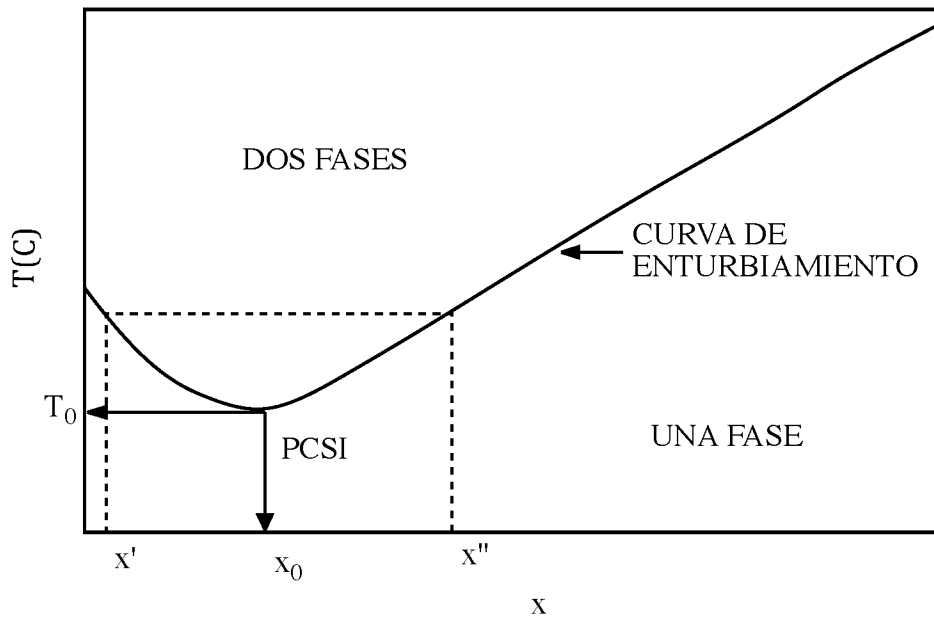


Figura 2.13. Diagrama binario de un tensoactivo no iónico en agua a régimen diluido. Las fracciones  $x'$  y  $x''$  corresponden a las composiciones del tensoactivo en cada una de las fases en equilibrio.  $x_0$  y  $T_0$  son respectivamente la fracción mol y a la temperatura en el punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) respectivamente

Cuando la curvatura de la monocapa adsorbida es en promedio cero, el tensoactivo no iónico segrega de la fase acuosa y la disolución se separará en dos fases: una rica en agua cuya composición es  $x'$  y otra fase rica en tensoactivo cuya composición es  $x''$ ; la composición de cada fase corresponde a la composición de la curva de enturbiamiento representada por la solubilidad del agua y del tensoactivo. Como se aprecia en la Figura 2.13., la curva de enturbiamiento de un tensoactivo etoxilado presenta un mínimo en composición; este punto mínimo corresponde al PCSI, en donde se alcanzan las menores tensiones interfaciales del sistema agua-monómero. Las vecindades del PCSI son de especial interés en el proceso de polimerización en emulsión porque el número de agregación de un tensoactivo no iónico es máximo,

permitiendo mayor solubilización de monómero y un tamaño de partícula homogéneo [3, 27, 57]. En un tensoactivo no iónico, a medida que se aumentan los 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 la temperatura para lograr la insolubilización. A temperatura constante y al incrementar la concentración de anfifilo, se promueve la generación local de cristales (cristales liotrópicos), presentándose dos fases: una fase líquida rica en tensoactivo con agua y otra fase líquida rica en agua con anfifilo disuelto. Para una familia homóloga de tensoactivos no iónicos el punto de enturbiamiento se desplaza hacia mayores temperaturas a medida que se aumenta el número de moles de óxido de etileno [3].

## **CAPÍTULO 3**

### **POLÍMEROS**

#### **Generalidades de los polímeros**

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

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

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

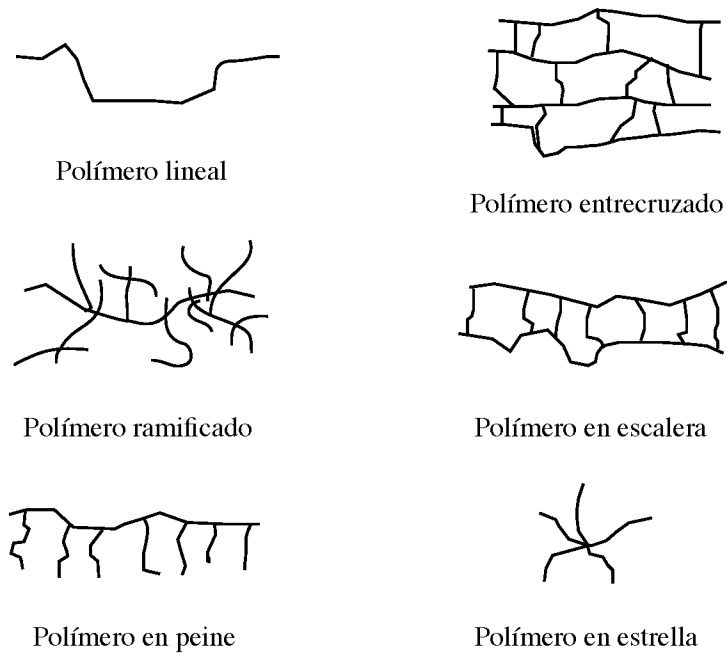


Figura 3.1. Estructuras típicas de polímeros [7]

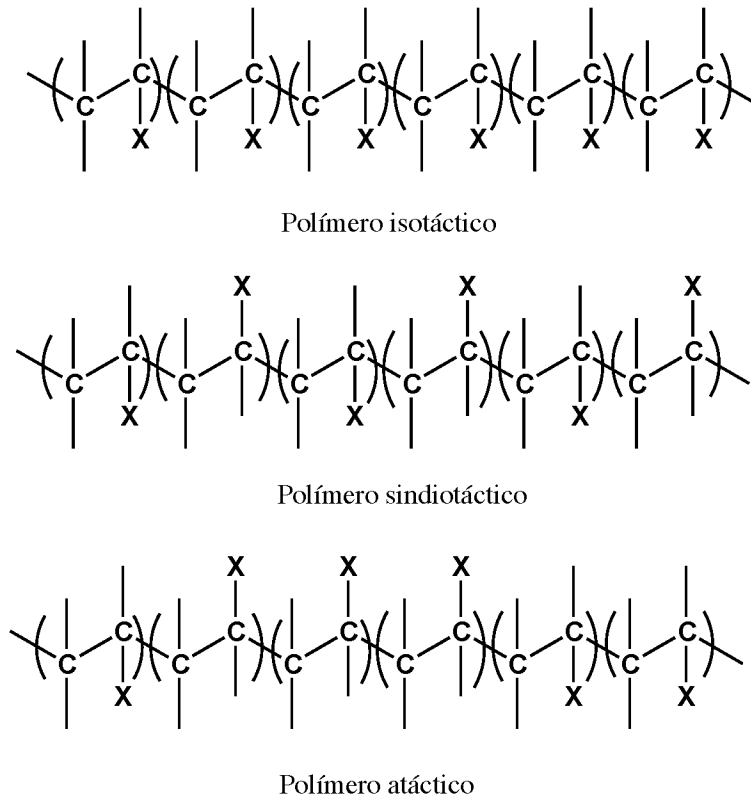


Figura 3.2. Representación esquemática de la tacticidad en las cadenas poliméricas [7]



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

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

## Por los monómeros que los constituyen

Con base en esta característica, los polímeros se clasifican en homopolímeros y copolímeros. En los primeros todos los monómeros que los constituyen son iguales, mientras que los copolímeros están formados por dos o más unidades monoméricas repetitivas en cadena. Existen diferentes tipos de copolímeros:

Alternante. Consisten en unidades de "A" combinadas con unidades de "B".



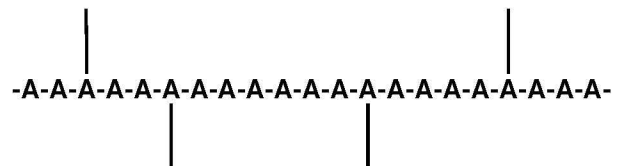
Al azar. Las unidades se combinan sin orden alguno.



En bloque. Son cadenas de un monómero "A" unidas a cadenas de un monómero "B" en cantidades equimolares.



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



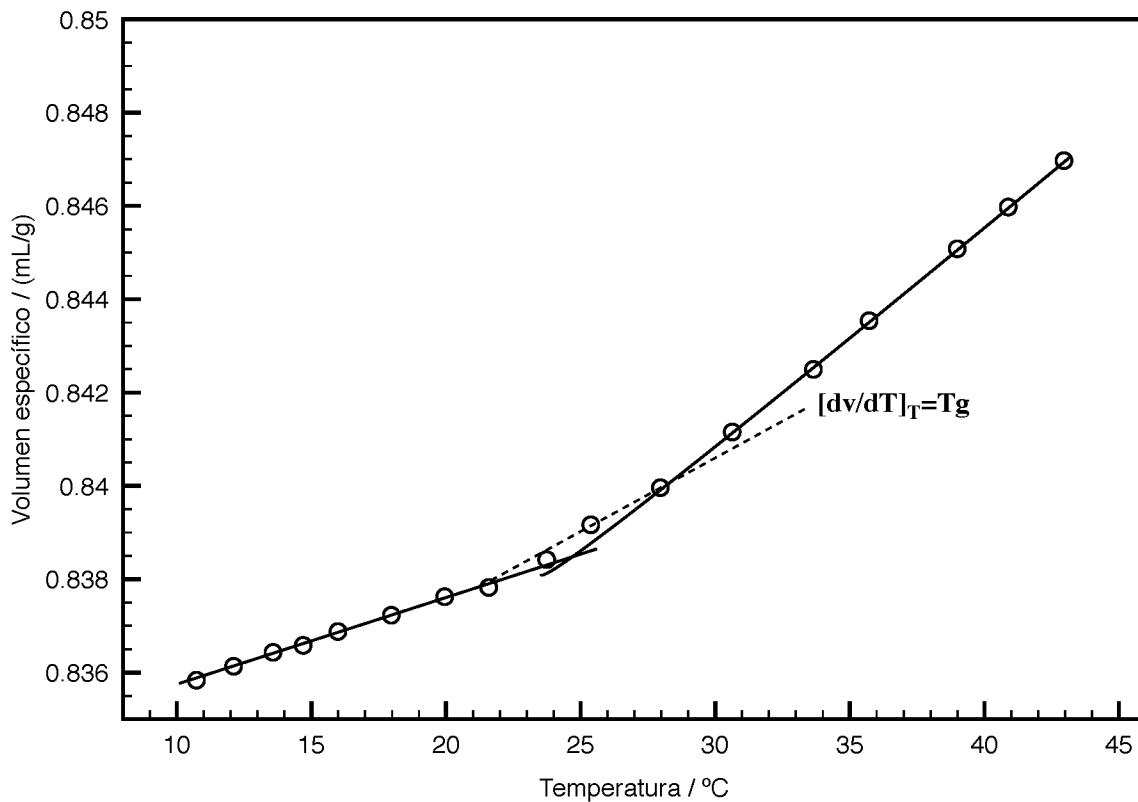


Figura 3.3. Representación esquemática de la variación del volumen específico de los polímeros con temperatura [44]

La Figura 3.3. muestra esquemáticamente la variación del volumen específico de un polímero con la temperatura. La región del fundido se encuentra a temperaturas superiores a  $T_m$  para polímeros semicristalinos, o superiores a  $T_g$  para polímeros amorfos. A temperatura por debajo de  $T_g$ , los polímeros amorfos son materiales duros y tenaces, resistentes a deformaciones y no necesariamente frágiles. A temperaturas por encima de  $T_g$  las cadenas poliméricas se encuentran en un estado viscoelástico, en estas condiciones presentan deformaciones viscoelásticas y mayor flexibilidad. Cuando se cruza la región de transición vítrea ocurren cambios importantes en las propiedades mecánicas. La transición vítrea tiene lugar en las regiones amorfas de los polímeros semicristalinos siempre a temperaturas menores respecto a la temperatura de fusión ( $T_g < T_m$ ), aunque esta propiedad depende del grado de cristalinidad. Los cambios que sufren los polímeros al ser calentados se pueden evaluar mediante análisis térmico y determinar los parámetros físicos que caracterizan el material.

## Momentos de la distribución de pesos moleculares

Los polímeros están constituidos por la unión química de  $n$  unidades repetitivas para formar una larga cadena. Se denominan polímeros sintéticos a los obtenidos en el laboratorio y biopolímeros (o biomacromoléculas) a los que se producen biológicamente en la naturaleza. La formación de polímeros sintéticos por radicales libres ocurre al azar; como resultado, las cadenas que se obtienen son de longitud variable y por lo tanto estos materiales están constituidos por una mezcla de cadenas homólogas de distinto peso molecular, es decir, presentan una distribución de pesos moleculares, son polidispersos y no se pueden caracterizar con un solo valor de peso molecular. Este promedio estadístico puede ser representado por diversas formas: el promedio en número es la suma de todos los pesos moleculares de las cadenas presentes en una muestra, dividida por el número total de cadenas. Cada molécula contribuye a la misma magnitud. Si  $N_i$  es el número de moléculas con peso molecular  $M_i$ , el número total de moléculas es  $\sum N_i$ , el peso total de la muestra es  $\sum N_i M_i$  y el peso molecular numeral promedio es:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad 3.1$$

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

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad 3.2$$

$M_w$  es más sensible a las especies de alto peso molecular. Por consiguiente, en un polímero disperso,  $M_w$  es siempre mayor que  $M_n$  y por lo tanto el coeficiente de ambos es siempre mayor que la unidad y se denomina índice de polidispersidad,  $D$ . Este parámetro se utiliza como una medida del ancho de la curva de distribución de pesos moleculares, porque cuanto más ancha es la distribución mayor es la diferencia entre los promedios. Un polímero perfectamente monodisperso presenta un índice de

polidispersidad igual a uno. Dos muestras del mismo polímero, ambas con el mismo peso molecular promedio en peso, pueden presentar diversas propiedades fisicoquímicas si difieren en su distribución de pesos moleculares. Existen otros promedios que caracterizan a un polímero, entre ellos se encuentran: peso molecular promedio viscosímetro  $M_v$ , peso molecular promedio  $z$ ,  $M_z$ , y peso molecular promedio  $z+1$ ,  $M_{z+1}$  (Figura 3.4). La forma general de expresar los diversos momentos de la distribución de pesos moleculares es mediante la siguiente expresión:

$$\bar{M}_{pq} = \frac{\left[ \sum N_i M_i^p \right]^{\frac{1}{p-q}}}{\left[ \sum N_i M_i^q \right]} \quad 3.3$$

Donde  $p$  y  $q$  son exponentes que definen cada momento. En la Tabla 3.1. se resumen los valores y el correspondiente peso molecular:

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

Tabla 3.1. Momentos de la distribución de pesos moleculares

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

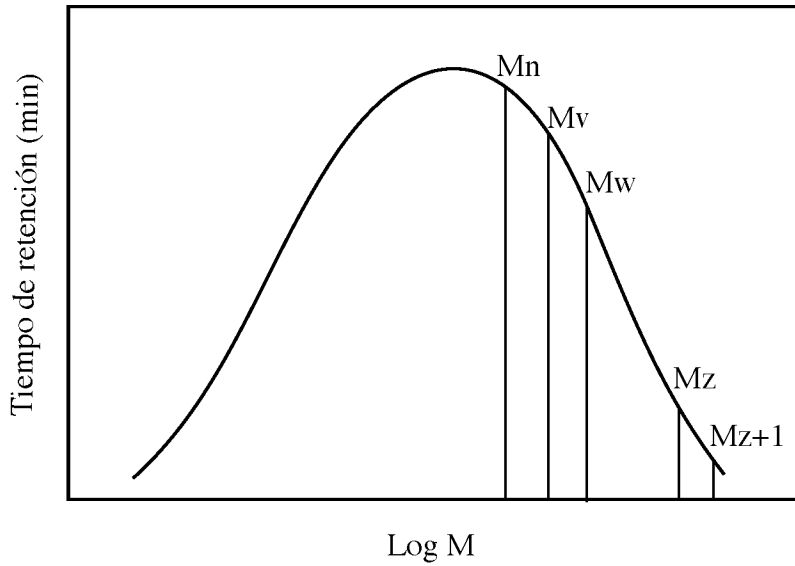


Figura 3.4. Distribución de pesos moleculares y los diversos momentos de la distribución

### Viscosimetría capilar

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

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi \quad 3.4$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[ \frac{1}{1 - \phi} + \frac{3}{2} \frac{\phi}{(1 - \phi)^2} \right] \quad 3.5$$

Donde  $\eta_0$  es la viscosidad de la fase externa,  $\eta$  es la viscosidad de fase interna y  $\phi$  es la concentración volumétrica de la fase dispersa.

La ecuación 3.5 es la expresión general de 3.4; el cociente de  $\eta$  y  $\eta_0$  se denomina viscosidad relativa. La ecuación anterior está limitada a valores de  $\phi$  menores al 2 % por lo que no es funcional. Conforme se incrementa la fracción volumétrica, las emulsiones sufren el fenómeno de inversión de fases. Este fenómeno coincide justamente con la disminución de la viscosidad debido a que el porcentaje de la fase dispersa se intercambia para formar la fase continua. A la concentración  $\phi$  donde

tiene lugar la inversión de fases se le conoce como fracción volumétrica de empaquetamiento  $\phi_{cp}$  (*close packing* por sus siglas en inglés).

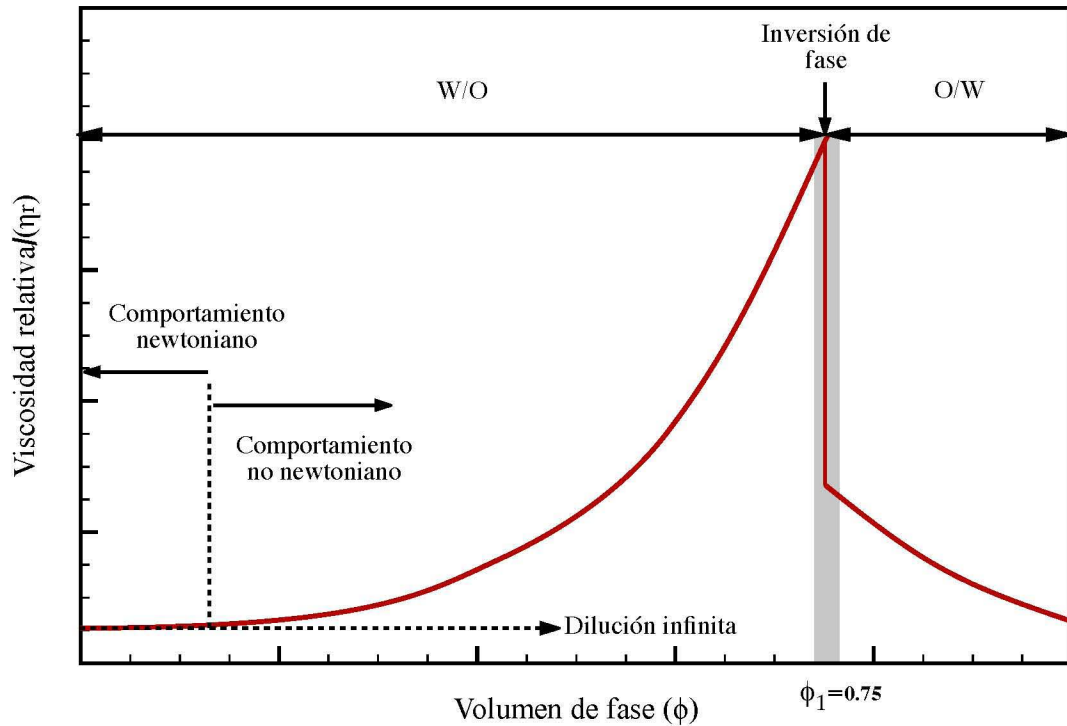


Figura 3.5. Viscosidad relativa en función de la fracción volumétrica para un sistema disperso. Se observa que cuando se alcanza la fracción volumétrica de empaquetamiento la viscosidad

$$\text{decae. } \eta_r = \eta/\eta_0 \text{ y } \phi_m = \phi_1$$

En esta concentración específica las interacciones físicas involucradas en la dispersión adquieren mayor importancia, por lo que es necesario emplear ecuaciones que contemplen dichas interacciones en sus variables. Entre las ecuaciones existentes derivadas de la ecuación de Einstein se tiene el modelo de Dougherty-Krieger [66]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right]^{-[\eta]\phi_m} \quad 3.6$$

la cual es una de las ecuaciones más conocidas en la reología de dispersiones por contener parámetros como la fracción volumétrica de empaquetamiento  $\phi_m$ , la viscosidad intrínseca  $\eta$  y  $(1 - \phi/\phi_m)$  es el volumen excluido de la dispersión. El límite cuando  $\phi \rightarrow 0$  comulga con la región lineal:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [\eta]\phi \quad 3.7$$

### Modelo de Moony

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp \frac{k}{\left[1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right]} \quad 3.8$$

Para suspensiones concentradas donde  $\phi > 0.05$ . Regularmente  $\phi_m = 0.52$  y  $\phi_{mcp} = 0.74$  para el máximo empaquetamiento.

### Modelo de Huggins

$$\eta_{sp} = [\eta] + k_h[\eta]^2 c \quad 3.9$$

donde  $k_h$  es la constante de Huggins, la cual representa una medida de la afinidad del disolvente con el polímero,  $\eta_{sp}$  es la viscosidad específica,  $\eta$  la viscosidad intrínseca y  $c$  la concentración. En un buen disolvente el valor de  $k_h$  es al rededor de 0.3 y de 0.5 a 1 en disolventes teta. Es necesario tomar en consideración que estas generalizaciones no aplican con disoluciones extremadamente diluidas y con agregación de cadenas. Estos modelos describen las desviaciones al comportamiento ideal de la viscosidad en un medio disperso en función de la fracción volumétrica.

### Distribución de tamaños de partícula

Se puede determinar el tamaño de partícula 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 diámetro de las partículas es de 1 a  $10^2$  nm se usa el método de la dispersión dinámica de la luz, cuando es de  $10^2$  a  $10^3$  nm se usa el método de dispersión estática de la luz y para diámetros mayores de  $10^3$  nm se emplea la difracción de Fraunhofer.



La distribución del tamaño de las gotas con un máximo de gotas de pequeño diámetro, en apariencia representa una situación de máxima estabilidad, por lo tanto, cuando se tienen cambios en la curva de distribución del tamaño de partícula con el tiempo, implica una distribución de partículas heterogénea y en consecuencia la emulsión es inestable.

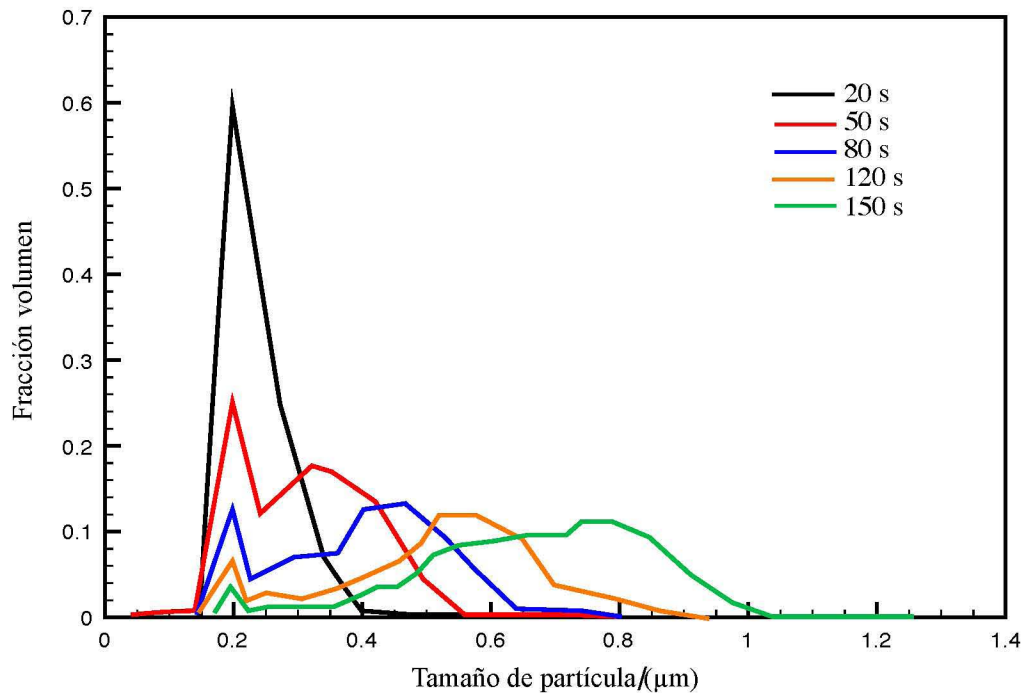


Figura 3.6. Distribución de tamaños de partícula de BaSO<sub>4</sub> a una C=8 molm<sup>-3</sup> a diferentes tiempos [33]

Tamaño de partícula	Apariencia
Macroglóbulos	Se distinguen dos fases
Mayor a 1μ	Emulsión blanca o lechosa
1-0.1 μ	Emulsión blanco - azulada
0.1-0.05μ	Gris semitransparente
Menor a 0.05 μ	Transparente

Tabla 3.2. Apariencia de una emulsión debido al tamaño de partícula [30]

## Dispersión dinámica de luz

La dispersión dinámica de luz (*Dynamic Light Scattering, DLS*), funciona al iluminar un grupo de partículas en suspensión con un rayo láser enfocado que da lugar a muchas ondas de luz dispersas. Estas ondas interfieren entre sí y producen una intensidad neta dispersa que fluctúa en función del tiempo en un detector. La difusión o movimiento browniano de las partículas causa variaciones aleatorias en las fases de las ondas individuales, lo que resulta en una intensidad de luz fluctuante. La distribución del tamaño de partícula se puede obtener analizando el comportamiento temporal de estas fluctuaciones usando un autocorrelacionador (Figura 3.7.). La función de autocorrelación para una única distribución de tamaño uniforme es una función exponencial decreciente en la que la difusividad de partículas se obtiene a partir del tiempo de decaimiento.

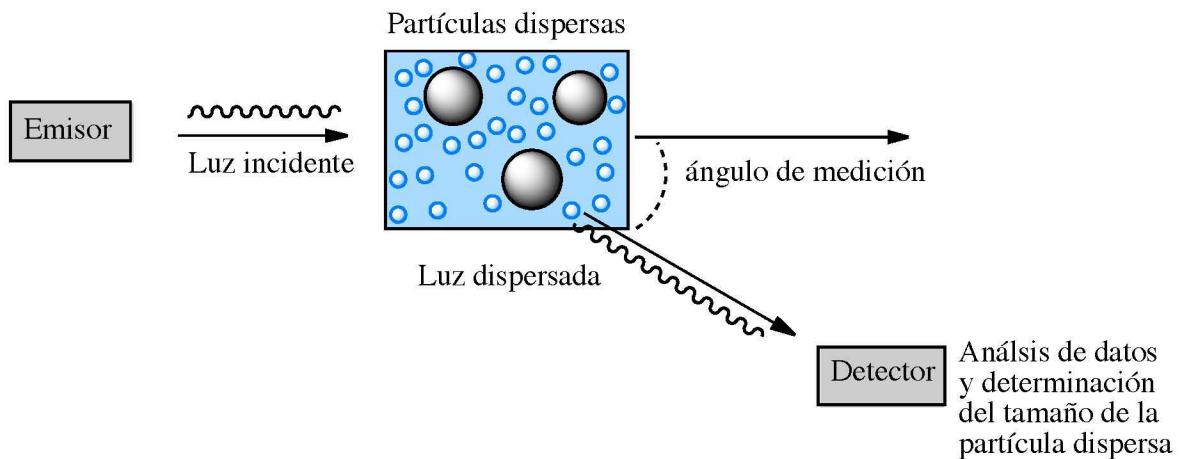


Figura 3.7. Determinación de tamaño de partícula, esquema de la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS)

Los fundamentos del método se encuentran contenidos en la ley de Rayleigh [48]:

$$I = I_0 \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{2R^2} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left( \frac{d}{2} \right)^6 \quad 3.10$$

donde  $I$  es la intensidad de la luz dispersada,  $I_0$  es la intensidad de luz incidente,  $\theta$  es el ángulo de medición de la luz dispersada,  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz incidente,  $n$  el índice de refracción de disolvente,  $d$  es el diámetro de la partícula y  $R$  la distancia de la fuente luminosa a la muestra. La intensidad con que la luz se dispersa es analizada mediante funciones de autocorrelación que comparan dos valores de intensidad de la luz dispersada a un tiempo definido contra uno de retardo. Los parámetros de esta función contienen al coeficiente de difusión, el ángulo de detección, el índice de refracción y longitud de onda. Con la evaluación del coeficiente de difusión  $D$  y la ecuación de Stokes-Einstein se determina el radio de la partícula:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad 3.11$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $\eta$  es la viscosidad del solvente y  $d$  es el diámetro de partícula.

## CAPÍTULO 4

### POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

#### Emulsión

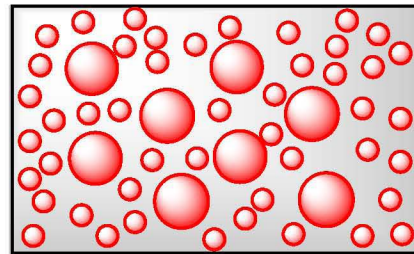
La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) describe a una emulsión como una dispersión de gotas de un líquido en otro en el que es parcialmente miscible. Emulsiones formadas por gotas de un líquido orgánico (aceite) en solución acuosa son denominadas O/W y las emulsiones formadas por gotas de agua en un líquido orgánico son llamadas W/O [26]. En las emulsiones las gotas exceden los límites de tamaño de sistemas coloidales. Cuando dos líquidos inmiscibles son combinados y agitados, uno de ellos ( $L_1$ ) toma la forma de gotas dispersas en el otro ( $L_2$ ) para formar la fase volumétrica del líquido inicial ( $L_1$ ). Esto es llamado “emulsión”. Por definición una emulsión es una dispersión heterogénea cuyos componentes son al menos dos líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles [29]. Estos elementos son llamados fases: fase acuosa y fase oleosa, dependiendo de su composición en el sistema la emulsión estará constituida por una fase llamada dispersa, discreta o interna, que es dispersada en otra fase conocida como continua o externa en forma de glóbulos o gotas, cuyo diámetro suele ser mayor de  $0.1 \mu\text{m}$ . Una vez que la agitación ha cedido, las gotas dispersadas comienzan a precipitar o cremar, dependiendo de si la densidad de la fase interna es mayor o menor que la de la fase continua, debido a que estos sistemas son termodinámicamente inestables poseen una estabilidad mínima resultado del exceso de energía libre asociada a la superficie de los glóbulos. Las emulsiones pueden alcanzar un estado de metaestabilidad por medio de terceros componentes, por ejemplo, con la adición de un tensoactivo (utilizado como agente emulsificante) es posible mantener estables estas dos fases [26].

#### Tipos de emulsiones

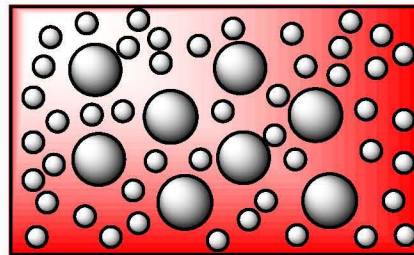
Las emulsiones se clasifican según el líquido que forme cada una de sus fases; la fase oleosa se identifica con la letra O (del inglés *oil*) y la fase acuosa con W (de *water*).

Existen tres tipos comunes de emulsiones: aceite en agua (O/W), agua en aceite (W/O) y agua-aceite en agua (W/O/W). Las emulsiones O/W son aquellas en las que la fase dispersa (discreta o interna) está constituida de uno o más aceites, líquido o solvente orgánico, grasas, ceras o cualquier compuesto no soluble en agua afín a la fase oleosa y la fase continua, o externa, posee uno o más líquidos completamente solubles en agua como etanol o glicerina, o solamente agua (W); esto quiere decir que la fase oleosa se encuentra en menor composición que la fase acuosa. En las emulsiones W/O la fase interna es el agua y la fase continua es la fase oleosa, manteniendo en menor composición a la fase acuosa dentro del sistema. En las emulsiones múltiples una gota de aceite (O) puede estar suspendida en una fase acuosa (W), la cual a su vez contiene una gota de agua (W), esto se podría considerar como una emulsión W/O/W.

Emulsiones directas: aceite en agua  
 Fase dispersa: aceite  
 Fase continua: agua  
 O/W



Emulsiones inversas: agua en aceite  
 Fase dispersa: agua  
 Fase continua: aceite  
 W/O



Emulsión múltiple  
 W/O/W

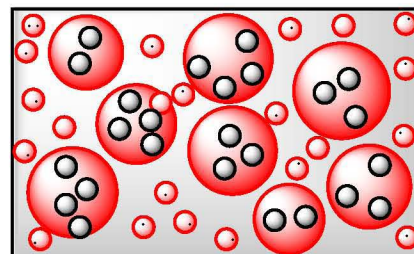


Figura 4.1. Tipos de emulsiones O/W , W/O y W/O/W

Un sistema agua-aceite-tensoactivo no iónico (Figura 4.2.) presenta dos fases: una fase rica en agua con micelas hinchadas de aceite y otra fase rica en aceite con pequeñas

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

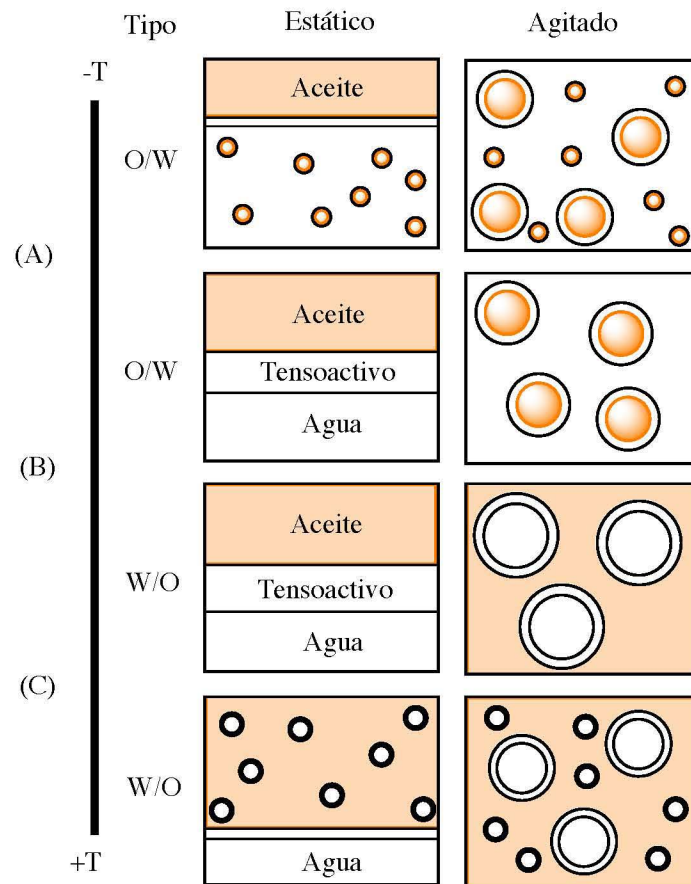


Figura 4.2. Efecto de la temperatura sobre la dispersión de un sistema agua-aceite-tensoactivo no iónico. Los círculos pequeños indican micelas hinchadas, los círculos grandes indican gotas de emulsión [35]

## **Influencia de la viscosidad**

De las propiedades físicas más importantes que intervienen en la estabilidad de un sistema emulsificado; asimismo, es una medida de la energía que se disipa por un fluido en movimiento al resistir una fuerza cortante que se le aplica. La viscosidad puede ser considerada como medida de la resistencia de un material a fluir. Conforme aumenta la oposición al flujo, aumenta la viscosidad del material.

## **Panorama general de la polimerización en emulsión**

La polimerización en emulsión es un proceso típico en la fabricación de látex base agua, en la formulación de adhesivos, recubrimientos y plásticos de ingeniería. En este proceso intervienen básicamente el disolvente (agua), el monómero o mezcla de monómeros, el tensoactivo o mezcla de tensoactivos y el iniciador (soluble en la fase acuosa). Después de alcanzar la CMC el emulsificante forma agregados micelares; las cadenas hidrofóbicas se dirigen hacia el interior de la micela conteniendo al monómero, que a su vez se encuentra formando gotas en la fase acuosa estabilizadas por el tensoactivo. Las gotas de monómero son próximas a una micra, mientras que las micelas en promedio son de tres a cuatro órdenes de magnitud o menores.

En el sistema ideal la descomposición del iniciador forma los centros activos (radicales libres) en la fase acuosa, su concentración permanece constante a lo largo de toda la polimerización y en muy poco tiempo estos radicales se encuentran con micelas hinchadas de monómero en donde se iniciará la polimerización. Puede ocurrir entonces la nucleación micelar o la nucleación homogénea. De acuerdo con la teoría de Smith-Ewards, la polimerización en emulsión de monómeros poco solubles en agua ocurre de forma micelar y la rapidez de polimerización es proporcional al número de partículas presentes. El número de partículas se determina por el tipo y cantidad de emulsificante empleado. Dentro de las micelas la polimerización ocurre aumentando rápidamente el peso molecular, el emulsificante adsorbido sobre las partículas funciona como un coloide protector evitando así la coagulación. A medida que las partículas crecen, se reduce la concentración de emulsificante disuelto en la fase

acuosa y en las micelas sin nuclear, estas últimas se desintegran para restaurar el equilibrio y estabilizar a las partículas nucleadas.

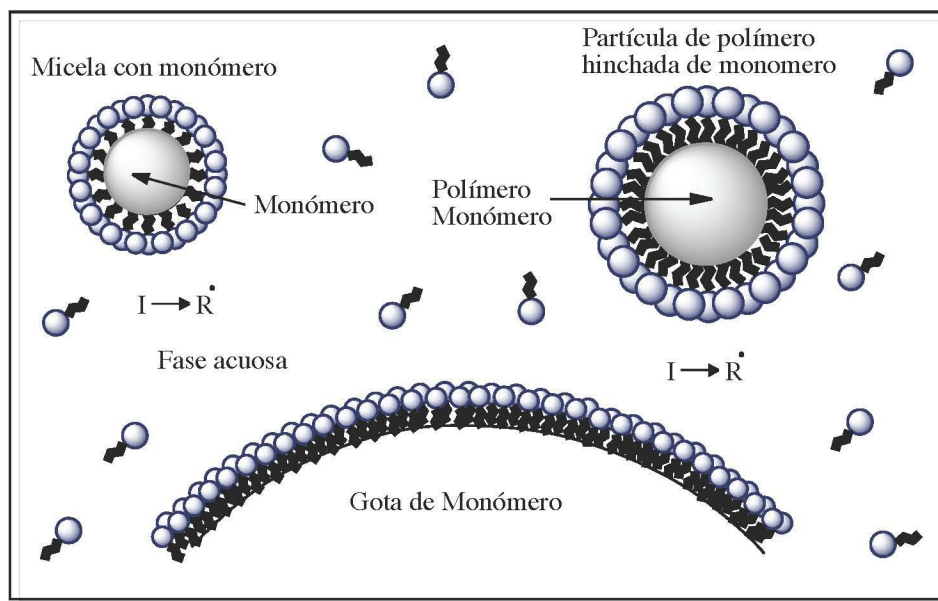


Figura 4.3. Diagrama representativo del proceso de polimerización en emulsión [65]

Cuando se alcanza una conversión del orden del 10-20 % las micelas desaparecen, puesto que la concentración de tensoactivo se ha reducido por debajo de la CMC y la tensión superficial en esta etapa va en aumento. Todo el emulsificante en el sistema es adsorbido sobre la interfase partícula-látex-agua. En este punto el número de partículas permanece constante ( $10^5$  partículas/ml) y la propagación sólo ocurre en su interior. En todo momento existe el efecto gel, debido a la alta viscosidad que se presenta desde el inicio de la reacción. A medida que la conversión avanza, los radicales libres tienen menos movilidad dentro de la fase polimérica, por lo que la cinética de reacción está controlada en todo momento por la difusión. La adsorción y desorción de radicales libres son otros factores importantes que intervienen en la variación del peso molecular, provocado por agentes de transferencia de cadena, algunos monómeros y emulsificantes.

Mediante el transporte por difusión el monómero se repone de las gotas a la fase acuosa y de ahí a la partícula, asegurando un equilibrio constante. Aproximadamente a una conversión del 60 % todas las gotas desaparecen y el monómero libre es entonces



esparcido o difundido en las partículas de látex alcanzando el grado de polimerización deseado. Al final de la reacción el monómero remanente se hace reaccionar mediante un aumento de temperatura o mayor tiempo de polimerización.

Existen desviaciones al modelo de nucleación micelar ya que durante el transcurso de la polimerización se pueden presentar ciertas condiciones que favorecen otros tipos de mecanismos de reacción: transferencia al monómero, al iniciador, al disolvente y al tensoactivo, entre otras. La solubilidad del monómero es un factor crítico que decide el sitio donde se llevará a cabo la polimerización; si el monómero es muy soluble en agua preferentemente se dará la nucleación homogénea. El tipo de emulsificante es una variable que determina la morfología y las propiedades finales del látex, como el tamaño de partícula, la formación de partícula, la adhesión, etc. La adición del monómero o mezcla monómero-emulsificante es también un factor definitivo en las características finales y en particular la relación entre las fases representantes agua-monómero-tensoactivo.

Las variables que determinan y definen el transcurso y estado terminal de un proceso de polimerización en emulsión son el grado de solubilidad de los emulsificantes, la estructura y el grado de asociación de la micela y los estados tensión interfacial-monómero-agua. Los intentos en la selección del emulsificante o mezcla de emulsificantes no iónicos, que tradicionalmente se han efectuado recurriendo al concepto HLB, han fracasado, ya que no existe evidencia o correlación entre la estabilidad inicial del monómero emulsificado y la estabilidad durante el proceso de polimerización.

### **Polimerización por radicales libres**

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  $\pi$  del grupo vinilo, formando un centro reactivo,  $M^*$ , que a su vez se propaga al irse adicionando a nuevas moléculas de monómero.

Iniciación	$I \longrightarrow 2R^\bullet$
	$R^\bullet + M \longrightarrow RM^\bullet$
Propagación	$RM^\bullet + nM \longrightarrow RM_nM^\bullet$
Terminación	$RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \longrightarrow RM_nM_mR$ Combinación
	$RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \longrightarrow RM_n + M_mR$ Disproporción
Transferencia al monómero, iniciador, tensoactivo y polímero	$RM_n^\bullet + XA \longrightarrow M_nX + A^\bullet$

Tabla 4.1. Fases de la polimerización por radicales libres

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

La polimerización por radicales libres se puede llevar a cabo por diferentes técnicas: suspensión, masa, solución y emulsión. La polimerización en emulsión se utilizó por primera vez en la Segunda Guerra Mundial para producir caucho sintético.

### Agentes que intervienen en el proceso de polimerización en emulsión

En este proceso intervienen básicamente el disolvente (agua), el monómero o mezcla de monómeros, el (los) agente(s) emulsificante(s), el iniciador (soluble en la fase acuosa) y en ocasiones algunos ingredientes, como agentes de transferencia de cadena, coloides protectores y amortiguadores de pH. El monómero o mezcla de monómeros se dispersa en una fase continua acuosa, estabilizados por un emulsificante o mezcla de emulsificantes en forma de agregados micelares, que

después de reaccionar forma un producto llamado látex (dispersión coloidal de un líquido altamente viscoso en medio acuoso).

#### Fase continua

El material que se requiere en mayor cantidad constituye la fase continua. La mayoría de las veces la fase continua está formada por agua. En términos generales, la fase continua debe ser inerte e inmisible con los monómeros, manteniendo una baja viscosidad del sistema y sirviendo como agente de transferencia de calor. Es el medio de transferencia del monómero, que viaja desde las gotas hasta la partícula mediante un mecanismo difusivo; en la fase continua, el iniciador se descompone generando sitios que forman oligómero y en el bulto ocurre el intercambio dinámico entre las diversas interfases del sistema.

#### Fase dispersa

La fase dispersa está constituida por el material que se encuentra en menor proporción respecto a la fase continua y, por lo general, es insoluble en ella. La dispersión en gotas mediante agitación y la estabilidad por el emulsificante (s) es necesaria para evitar la separación de fases. En sistemas dispersos (emulsiones, suspensiones, agregados micelares y polímeros en solución) a medida que se aumenta la concentración de la fase dispersa la viscosidad del sistema se incrementa.

#### Emulsificante

El emulsificante provee las condiciones necesarias para la nucleación y estabilidad coloidal a las partículas en crecimiento; la estabilidad que proporciona el emulsificante es el resultado de la adsorción en la interfase polímero-agua. Las funciones primordiales de estos materiales son estabilizar las gotas de monómero dispersas en el medio acuoso, solubilizar al monómero (dentro de la micela) y estabilizar a las partículas de látex que se forman y crecen durante la polimerización. Los emulsificantes determinan el tamaño y distribución de tamaños de partículas de

látex. En la mayoría de las polimerizaciones en emulsión, la concentración de tensoactivo se encuentra varias veces por arriba de la CMC, asegurando la existencia de suficientes agregados micelares donde se llevara a cabo la polimerización y, al mismo tiempo, suficientes unidades nanométricas de tensoactivo que aseguren la estabilidad de las partículas en crecimiento.

## Iniciador

Un iniciador es la sustancia generadora de radicales libres, los cuales se producen por descomposición térmica, por radiación UV o por reacción redox. El iniciador es el agente que provee la energía de activación necesaria para que se lleve a cabo la reacción. Por lo general, en la polimerización en emulsión el iniciador se descompone en la fase acuosa, porque se requiere que las partículas poliméricas se formen en las micelas y no en las gotas de monómero; esto distingue la polimerización en emulsión de la polimerización en solución.

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

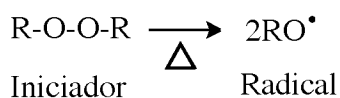


Figura 4.4. Descomposición térmica del iniciador para formar radicales libres

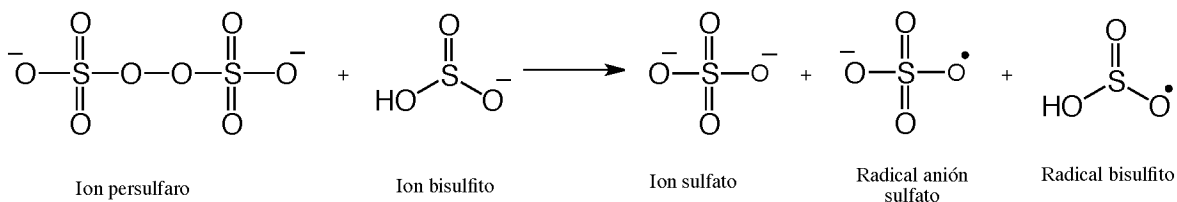


Figura 4.5. Homólisis del persulfato

La homólisis es la ruptura del enlace químico producto del suministro de energía en una reacción por radicales libres. Esta ruptura trae como consecuencia la formación de dos radicales libres. La energía que se requiere para llevar a cabo esa ruptura se conoce como energía de disociación homolítica de enlace.

### **Descripción fenomenológica de la polimerización en emulsión**

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

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

#### **Intervalo I**

Después de generarse el centro activo, la polimerización comienza. Durante el intervalo I se promueve la nucleación de las micelas hinchadas de monómero. El número de partículas se incrementa en función del tiempo. De acuerdo con la teoría de Smith-Ewards, la polimerización en emulsión de monómeros poco solubles en agua, promueve la nucleación micelar y la rapidez de polimerización es proporcional al número de partículas presentes, determinadas por el tipo y cantidad de emulsificante. En monómeros solubles en agua, como es el caso del acetato de vinilo, existe una competencia entre nucleación micelar y nucleación homogénea y este

fenómeno dependerá de la forma y condiciones de operación así como del tipo o tipos de emulsificantes empleados.

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

## Intervalo II

A medida que las partículas crecen, se reduce la concentración de emulsificante disuelto en la fase acuosa y en las micelas sin nuclear, estas últimas se desintegran para restaurar el equilibrio y estabilizar a las partículas nucleadas. Cuando se alcanza cierta conversión (10-20 %) las micelas desaparecen, puesto que la concentración de tensoactivo se ha reducido por debajo de la CMC y la tensión superficial en esta etapa va en aumento, al igual que el emulsificante en el sistema superficial. Todo emulsificante en el sistema es adsorbido sobre la interfase partícula-agua. En este punto el número de partículas permanece constante ( $10^{15}$  partículas/ml aproximadamente) y la propagación ocurre dentro de las mismas. Dentro de las partículas en todo momento existe el efecto gel debido a la alta viscosidad que se presenta desde el inicio de la reacción. A medida que la conversión avanza, los radicales libres tienen menos movilidad dentro de la fase polimérica, por lo que la cinética de reacción está controlada en todo momento por la difusión. La adsorción y desorción de radicales libres es otro factor importante que interviene principalmente en la variación del peso molecular y es provocado por agentes de transferencia de cadena, algunos monómeros y emulsificantes. Mediante el transporte de difusión el monómero se repone de las gotas a la fase acuosa y de ahí a la partícula, asegurando el equilibrio constante.

### Intervalo III

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

### **Nucleación homogénea**

Existen desviaciones al modelo de nucleación micelar y durante el transcurso de la polimerización se pueden presentar ciertas condiciones que favorecen otros tipos de mecanismos de reacción: transferencia al monómero, al iniciador, al disolvente y al tensoactivo, entre otras. La solubilidad del monómero es un factor crítico que decide el sitio donde se llevará a cabo la polimerización; si el monómero es muy soluble en agua preferentemente se dará la nucleación homogénea. En ella los radicales libres generados en la fase acuosa reaccionan con el monómero soluble en el agua, para formar oligómeros. Cuando el oligómero crece hasta cierta longitud crítica de cadena y se insolubiliza en la fase acuosa se presentan dos opciones: a) el oligómero se estabiliza con el emulsificante disuelto en el agua para formar una partícula en crecimiento, esta partícula no se diferencia de las partículas generadas por el mecanismo de nucleación micelar; b) el emulsificante libre y disuelto en el agua no logra estabilizar las cadenas primarias, lo que promueve la coalescencia y por consiguiente la coagulación.

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

## **CAPÍTULO 5**

### **HASE**

#### **Características**

Los espesantes poliméricos hidrófobos asociativos en emulsión solubles en medio alcalino o HASE, por sus siglas en inglés, son entre los más comunes, copolímeros de etil-acrilato y ácido metacrílico que contienen una pequeña fracción de sustituyentes hidrofóbicos o sustituyentes fuertemente hidrofóbicos separados por una cadena polimérica de polientilenglicol. La columna vertebral de un polímero HASE (Figura 5.1) consiste en un copolímero derivado de ácido metacrílico (MA) y etil acrilato (EA) con pequeñas fracciones de macromonómeros asociativos distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena principal. Este polímero existe como un látex blanco lechoso en intervalos de pH ácido en emulsión. A bajo pH, los grupos carboxílicos se encuentran en su forma ácida por lo que el polímero es insoluble en agua; con una base adecuada que sobrepasa la neutralización a pH de 9, los grupos MA son ionizados provocando que el polímero se comporte como una cadena de polielectrólito aniónica. A una concentración moderadamente alta del HASE en solución, las cadenas del polímero se expanden junto con los componentes asociativos hidrofóbicos produciendo una nueva red estructural que incrementa la viscosidad de la solución.

#### **Propiedades**

Una habilidad destacable de los espesantes asociativos es el control del carácter reológico del látex derivado de su función como un tensoactivo polimérico. Estos modificadores reológicos interactúan con gran variedad de componentes de la misma manera que lo hace un tensoactivo. Los grupos hidrofóbicos que contiene forman agregados similares de la misma forma que los grupos hidrofóbicos de tensoactivos forman micelas. Bajo ciertas condiciones, un espesante asociativo y un tensoactivo pueden interferir con el rendimiento del otro.



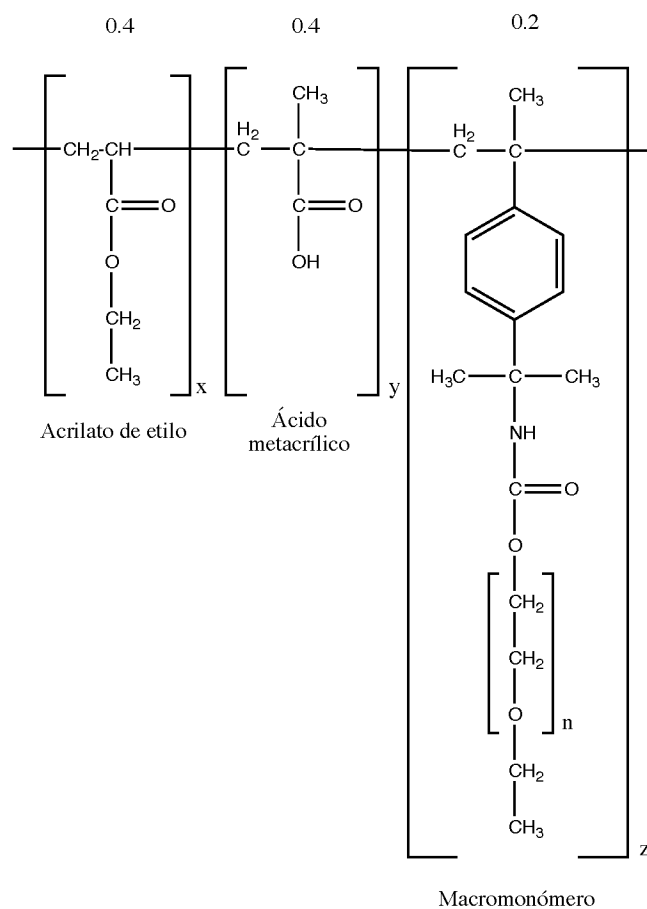


Figura 5.1. *Hydrophobic Alkali Swellable Polymer (HASE)*.

En la parte superior de la molécula se muestra la relación molar comúnmente empleada de los componentes que forman el polímero [40]

Estos polímeros son producidos mediante la técnica de polimerización en emulsión de un monómero carboxílico, un macromonomero asociativo (por ejemplo, un tensoactivo que ha sido modificado con una doble ligadura polimerizable), y un monómero no asociativo. El polímero se encuentra en forma de látex después de la polimerización. Estos polímeros espesan soluciones mediante un mecanismo de asociación y una expansión de las cadenas de mayor peso molecular a intervalos altos de pH debido a repulsiones electrostáticas entre los grupos de ácidos carboxílicos neutralizados.

A continuación se mencionan algunos parámetros de síntesis que controlan la viscosidad y la viscoelasticidad de las soluciones producidas con los polímeros HASE:

1. La estructura y la concentración de los macromonómeros asociativos en el polímero, incluyendo el tamaño y la estructura del componente hidrófobo; los moles de etoxilación entre las cadenas hidrófobas y los dobles enlaces. La naturaleza química de los enlaces entre la porción etoxilada y el doble enlace reactivo (enlace éster, éter o uretano); y la propia estructura del doble enlace del monómero (acrílico, metacrílico, crotónico, estirénico, etc.).
2. La estructura y la concentración del resto del ácido en el polímero.
3. La solubilidad en agua y la temperatura de transición vítrea de las cadenas principales del polímero controladas por la extensión de cadena de los monómeros empleados.
4. La estructura y concentración de monómeros entrelazados durante la polimerización (por ejemplo, triacrilato de trimetilol propano ) y de aquellos que dejan funcionalidad reticulable en el polímero asociativo sin reticular durante la polimerización (2-hidroxietil-acrilato)
5. El peso molecular de la cadena principal del polímero.

### **Esterificación en la síntesis de macromonómeros**

Uno de los grupos de tensoactivos empleados para el proceso de polimerización en emulsión son los tensoactivos basados en éster metílico (*Metil Ester Surfactant*, MES por sus siglas en inglés). Los MES proveen excelentes propiedades de humectación comparados con los alquil fenol etoxilados pero sin las complicaciones ambientales provocados por los mismos. Los bajos costos de producción son atractivos, ya que los precios de sus derivados como aceites vegetales, de donde son sintetizados los MES, tienen precios competitivos en comparación con los derivados de petróleo empleados por los ésteres metílicos. Los MES son los macromonómeros usados para facilitar la

síntesis del látex o polímero mediante el proceso de polimerización en emulsión vía radicales libres.

Frecuentemente los ácidos carboxílicos son convertidos en sus ésteres por medio de los cloruros de ácido:



Figura 5.2. Ácido carboxílico a éster mediante cloruro de ácido [45]

Un ácido carboxílico se convierte directamente en un éster cuando se le calienta con un alcohol en presencia de un poco de ácido mineral, el cual generalmente es ácido sulfúrico concentrado o cloruro de hidrógeno seco. Esta reacción es reversible y suele alcanzar el equilibrio cuando aún quedan cantidades apreciables de los reaccionantes.

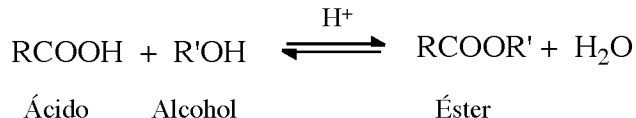


Figura 5.3. Reacción general de esterificación [45]

Así, por ejemplo, si hacemos reaccionar un mol de ácido acético con uno de alcohol etílico en presencia de un poco de ácido sulfúrico, se alcanza el equilibrio (al cabo de varias horas) cuando se tiene una mezcla de unos dos tercios de mol tanto de éster como de agua, y de un tercio de mol tanto de ácido como de alcohol. Obtenemos esta misma mezcla si comenzamos con un mol de éster y otro de agua nuevamente en presencia de ácido sulfúrico. El mismo catalizador para la reacción directa, el ion hidrógeno, necesariamente cataliza también la reacción inversa, la hidrólisis.

Sin embargo, la esterificación directa tiene la ventaja de ser una síntesis de una sola etapa. El ácido o el alcohol son baratos, de fácil acceso y pueden emplearse en abundancia para desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos, con lo

que aumenta el rendimiento del éster. Así, por ejemplo, vale la pena emplear ocho moles del alcohol etílico barato para convertir un mol del ácido fenilbutírico, más completamente en el éster.

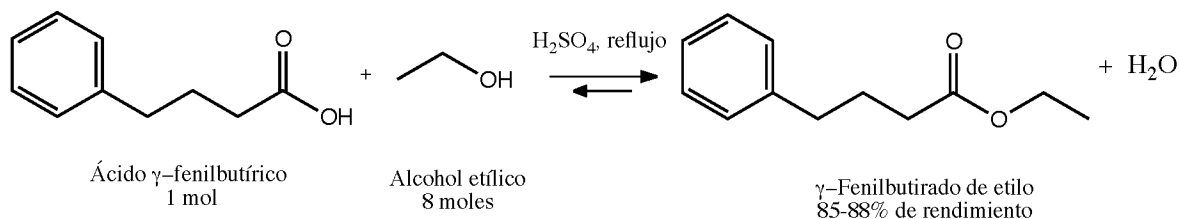


Figura 5.4. Desplazamiento del equilibrio mediante aumento en la concentración de reactivos para aumentar el rendimiento del producto [45]

La presencia de grupos voluminosos cercanos al lugar de reacción, ya sea en el alcohol o en el ácido, disminuye la rapidez de la esterificación (como también de la reacción inversa, la hidrólisis). Este impedimento estérico puede ser tan marcado que se necesitan métodos especiales para preparar ésteres de alcoholes terciarios o de ácidos derivados de fenoles.

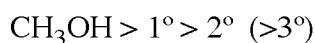


Figura 5.5. Reactividad en la esterificación [45]

## **CAPÍTULO 6**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En este capítulo se describen el equipo y materiales empleados para sintetizar el macromonómero, el polímero (HASE) y sus condiciones de reacción.

#### **Componentes empleados para la síntesis del macromonómero (esterificación)**

Para el proceso de esterificación se emplearon tensoactivos no iónicos de diferente grado de etoxilación como base para la síntesis del macromonómero. Como catalizador ácido sulfúrico concentrado, ácido acrílico, e hidroquinona como inhibidor (Tabla 6.1.).

Los tensoactivos QS-A, QS-B y QS-C pertenecen a una familia homóloga derivada de aceite vegetal, su parte hidrofóbica es la misma para cada uno de ellos, sin embargo, varía la parte hidrofílica con diferente proporción de OE. QS-D y QS-E son tensoactivos hidrocarbonados ramificados derivados de hidrocarburos con el mismo grado de etoxilación. El QS-F es un tensoactivo lineal derivado de hidrocarburos con un grado de etoxilación de 35 OE. Estos tensoactivos se eligieron debido a sus características estructurales, de biodegradabilidad, fácil adquisición comercial y grado de etoxilación variado. El QS-F fue el único reportado en la literatura empleado como base para la formación de un macromonómero en la síntesis de polímeros en emulsión.

Los métodos empleados para la síntesis de macromonómeros incluyen óxido de etileno y catalizadores basados en metales de transición, complejos, necesidad de atmósferas inertes, condiciones de reacción o equipos especializados. Por esta razón el presente trabajo de investigación empleó un método en el cual elimina el uso de cloruros de acilo, catalizadores o condiciones de reacción especializadas permitiendo la flexibilidad de los reactivos, las condiciones de reacción y el empleo directo del macromonómero sin purificación en el proceso de polimerización en emulsión.

<b>Reactivo</b>	<b>Función en la esterificación</b>
QS-A (Tensoactivo alquilo etoxilado 3 OE)	Base macromonómero
QS-B (Tensoactivo alquilo etoxilado 7 OE)	Base macromonómero
QS-C (Tensoactivo alquilo etoxilado 23 OE)	Base macromonómero
QS-D (Tensoactivo hidrocarbonado ramificado etoxilado 6 OE)	Base macromonómero
QS-E (Tensoactivo hidrocarbonado ramificado etoxilado 6 OE)	Base macromonómero
QS-F (Tensoactivo alquil aril etoxilado 35 OE)	Base macromonómero
Ácido acrílico	Ácido orgánico
Ácido sulfúrico	Catalizador
Hidroquinona	Inhibidor

Tabla 6.1. Reactivos empleados para la síntesis del macromonómero

## Material y equipo

- Matraz de dos bocas de 50 ml
- Condensador recto de 40 cm de longitud
- Canastilla de calentamiento
- Parrilla de agitación
- Agitador magnético
- Termómetro digital Traceable® Thermometer -50 a 150°C
- Soporte universal y pinzas de tres dedos
- Reóstato

## Procedimiento

El tensoactivo etoxilado + el inhibidor + el catalizador se colocaron en el matraz de dos bocas a una concentración conocida, después se adicionó el ácido acrílico y se incrementó la temperatura en un intervalo de 120-135 °C (dependiendo de la base para el macromonómero) durante 120 minutos bajo agitación constante. El porcentaje

de avance de reacción se determinó disolviendo un gramo del producto de reacción en cincuenta mililitros de agua destilada, para ser titulado con una solución de hidróxido de sodio 0.1 M (Figura 6.1).

Para cada tensoactivo se determinó individualmente la temperatura y concentraciones adecuadas de reacción. Se variaron las relaciones molares entre alcohol y ácido para obtener el mayor rendimiento posible, las cantidades molares entre el ácido acrílico y el inhibidor para impedir su polimerización durante el calentamiento, los métodos de adición de los reactivos dado que algunos tensoactivos a temperatura ambiente se encuentran en estado sólido teniendo diferentes puntos de fusión.



Figura 6.1. Equipo para esterificación

### **Determinación de puntos de enturbiamiento**

Se emplearon dos tensoactivos etoxilados como emulsificantes para el proceso de polimerización en emulsión, el QS<sub>10</sub> y el QS<sub>20</sub>. Para ambos tensoactivos se construyó el diagrama de fases de temperatura-composición (DFTC).

Estos tensoactivos se seleccionaron como emulsificantes de emulsiones O/W con un HLB mayor a 11 (Tabla 2.3. y 2.4.) donde los monómeros y los macromonómeros fuesen solubles y mantuvieran una sola fase homogénea.

### Material y equipo

- Termómetro digital Traceable® Thermometer -50 a 150°C
- Tubo de ensayo de 50 ml
- Vaso de precipitados de 250 ml
- Agitadores magnéticos
- Parrilla de calentamiento con agitación magnética
- Soporte universal y pinzas de tres dedos

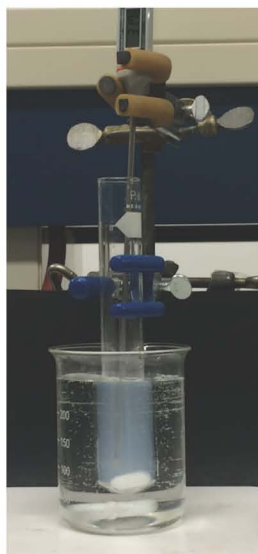


Figura 6.2. Sistema para determinación de puntos de enturbiamiento.

En la imagen se observa una solución al 5 % en peso de QS<sub>10</sub> opalescente antes de llegar a su temperatura de enturbiamiento

### Procedimiento:

Se determinaron los diagramas de equilibrio de fases temperatura-composición (T vs X) del QS<sub>10</sub> y del QS<sub>20</sub> en agua destilada para evaluar el comportamiento de cada tensoactivo. Se calentó cada disolución del tensoactivo hasta la apreciación de



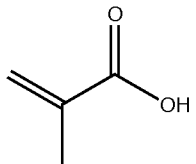
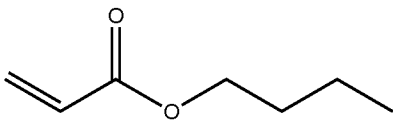
turbidez en el medio (formación de dos fases) justo en el momento después de la desaparición de opalescencia observable visualmente; se evaluó la temperatura en la cual el tensoactivo comienza a presentar una opalescencia declarada en cada una de las concentraciones evaluadas; para conocer el PCSI de cada tensoactivo determinando la temperatura y concentración mínima en la que el sistema permanece homogéneo.

Las disoluciones se prepararon disolviendo el tensoactivo en agua destilada con agitación constante hasta su completa homogenización en concentraciones del 1 al 10 % de tensoactivo en agua, manteniéndose en refrigeración durante 12 horas para aumentar su solubilidad y repitiendo cada medición por quintuplicado.

### Polimerización en emulsión

#### Componentes empleados en la polimerización en emulsión.

En la Tabla 6.2 se enlistan los componentes empleados en el proceso de polimerización en emulsión. Los monómeros constituyen la fase dispersa, la mezcla de tensoactivos (emulsificantes) e iniciador en agua constituyen la fase continua. A continuación se enlistan las propiedades fisicoquímicas de cada uno de los componentes:

Reactivo	Función en la polimerización	Estructura química
Agua destilada	Medio continuo	H <sub>2</sub> O
Ácido acrílico	Monómero o fase dispersa	
Acrilato de butilo	Monómero o fase dispersa	

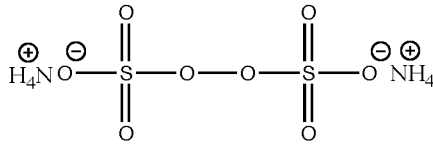
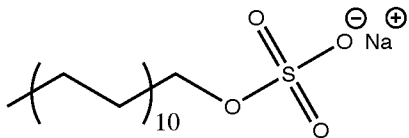
Persulfato de amonio (PSA)	Iniciador	
Macromonomero	Monómero o fase dispersa	---
QS <sub>10</sub>	Emulsificante	---
QS <sub>20</sub>	Emulsificante	---
LSS	Emulsificante	

Tabla 6.2. Componentes empleados en polimerización en emulsión así como su función en el proceso

### Ácido acrílico

Es un líquido incoloro de olor característico, tóxico y corrosivo. Se emplea en la manufactura de homopolímeros y copolímeros. Su fórmula es  $C_3H_4O_2$  y su masa molecular es de 72.06 g/mol. Su punto de ebullición es de 139 °C, su punto de fusión es de 13 °C, su densidad relativa a 25 °C es de 1.051 g/cm<sup>3</sup>, su temperatura de autoignición es 46 °C y es completamente soluble en agua. El monómero empleado es de la marca Sigma-Aldrich con un 99 % de pureza.

### Acrilato de butilo

Líquido incoloro, con olor característico, tóxico y corrosivo. Se usa en la manufactura de homopolímeros y de copolímeros. Su fórmula es  $C_7H_{12}O_2$  y su masa molar es 128.2 g/mol. Su punto de ebullición está entre 145 y 149 °C, su punto de fusión es de -64 °C, su densidad a 20 °C es 0.8986g/cm<sup>3</sup>, su índice de refracción es 1.415 a 20 °C, su temperatura de auto ignición es 267 °C, su solubilidad en agua a 25 °C es 0.20 g/100 g. El monómero empleado es de la marca Sigma-Aldrich con un 99.5 % de pureza.

### Persulfato de amonio (PSA)

Es una sal formada por cristales blancos incoloros. Es un fuerte agente oxidante. Su fórmula condensada es  $H_8N_2O_8S_2$ , su masa molar es 228.20 g/mol y es soluble en agua a 20°C. Su temperatura de fusión es de 120 °C. El persulfato de amonio usado es un reactivo analítico de la marca Mallinckrodt con una pureza de 99.42 %.

### Hidroquinona

En estado sólido es de aspecto cristalino y de color blanco. Su solución se vuelve de color café al presentar oxidación. Es soluble en alcohol, éter y benceno. Su fórmula condensada es  $C_6H_6O_2$ , su temperatura de ebullición se encuentra entre 285 a 287 °C y su temperatura de fusión está entre 170 y 171 °C. El reactivo usado es de la empresa Polaquimia con un 99 % de pureza.

### QS<sub>10</sub>

Es un tensoactivo no iónico etoxilado en estado líquido, incoloro y parcialmente soluble en agua a temperatura ambiente. El reactivo empleado es de la empresa Polaquimia. HLB=12.86.

### QS<sub>20</sub>

Es un tensoactivo no iónico etoxilado en estado líquido, incoloro y soluble en agua a temperatura ambiente. El reactivo empleado es de la empresa Polaquimia. HLB=14.51.

### Lauril sulfato de sodio:

Es un tensoactivo aniónico en polvo de color blanco, inodoro, su punto de fusión es de 205 °C, su punto de ebullición es de aproximadamente 216 °C, su punto de inflamación es de 170 °C, es fácilmente inflamable, su densidad relativa es de 0.2-0.3.

Su temperatura de autoignición es de 310.5 °C, su solubilidad en agua es mayor a 130g/l. El lauril sulfato de sodio es un tensoactivo de la marca BASF grado industrial. HLB=40.

### **Procedimiento**

A partir de la temperatura determinada (pág. 86) en las vecindades del punto crítico de solubilidad inferior (Figuras 7.2 y 7.3), resultado del estudio de los diagramas de equilibrio de fases de los tensoactivos a emplear, se determinaron las concentraciones para los emulsificantes y las condiciones convenientes para llevar a cabo la reacción de polimerización: 80 °C de temperatura, 5 % en peso de emulsificante, 0.20 a 0.25 % de LSS y 0.15 % de iniciador (PSA). Se efectuaron 10 protocolos de reacción de polimerización en emulsión (cada uno de ellos constó de entre siete y diez réplicas para un total de cincuenta reacciones donde se ajustaron condiciones) en un reactor de vidrio con sistema de recirculación de 250 ml.

a) El reactor como se muestra en la Figura 6.3., se conectó a un baño de control de temperatura acoplado a el sistema de recirculación.

b) En la jeringa de vidrio, montada previamente en el dosificador automático, se inyecta la mezcla de monómeros (ácido acrílico, acrilato de butilo y macromonómero) y el emulsificante. Esta mezcla se denominará preemulsión.

c) El emulsificante es adicionado al reactor como carga inicial con un porcentaje del agua destilada total, se procede a aumentar la temperatura del reactor.

d) Se inicia el calentamiento, a los 60 °C se adiciona el lauril sulfato de sodio previamente diluido en agua destilada.

e) Al alcanzar a una temperatura de 80 °C se agrega el persulfato de amonio (PSA) previamente disuelto en agua destilada.

- f) La preemulsión comienza a adicionarse al seno de reacción manteniendo el reactor con agitación y temperatura constante durante un periodo aproximado de una hora.
- g) Pasado este periodo se procede con la adición del resto de la preemulsión mediante el dosificador automático a un gasto entre 40 ml/h y 10 ml/h.
- h) Terminando la adición de la preemulsión se mantiene la agitación y la temperatura durante un periodo de agotamiento de una hora.
- i) Transcurrida la hora se procede a enfriar con agitación constante a temperatura ambiente durante una hora o hasta llegar a las 35 °C aproximadamente.

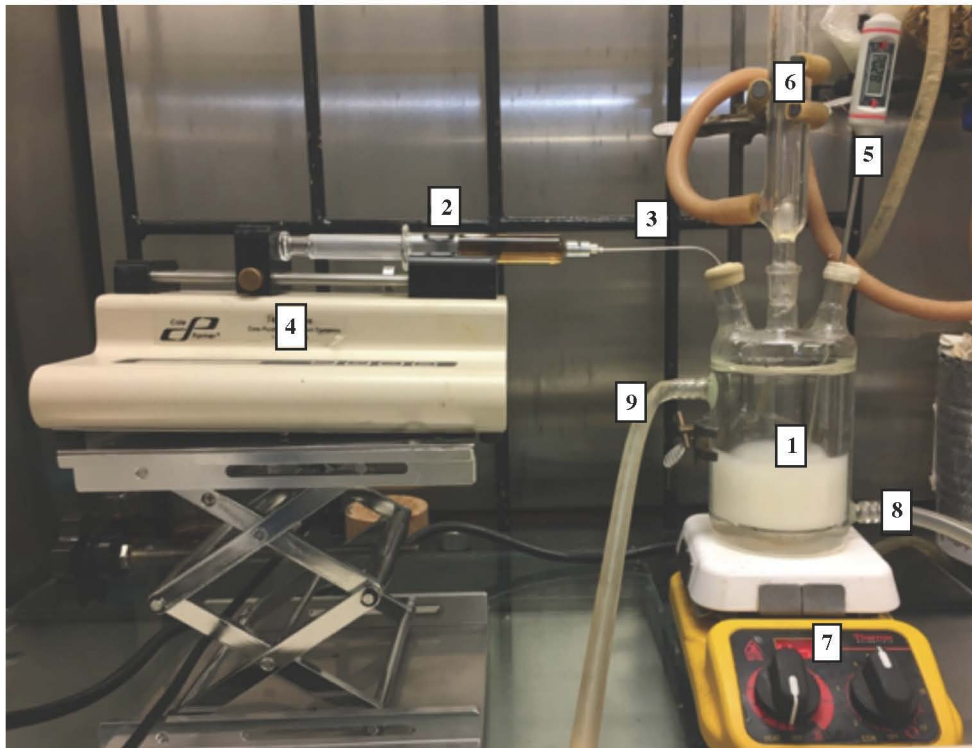


Figura 6.3. Sistema para polimerización en emulsión. 1) Reactor de vidrio de 250 ml con sistema de recirculación, 2) Jeringa de vidrio de 10 ml, 3) Capilar metálico, 4) Dosificador automático, 5) Termómetro digital, 6) Condensador, 7) Parrilla de agitación, 8) Ingreso de agua para control de temperatura, 9) Control de temperatura. La jeringa contiene la preemulsión que es dosificada a cierto gasto dentro del reactor que se encuentra a una temperatura entre 80 y 82 °C

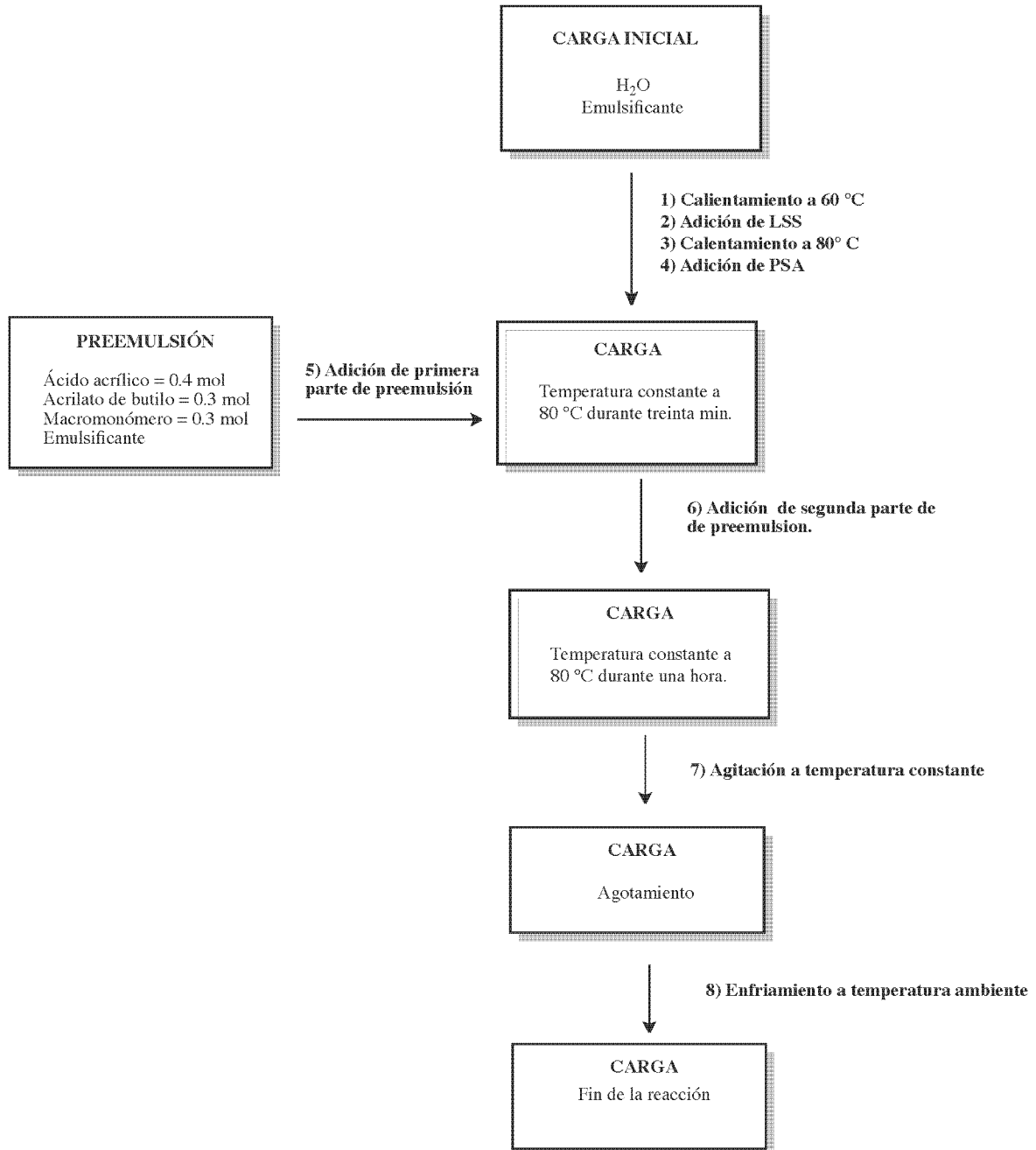


Figura 6.4. Diagrama de flujo del proceso de polimerización empleado en este trabajo de investigación

## **Tamaño de partícula**

### **Método de medición**

El equipo empleado en la medición fue el Nicomp 380ZLS de la firma Particle Sizing Systems (PSS), con el software controlador Nicomp PSS ZPW388-V1.89 y módulo de conteo de fotones APD(Sizing)-PMT(Zeta). Este equipo emplea la técnica de dispersión dinámica de luz a temperatura y ángulo de detección constante. El ámbito de detección del instrumento es para partículas mayores a cinco nanómetros y menores a seis micras aproximadamente, permite dos metodologías para el cálculo del diámetro promedio de las partículas, Gaussiana y Nicomp, cada una ponderada en intensidad de dispersión, volumen y número de partículas.

### **Intensidad de dispersión**

El equipo Nicomp mide la intensidad de dispersión en la muestra a un ángulo fijo de 90°, la intensidad de dispersión fluctúa en el tiempo debido a la difusión y movimiento browniano de las partículas en el medio continuo. La caracterización de las fluctuaciones de intensidad de dispersión se emplea en la determinación de la difusividad y el tamaño de las partículas dispersas.

## **Tamaño de partícula**

El equipo Nicomp proporciona dos metodologías para analizar el tamaño de la partícula en estudio: la distribución gaussiana y una distribución propietaria llamada Nicomp. Cada experimento analiza ambas distribuciones y selecciona la mejor representación considerando el valor de la distribución de Pearson,  $\chi$  cuadrada. En la distribución gaussiana de tamaños de partícula se obtiene únicamente una población en la muestra, distribuida simétricamente alrededor de un tamaño representativo. La distribución Nicomp ofrece como ventaja la identificación de las diferentes poblaciones presentes en la muestra, al calcular la función de correlación como la suma de múltiples distribuciones.

## Ponderación de la distribución

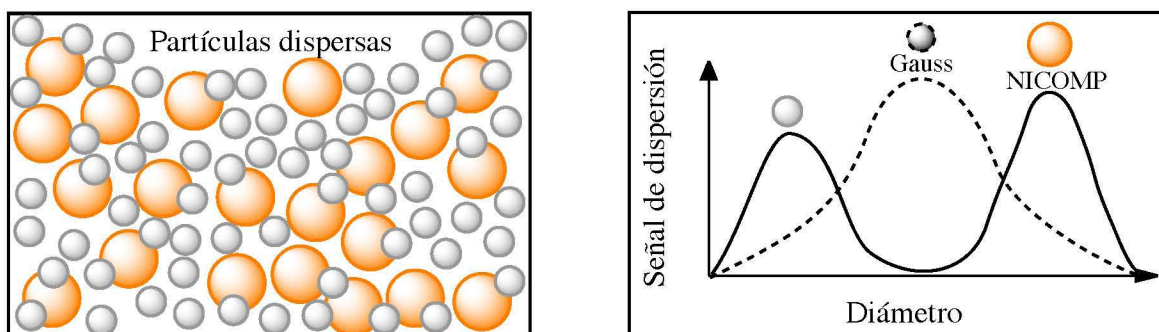


Figura 6.5. Muestra de partículas dispersas, izquierda. La función de distribución gaussiana indica sólo una población representativa para ambos tamaños de partícula y la distribución Nicomp permite identificar cada población

El software Nicomp PSS ZPW388-U1.89, controlador del equipo Nicomp, permite el análisis de la distribución de tamaño de partícula mediante tres ponderaciones en intensidad de dispersión, volumen y número de partículas. Las ponderaciones en intensidad de dispersión permite identificar las partículas cuyo tamaño y difusividad generan la mayor dispersión de luz, resultado directo de la función de correlación, la ponderación en volumen considera a las partículas como esferas de densidad uniforme que dispersan la luz de acuerdo con la ley de Mie y destaca a las partículas que ocupan el mayor espacio en la distribución. La distribución ponderada en número considera a las partículas como esferas de densidad uniforme que dispersan la luz de acuerdo con la ley de Mie y da importancia a la cantidad de partículas de cada tamaño detectado.

## Preparación de la muestra

Antes de su empleo, cada muestra se agitó para garantizar su homogeneidad. Para todas las mediciones se emplearon celdas de vidrio óptico. Previo a obtener una alícuota para su caracterización, la celdas fueron lavadas con la muestra. Una vez que la celda contenía la alícuota a medir, la celda se agitaba y se introducía en el equipo, el cual cuenta con un sistema Peltier para acondicionar térmicamente las celdas a 20 °C



antes de comenzar la medición. El tiempo de medición varió entre 20 a 60 minutos para observar la evolución de la distribución y/o detectar sedimentación. Es práctica común filtrar las muestras antes de la medición, en este caso para no alterar las propiedades originales de la muestra se decidió extender el tiempo de medición para apreciar sedimentación de las partículas de mayor tamaño y detectar las partículas en el ámbito de resolución del equipo.

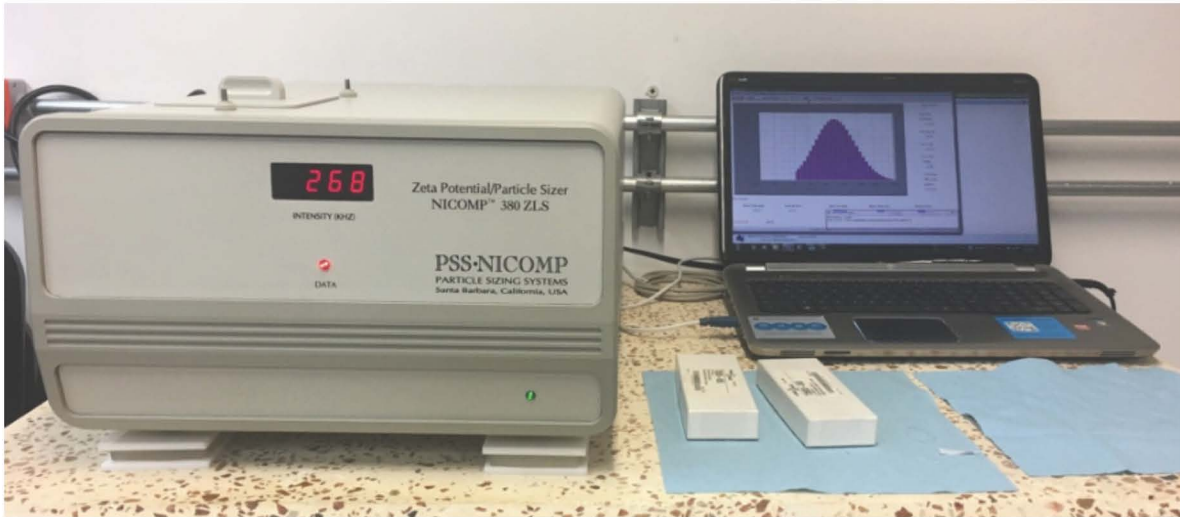


Figura 6.6. Equipo Nicomp 380ZLS de la firma Particle Sizing Systems (PSS) con el software controlador Nicomp PSS ZPW388-V1.89 y módulo de conteo de fotones APD(Sizing)-PMT(Zeta)

## CAPÍTULO 7

### RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las reacciones de polimerización en emulsión bajo los diagramas de fases de los tensoactivos QS<sub>10</sub> y QS<sub>20</sub>, en mezcla con el iniciador, el hidrótopo y como se determinaron las condiciones adecuadas para cada sistema. Se muestran los rendimientos obtenidos de cada macromonómero sintetizado y las condiciones requeridas para alcanzar tales rendimientos.

#### **Determinación de las curvas de solubilidad. Sistema agua-QS<sub>10</sub>**

El comportamiento del QS<sub>10</sub> en agua varía según la composición y la temperatura en la que se encuentre. A temperatura ambiente es dispersable entre el 1 y el 10 % p/v de concentración, observándose una solución blanca o semiturbia estable; a medida que se aumenta la temperatura la solución se torna de dispersable a opalescente (azul-transparente) y antes de formar dos fases declaradas la opalescencia se pierde completamente volviéndose turbia. Este comportamiento puede variar dependiendo de la referencia del observador al momento de la formación de turbidez. En este estudio se mantuvo una agitación constante para evitar la formación de cristales líquidos y poder observar la temperatura en la cual el tensoactivo deja de ser soluble en agua (punto de enturbiamiento, *cloud point*) en cada una de las disoluciones.

Al no observarse la curva típica de un sistema de dos componentes donde no existe claramente un punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) se tomó como condición de referencia la concentración donde el intervalo de opalescencia sea máximo y lo más cercano al PCSI del QS<sub>10</sub>, es decir, al 5 % en peso para las condiciones específicas de este trabajo de investigación.

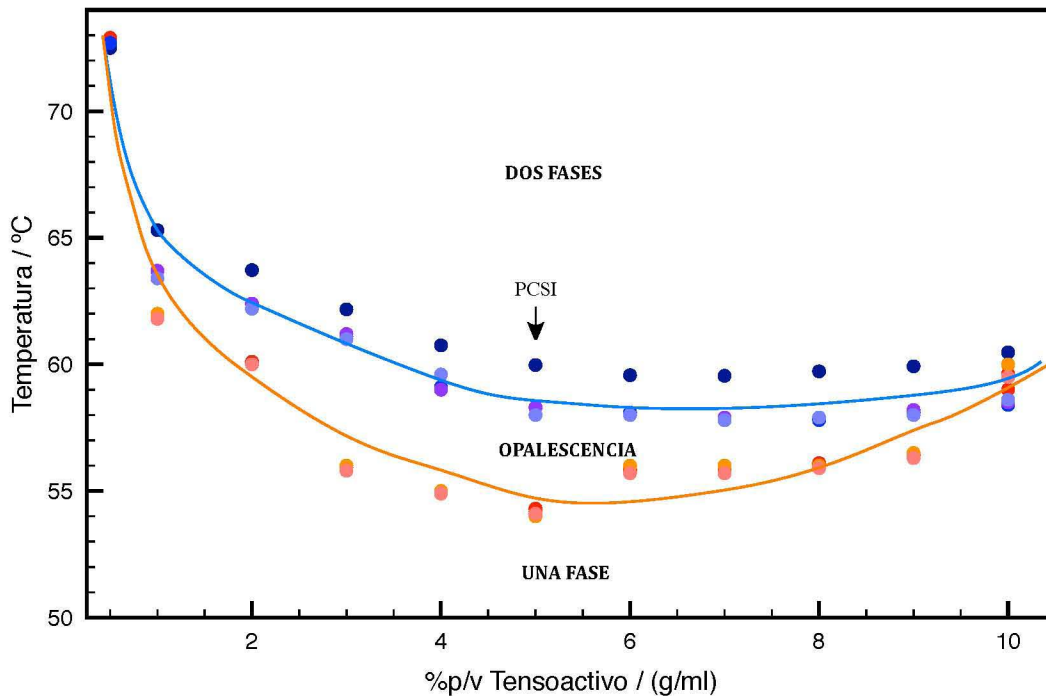


Figura 7.1. Diagrama de fases temperatura-composición del emulsificante QS<sub>10</sub>. La línea azul muestra las zonas donde el emulsificante deja de ser soluble en agua formando dos fases en el sistema. La línea naranja muestra la zona donde comienza la opalescencia. En este caso no se observa una curva típica de PCSI aunado a que con este tensoactivo en específico el sistema pasa de una zona de una sola fase blanquecina a opalescente y de opalescente a turbia, separándose en dos fases declaradas

El diagrama binario agua-QS<sub>10</sub> es la plataforma que sustenta las condiciones óptimas temperatura-composición; y la base que define y acota la región de solubilidad e insolubilidad del sistema. Si se sitúa el sistema agua-tensoactivo en la región de dos fases a la composición del PCSI y se disminuye lentamente la temperatura, la tensión interfacial tiende a cero conforme el sistema se acerca al punto crítico. Estados de tensión interfacial cercanos a cero promueven la emulsificación espontánea de un sistema agua-aceite-tensoactivo, donde en este caso el aceite corresponde al monómero. En las vecindades del punto crítico, el tensoactivo alcanza el máximo número de agregación, lo que implica un mayor reservorio de monómero y un tamaño de partícula homogéneo. Mediante este esquema es posible ubicar la reacción de polimerización justo por debajo del PCSI en donde se obtienen los menores estados de energía interfacial y el máximo número de agregación siendo esta la hipótesis fundamental de este trabajo.

## **Hidrotropía**

En un sistema tensoactivo no iónico-agua, a medida que aumenta la temperatura, el tensoactivo no iónico comienza a perder moléculas de agua de hidratación, lo que significa que disminuye su solubilidad en el medio, provocando que a cierta temperatura el tensoactivo no iónico se separe de la fase acuosa formando dos fases en el sistema, esto provoca inestabilidad en las emulsiones o en procesos que se lleven a cabo por arriba de esta temperatura. Entre las causas principales de la disminución de solubilidad del tensoactivo se encuentra la adición de sales, que al contener una carga iónica adsorben mayor cantidad de moléculas de agua para solvatare disminuyendo proporcionalmente la solubilidad del tensoactivo no iónico. Por estas razones es importante adicionar un componente o cotensoactivo que favorezca la solubilidad del tensoactivo no iónico etoxilado a diferentes temperaturas con diferentes concentraciones de terceros componentes en el sistema para mantener siempre una fase homogénea a mayores temperaturas para favorecer la reacción de polimerización en emulsión.

### **Tensoactivos + lauril sulfato de sodio + iniciador (PSA)**

El lauril sulfato de sodio (LSS) es un tensoactivo aniónico soluble en agua, usado para solubilizar, dispersar y estabilizar tensoactivos, polímeros, fármacos e incluso proteínas. En varias proporciones y temperaturas forma una sola fase sin llegar a separarse en un intervalo de concentración de hasta el 5% en agua destilada a 90 °C [13]. La presencia de pequeñas cantidades del LSS induce el fenómeno de hidrotropía; se genera un aumento de la solubilidad en la fase acuosa del emulsificante no iónico y esto es equivalente al incremento en el número de moles de óxido de etileno en la molécula de anfifilo, dando como resultado un desplazamiento en la curva de enturbiamiento hacia mayores temperaturas. A nivel molecular el LSS solvata las cadenas de óxido de etileno formando puentes de hidrógeno, estabilizando a la molécula con la carga negativa del ión sulfato, lo que provoca mayor estabilidad al incrementar la temperatura. A una composición del 5 % en peso del tensoactivo QS<sub>10</sub> y 0.2 % en peso de LSS, la temperatura de enturbiamiento se eleva desde 58.7 a 90 °C.

Un iniciador tipo redox permite efectuar la reacción de polimerización en emulsión a temperatura ambiente mediante la descomposición del par oxidante-reductor. El proceso de reacción típico se efectúa mediante la iniciación por descomposición térmica a 80 °C del persulfato de amonio en la fase acuosa. Durante este proceso, el iniciador disminuye la solubilidad del tensoactivo no iónico por competencia de solubilidad, por lo que es necesaria la adición de un hidrótropo, en esta caso LSS, para mantener en una sola fase homogénea todo el sistema a la temperatura de proceso.

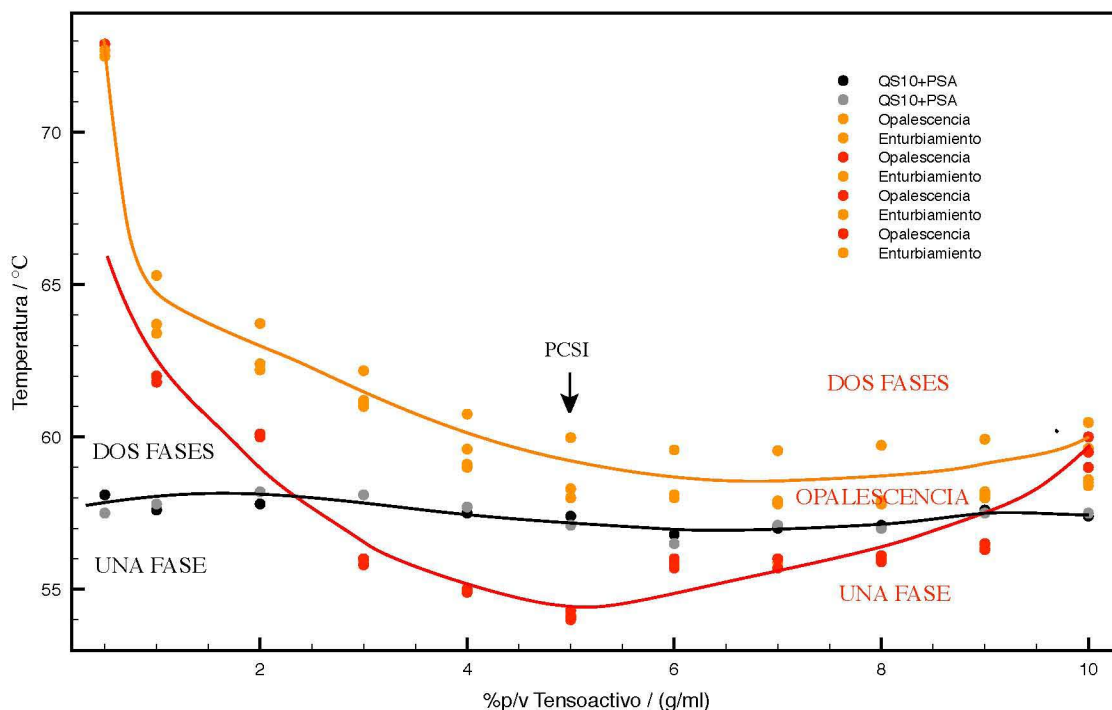


Figura 7.2. Diagrama de fases temperatura-composición ( $QS_{10}$ ). La línea naranja muestra las zonas donde el emulsificante deja de ser soluble en agua formando dos fases en el sistema. La línea roja muestra la zona donde comienza la opalescencia en el sistema. La línea negra muestra el abatimiento del punto de enturbiamiento con la adición del iniciador (PSA) sin pasar por una zona de opalescencia notoria al observador

En la Figura 7.2., se observa cómo la adición del iniciador (PSA) modifica la solubilidad del emulsificante a diferentes temperaturas.

La cantidad de LSS requerida para aumentar la solubilidad del emulsificante QS<sub>10</sub> se determinó como aquella donde la mezcla de tensoactivo y cotensoactivo (LSS) permaneciera opalescente y fuese observable una sola fase opalescente a 90 °C con la presencia del 0.15 % de persulfato de amonio (PSA). Con estos datos se determinó la cantidad de LSS necesaria para mantener en una sola fase el sistema agua-QS<sub>10</sub>-iniciador a las condiciones de reacción requeridas.

<b>%p/v QS<sub>10</sub> en agua + 0.15 % PSA</b>	<b>% p/v LSS T</b>	<b>T °C</b>
1	0.13	90 °C
2	0.15	90 °C
3	0.165	90 °C
4	0.17	90 °C
5	0.18	90 °C
6	0.175	90 °C
7	0.185	90 °C
8	0.2	90 °C
9	0.2	90 °C
10	0.2	90 °C

Tabla 7.1. Concentraciones de LSS (hidrótopo) para aumentar el punto de enturbiamiento del sistema tensoactivo(QS<sub>10</sub>)-iniciador(PSA)-agua a una temperatura de 90 °C manteniendo en todo momento una fase homogénea a esa temperatura

## Determinación de las curvas de solubilidad. Sistema agua-QS<sub>20</sub>

El comportamiento del QS<sub>20</sub> en agua varía según la composición y la temperatura en la que se encuentre. A temperatura ambiente es completamente soluble entre el 1 y el 10 % p/v de concentración observándose una solución translúcida, a medida que se aumenta la temperatura la solución se torna opalescente (azul- transparente) y antes de formar dos fases declaradas la opalescencia se pierde completamente volviéndose turbia. Este comportamiento puede variar dependiendo de la referencia del observador al momento de la formación de turbidez. En este estudio se mantuvo una agitación constante para poder observar la temperatura en la cual el tensoactivo deja de ser soluble en agua en cada una de las disoluciones.

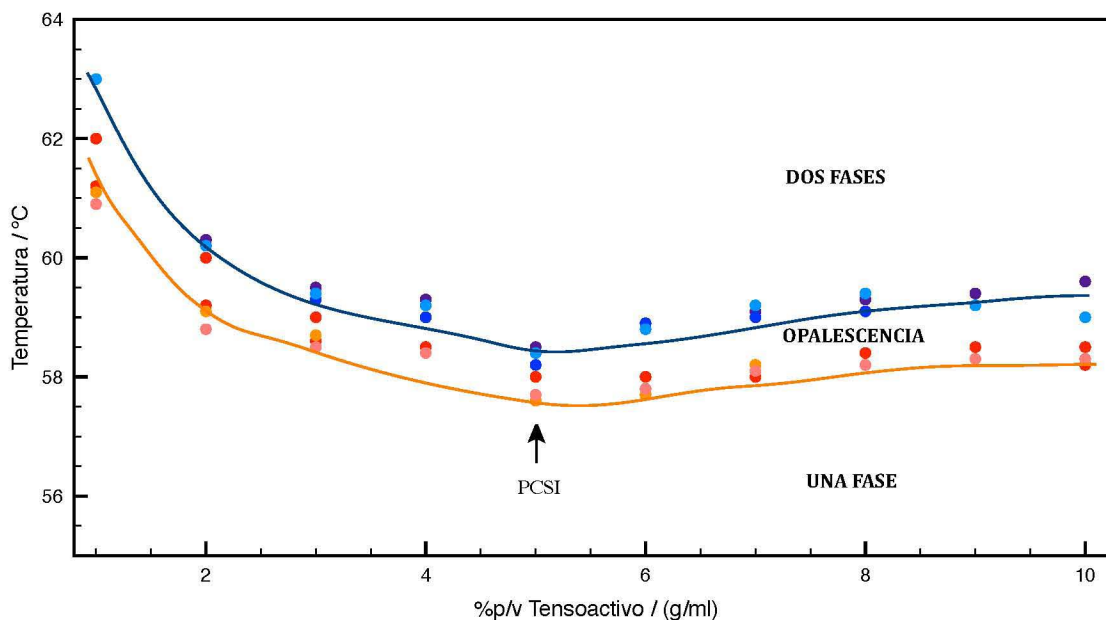


Figura 7.3. Diagrama de fases temperatura-composición del emulsificante QS<sub>20</sub>. La línea azul muestra las zonas donde el emulsificante deja de ser soluble en agua formando dos fases en el sistema. La línea naranja muestra la zona donde comienza la opalescencia. En este caso se observa una curva típica de PCSI donde el sistema pasa de una zona de una fase translúcida a opalescente y de opalescente a turbia separándose en dos fases declaradas

En el diagrama puede observarse la curva típica de un sistema de dos componentes en el que existe un punto crítico de solubilidad inferior (PCSI), donde se toma como condición de referencia la concentración en la cual el intervalo de opalescencia sea

máximo, es decir, al 5 % en peso para las condiciones específicas de este trabajo de investigación.

### **Tensoactivo + lauril sulfato de sodio + iniciador (PSA)**

La cantidad de LSS requerida para aumentar la solubilidad del emulsificante QS<sub>20</sub> se determinó como aquella donde la mezcla de tensoactivo y cotensoactivo (LSS) permaneciera opalescente y fuese observable una fase opalescente a 90 °C en presencia del 0.15 % de persulfato de amonio (PSA).

<b>%p/v QS<sub>20</sub>+ 0.15 % PSA</b>	<b>% p/v LSS T</b>	<b>T °C</b>
1	0.19	90 °C
2	0.19	90 °C
3	0.19	90 °C
4	0.2	90 °C
5	0.2	90 °C
6	0.22	90 °C
7	0.22	90 °C
8	0.24	90 °C
9	0.25	90 °C
10	0.25	90 °C

Tabla 7.2. Concentraciones de LSS (hidrótopo) para aumentar el punto de enturbiamiento del sistema tensoactivo(QS<sub>20</sub>)-iniciador(PSA)-agua a una temperatura de 90 °C manteniendo una fase homogénea a la temperatura indicada

Con estos datos determinamos la cantidad de LSS necesaria para mantener en una sola fase el sistema agua-QS<sub>20</sub>-iniciador.



## Síntesis del macromonómero

El macromonómero se sintetizó a partir de una esterificación de ácido acrílico y un tensoactivo etoxilado como base para el macromonómero correspondiente en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. El tiempo y la temperatura de reacción dependen de la base para macromonómero empleada para la reacción.

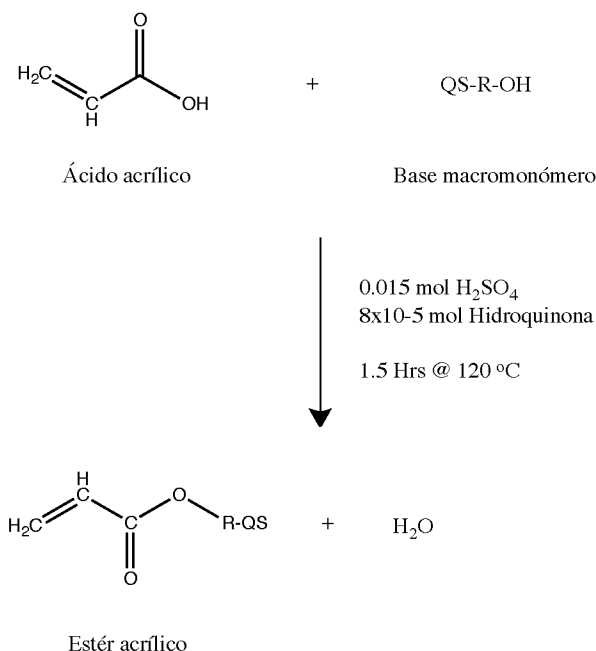


Figura 7.4. Reacción general de esterificación entre la base para el macromonómero y ácido acrílico

El ácido acrílico reacciona con la base macromonómero mediante una esterificación tipo Fisher. Se empleó ácido sulfúrico como catalizador e hidroquinona como inhibidor de la reacción de polimerización entre moléculas del ácido acrílico. Las temperaturas de reacción se determinaron individualmente dependiendo de la base para macromonómero donde fuese la temperatura máxima a la cual la mezcla permanecía líquida antes de la polimerización del ácido acrílico, el tiempo de reacción y rendimiento se determinaron mediante una titulación ácido-base con hidróxido de sodio 0.1 M para conocer la cantidad de ácido acrílico residual en la reacción. Los rendimientos se indican a continuación.

Derivado alcohólico	Condiciones de reacción	Relación molar (derivado alcohólico: ácido acrílico)	Rendimiento %
QS-A	1.5 hora @ 120 °C	2:1	97.69%
QS-B	1.5 horas @ 120 °C	1:6	36.62%
QS-C	1.5 horas @ 120 °C	1:6	9.59%
QS-D	2 horas @ 125 °C	1:7	39.79%
QS-E	2.5 horas @ 110 °C	1:7	32.45%
QS-F	1 hora @ 115 °C	1:9	98.81%

Tabla 7.3. Rendimientos obtenidos de las reacciones de esterificación. La relación molar entre la base para macromonómero y el ácido acrílico se varió en función del peso molecular de la base del macromonómero

Los tensoactivos lineales QS-A, QS-B y QS-C a medida que aumenta la cantidad de OE en la cadena hidrofílica disminuyen en rendimiento. De los tensoactivos QS-D y QS-E se obtuvieron rendimientos bajos comparados con QS-A y QS-F al tener cadenas ramificadas debido a su impedimento estérico.

### **Polimerización en emulsión**

#### **Polimerización en emulsión con QS<sub>10</sub> a un gasto de 30ml/hr**

Se realizaron seis reacciones de polimerización en emulsión con cada uno de los macromonómeros manteniendo constantes los monómeros de ácido acrílico y acrilato de butilo en una relación mol 0.3:0.4:0.3 respectivamente, dosificándose a un gasto determinado en una preemulsión al medio de reacción para promover la formación de un polímero con una conformación ABC-ABC-ABC... Las condiciones de reacción donde se ocupó QS<sub>10</sub> como emulsificante fueron: QS<sub>10</sub> al 5 % en peso, 0.15 % en peso del persulfato de sodio y 0.18 % en peso de lauril sulfato de sodio a un gasto de 30 ml/h.

Para estas condiciones las emulsiones obtenidas fueron inestables o permanecían en una sola fase alrededor de cinco u ocho horas, en las demás emulsiones los polímeros

flocularon después de los treinta o cuarenta y cinco minutos de reacción. El polímero obtenido era translúcido, completamente separado de la fase acuosa, al momento de la floculación se detuvo la reacción; el polímero coagulado se recolectó y se separó de la fase acuosa. Los polímeros resultantes mostraron capacidades espesantes al disolverse al 5 % en agua destilada [32].

### Polimerización en emulsión con QS<sub>20</sub> a un gasto de 10ml/hr

A partir de los macromonómeros sintetizados de los de mayor rendimiento (QS-C, QS-F), se procedió al proceso de polimerización en emulsión con el emulsificante QS<sub>20</sub> al 5 % en peso, lauril sulfato de sodio al 0.2 % en peso a un gasto de 10 ml/hr. Con este procedimiento se obtuvieron cuatro emulsiones estables con las siguientes características de proceso (Figura 7.5.) :

Emulsión		1	2	3	4
Porcentaje		%	%	%	%
Iniciador	PSA	0.15	0.05	0.1	0.1
Emulsificante	QS <sub>20</sub>	5	5	5	5
Cotensoactivo	LSS	0.25	0.25	0.25	0.25
Gasto	10 ml/h	10 ml/h	40 ml/h	10 ml/h	10 ml/h
Temperatura	80 °C	80 °C	80 °C	80 °C	80 °C
Monómeros	Fracción mol	g	g	g	g
AA	0.4	2.4	2.4	2.4	2.5
AB	0.3	3.2	3.2	3.2	3.2
Macro	0.3	9.35	10.4	9.35	9.36
Macromonómero	QS-A				

Tabla 7.4. Concentración de reactivos empleados para las reacciones de polimerización en emulsión a un gasto de 10 ml/h



Figura 7.5. Emulsiones obtenidas (HASE)

Estas emulsiones al cambiar de pH, los grupos carboxílicos del polímero se ionizan formando una sal más soluble que en unidades de pH ácidos; dependiendo del peso molecular, los grupos funcionales insertados en el polímero y el emulsificante empleado para la síntesis del HASE pueden aumentar la viscosidad de la mezcla (Figura 7.7.).

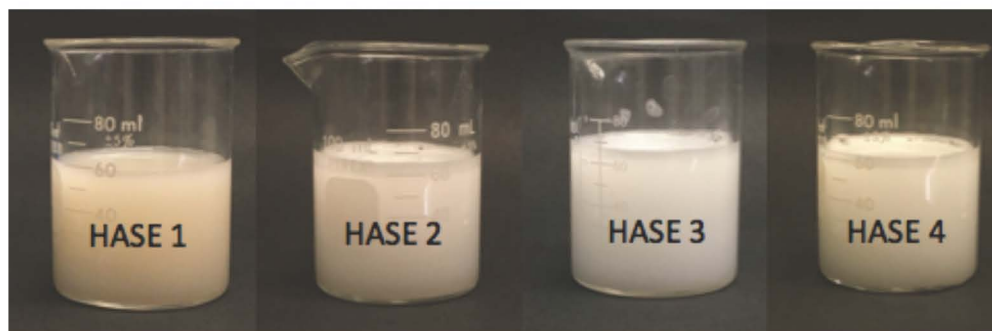


Figura 7.6. Emulsiones al 20 % de HASE en agua. Los HASE sintetizados son completamente dispersables en agua

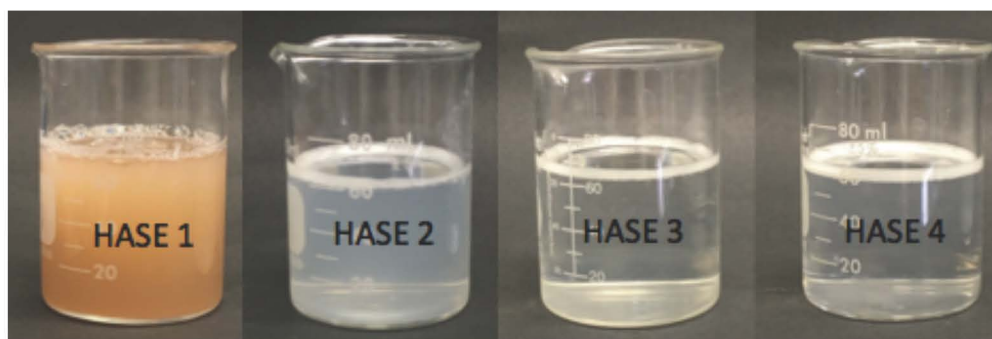


Figura 7.7. Emulsiones al 20 % de HASE en agua a pH 8. La característica principal de estos polímeros en emulsión es su reordenamiento en medio acuoso a diferentes unidades de pH

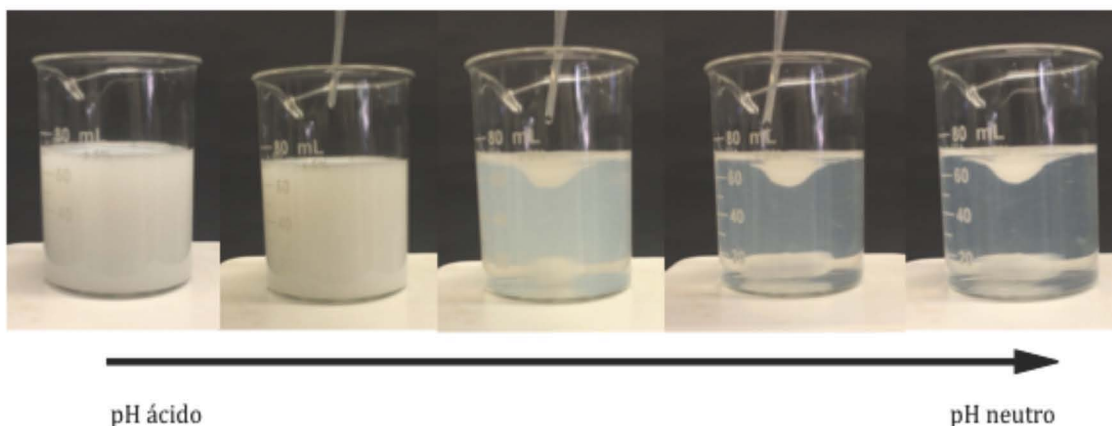


Figura 7.8. Emulsión al 20 % de HASE en agua. A medida que cambia el pH de ácido a neutro, el polímero reordena sus cadenas cambiando de conformación obteniéndose una microemulsión debido a la ionización de los grupos carboxílicos formando una sal de sodio del polímero carboxilado más soluble

### Tamaño de partícula

Se procedió a medir el tamaño de partícula de las emulsiones obtenidas con los macromonómeros de mayor rendimiento, a 25 °C con diferentes tiempos de incidencia, dependiendo de la muestra. Los resultados se presentan a continuación comparando los dos métodos de medición del aparato, la distribución gaussiana calculada y la distribución Nicomp medida.

Número de emulsión	Tiempo de incidencia	Diámetro promedio (distribución Gaussiana)	Desv. Estándar distribución Gaussiana	Diámetro promedio (distribución Nicomp)	Desv. Estándar distribución Nicomp
1	20 min	44 nm	36 nm	Pico 1) 20 nm Pico 2) 80 nm	2.5 nm 4 nm
2	20 min	36 $\mu\text{m}^*$	16.5 $\mu\text{m}^*$	0.9 $\mu\text{m}$	0.06 $\mu\text{m}$
3	2 hr	8.1 $\mu\text{m}^*$	15 $\mu\text{m}^*$	10 nm	1.1 nm
4	2 hr	7.8 $\mu\text{m}^*$	16.5 $\mu\text{m}^*$	0.9 $\mu\text{m}$	0.06 $\mu\text{m}$

Tabla 7.5. Tiempos de incidencia y diámetros promedio del número de partículas medido con el equipo Nipcom 380 ZLS (\*Estimación gaussiana del equipo)

La emulsión número 1 se ha mantenido estable por un periodo de ocho meses, las emulsiones 2, 3 y 4 se mantuvieron estables durante sesenta días aproximadamente. El método Gaussiano es limitado para describir distribuciones simples de tamaño de partícula o poblaciones de un solo pico pero estima los tamaños de partícula mayores a la resolución de medida del aparato siendo la distribución resultante un resultado estable y reproducible. El método de análisis de distribución Nicomp produce una mayor cantidad de ajustes que la distribución gaussiana midiendo de mejor manera poblaciones de multimodales (de más de un solo pico) pero haciéndolo solamente en su intervalo de medición ( 0.5 nm a 6  $\mu$ m).

Esto lo podemos corroborar al observar que en las emulsiones dos, tres y cuatro los diámetros de partículas para cada emulsiones varían de entre los 10 nm a las 8.1  $\mu$ m; denotando que en estas emulsiones la distribución de los diámetros de partícula es muy amplia sin tener un tamaño de partícula homogéneo resultando en emulsiones inestables comparadas con la emulsión numero uno que su diámetro de partícula tomado en ambas mediciones es nanométrico a pesar de tener dos distribuciones de tamaños de partícula pero permaneciendo por debajo de los 100 nm, resultando en una emulsión aún estable.

### **Análisis.**

Para la elección de las condiciones de operación del reactor se eligió la composición del PCSI del sistema binario agua-emulsificante al 5 % en peso en mezcla con el iniciador (PSA) y el hidrótopo (LSS), debido a que en esta región las energías interfaciales tienden a cero promoviendo una emulsión estable por encima de los 80 °C. El diagrama de composición agua-emulsificante predice zonas de estabilidad e inestabilidad del tensoactivo a diferentes temperaturas. La hipótesis es la siguiente: si el proceso de emulsificación se lleva a cabo en la zona donde se encuentra una sola fase homogénea, el látex al final de la polimerización será estable.

La inestabilidad se debe al abatimiento de la curva de puntos de enturbiamiento del diagrama binario agua-tensoactivo, que provoca la segregación del emulsificante a la fase oleosa (mezcla monomérica ) y la desestabilidad o coagulación del polímero en la fase acuosa; esta inestabilidad puede disminuirse al incrementar el tiempo de dosificación o disminuir el gasto de la preemulsión (mezcla de monómeros), de tal forma que el monómero remanente en la fase acuosa reaccione rápidamente y se evite la excesiva movilidad de la temperatura mínima en la cual el tensioactivo se mantiene en una sola fase translúcida, permitiendo al sistema agua-tensoactivo recuperar el estado inicial de equilibrio. Con esta alternativa se mantiene en todo momento la reacción en condiciones de consumo instantáneo del monómero, porque la rapidez de adición de monómero es menor a la rapidez de polimerización; el monómero libre en la fase acuosa reaccionaría instantáneamente, se mantendrá el punto crítico de solubilidad inferior del binario agua-tensoactivo en su posición original y se situará la reacción de polimerización en la región de una sola fase.

Al localizar las condiciones de reacción del reactor justo por debajo del punto crítico de solubilidad inferior del diagrama binario agua-tensoactivo, se logra que las energías interfaciales agua-monomero tiendan a cero y al mismo tiempo se favorezca la formación de la emulsión. En estas reacciones de polimerización para 15 % de sólidos se ajustó el tiempo de adición de la mezcla de monómeros (preemulsión) a una hora y media, con el objeto de minimizar los tiempos de reacción, esto para asegurar que la rapidez de adición del monómero no fuese mayor a la rapidez de reacción y evitar la acumulación de monómero en la fase acuosa.

La polimerización en emulsión en presencia del iniciador (PSA) sobre el sistema binario agua-emulsificante produce el fenómeno de anetropía, es decir, el abatimiento de la curva de enturbiamiento hacia menor concentración y temperatura, lo que provoca que el emulsificante segregue de la fase acuosa a la fase oleosa y la reacción se desestabilice. El emulsificante aniónico (LSS) induce sobre la curva de enturbiamiento del sistema binario, agua-tensoactivo, el fenómeno de hidrotropía; este efecto favorece la polimerización en emulsión desplazando la curva de enturbiamiento hacia mayor temperatura y concentración, manteniendo a la mezcla

de monómeros (preemulsión) solubilizada dentro de las micelas; esta estabilidad se debe a la carga eléctrica en forma de coraza que recubre a las partículas de polímero. Por otra parte, la CMC y el número de agregación de los tensoactivos aniónicos no presentan variaciones con la temperatura, por lo que ofrecen estabilidad durante el proceso de polimerización. La temperatura de operación del reactor, el gasto de la mezcla de monómeros, el tipo y concentración de la mezcla de emulsificantes son variables que determinan la estabilidad de una dispersión polimérica.



## **CAPÍTULO 8**

### **CONCLUSIONES**

-El transcurso de la reacción, el estado final y la estabilidad de la polimerización en emulsión se encuentran íntimamente vinculadas a la posición del reactor en el diagrama de fases binario agua-tensoactivo. Al llevarse a cabo el proceso de polimerización en emulsión donde se encuentre el sistema en una sola fase homogénea, el látex al final de la polimerización es estable.

-La presencia del iniciador (PSA) en la mezcla agua-emulsificante disminuye la temperatura de enturbiamiento del tensoactivo, por lo que la presencia del emulsificante aniónico (LSS) empleado como hidrótrofo eleva y compensa las temperaturas de enturbiamiento del diagrama agua-tensoactivo-iniciador, promoviendo que la reacción de polimerización en emulsión se localice en una región de una sola fase, donde el emulsificante no iónico se encuentra en una sola fase acuosa formando agregados micelares que estabilizan a las partículas poliméricas en crecimiento.

-El diagrama de fases agua-tensoactivo-iniciador-LSS, define las condiciones en las cuales el emulsificante opera en una sola fase homogénea en diferentes intervalos de temperatura. Al localizar las condiciones de reacción del reactor justo por debajo del punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) del diagrama agua-tensoactivo-iniciador-LSS, se logra que el número de agregación del sistema sea máximo, no presente variaciones considerables con la temperatura y que las energías interfaciales agua-monomero tiendan a cero favoreciendo la formación de una emulsión estable a durante el proceso de polimerización.

-La temperatura de operación del reactor, las composiciones adquiridas con los diagramas de fases tenosactivo+ agua+ terceros componentes, el gasto empleado para la adición de la mezcla de monómeros, el tipo de proceso (preemulsión y bulto) y concentración de la mezcla de emulsificantes dictaron las condiciones de operación para lograr la estabilidad de la dispersión polimérica.

-Las emulsiones de diámetro promedio menor y menor distribución de tamaños mantienen mayor estabilidad comparadas con la de mayor diámetro y mayor distribución en sus tamaños de partícula.

## Bibliografía

- 1 Adair, J. H. y E. Suvaci. "Morphological control of particles". *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 5, 2000, 160-167.
- 2 Adamson, A. W. y A. P. Gast. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6a. ed., John Wiley & Sons, EUA, 1997.
- 3 Ainscow, R. V. Nonyl phenoethylene oxide condensates as nonionic surface active agents, Lankro Chemicals Ltd., Manufacturing Chemist and Aerosol News, February, 1965.
- 4 Athey R. D. *Emulsion Polymer Technology*, Marcel Dekker, New York, 1991
- 5 Bermúdez-Salguero, C. y J. Gracia-Fadrique. "Analysis of Gibbs adsorption equation and thermodynamics relation between Gibbs standard energies of adsorption and micellization through a surface equation of state". *Journal of Colloid and Interface Science* 355, 2011, 518-519.
- 6 Billmeyer, J. R. y W. Fred. *Textbook of polymer science*, 3a. ed., Wiley-Interscience Inc. New York, 1984.
- 7 Bovey F. A. y F. H. Winslow. *Macromolecules. An introduction to Polymer Science*, Academic Press, United States of America, 1979.
- 8 Brandrup, J. y E. H. Immergut. *Polymer handbook*, Wiley-Interscience Publications, United States of America, 1998.
- 9 Kraus, S. S. y E. A. Johnson. "The issue of compatibility dispersants and associative thickeners". *Brush Strokes* 3, 1995.
- 10 Butt, H. J., K. Graf y M. Kappl. *Physics and chemistry of interfaces*, Wiley-VHC Verlag GmbH & Co., Alemania, 2003.
- 11 Callen, Herbert B. Termodinámica. Introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y de la termodinámica irreversible, trad. de Manuel Zamora Carranza, Editorial AC, Madrid, 1981.
- 12 Chattopadhyay, A. K. y K. L. Mittal. "Surfactants in solution". *Surfactant Science Series* 64, 1996.
- 13 Collado A., Luis A. "Emulsiones Aceite en Agua de Ceras Polietilénicas". Tesis, UNAM, Facultad de Química, 2014.

- 14 Mitchell A. Winnik, Ahmad Yekta. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2, 1997, 424-436.
- 15 Daniels, E. *et al.* "Overview of Emulsion Polymerization". *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.
- 16 Debye, P. "Molecular-weight determination by light scattering". *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* 51 (1), 18-32, 1947.
- 17 Dunn A. S. "Effects of the Choice on Emulsifier in Emulsion Polymerization". In: Piirma I, editor. *Emulsion Polymerization*. Ney York. Academic Press; 1982.
- 18 *Enciclopedia del plástico 2000*, t. I. Instituto Mexicano del Plástico Industrial. Centro Empresarial del plástico, México, 1999.
- 19 Esumi, K. "Interaction between surfactants and particles: Dispersion, Surface, Modification and Adsolubilization". *Journal of Colloid and Interfaces Science* 241, 1-17, 2001.
- 20 Evans, D. F. y Wennerstrom. *The Colloidal Domain. Where physics, chemistry, biology, and technology meet* VCH Pub. Inc. New York, E.U.A. 1994.
- 21 Fa-Ai Zhang *et al.* "The effect of initiator system on acrilate emulsion copolymerization with higher hydroxyl monomer content". *Polymers for advanced technologies* 17, 608-611, 2006.
- 22 García, F. Arturo. "Diagramas Seudo-ternarios: Hidrocarburo, agua, alcohol y tensoactivo". Tesis, UNAM, Facultad de Química, 2015.
- 23 Gilbert R. G. *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*, Academic Press, London, 1995.
- 24 Shay, Gregory D. "Alkali-Swellable and Alkali-Soluble Thickener Technology". *Polymers in Aqueous Media*, ed. J. Glass, American Chemical Society, Washington, DC, 457-494, 1989.
- 25 Guggenheim, E. A. *Thermodynamics*, 4a. ed., North Holland Publishing Company, Holanda, 1959.
- 26 Jacques, Alain. "Emulsions", *Handbook of Detergents. Part A: Properties*, ed. Guy Broze, CRC Press, EUA, 181-252, 1999.

- 27 Guyot, A. y J. Chudej. "Small particle size in emulsion polymerization using non-ionic stabilizers". *Polymer* 40, 5233-5237, 1999.
- 28 Holmberg, K., B. Jonsson, B. Kronberg, y B. Lindman. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons, Reino Unido, 2002.
- 29 Hunter, Robert J. *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford Science Publications, Oxford University Press Inc., 1993.
- 30 ICI Americans Inc., *The HLB SYSTEM. A Time-Saving Guide to Emulsifier Selection*, Wilmington, Delaware, 1976.
- 31 J. E. Glass, ed. *Hydrophilic Polymers: Performance with Enviromental Acceptance*, American Chemical Society, ACS Advances in Chemistry Series, vol. 248, 1996.
- 32 Jenkins *et al.* *Polymers Containing Macromonomers*. United States Patent Number 5,292,843. Mar. 8, 1994.
- 33 Zhao, Jin, Jianwen Zhang, Ming Xu y Jianfeng Chen. "Numerical study on particle size distribution in the process of preparing ultrafine particles by reactive precipitation". *Chemical Engineering Journal* 110 (1-3), 19-29, 2005.
- 34 Sjöblom, Johan, Ritva Lindberg y Stig E. Friberg. "Microemulsions-phase equilibria characterization, structures, applications and chemical reactions". *Advances in Colloid and Interface Science*, 65, 125-287, 1996.
- 35 Shinoda, Kozo y Haruhiko Arai. "The Correlation between Phase Inversion Temperature in Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier". *The Journal of Physical Chemistry* 68 (12), 3485-3490, 1964.
- 36 Shinoda, Kozo y Hironobu Kunieda. "Phase Propierties of Emulsions: PIT and HLB". *Encyclopedia of emulsion technology. Vol 1. Basic theory*, Paul Becher , New York, 337-369.
- 37 Shinoda, Kozo y Stig Friberg. *Emulsions and Solubilization*. A Wiley-Interscience Publication, EUA, 1986.
- 38 W.P. Seng, K. C. Tam et al. "Model Alkali-Soluble Associative (HASE) Polymers and Ionic Surfactant Interactions Examined by Isothermal Titration Calorimetry". *Langmuir* 2000, 16 (5), 2151-2156.

- 39 Lovell P. A. y Mohamed S. El-Aasser. *Emulsion polymerization and Emulsion Polymers*, Wiley & Sons, EUA, 1997.
- 40 Nagashima K., Strashko V y Macdonald P. "Diffusion of Model Hydrophobic Alkali-Swellable Emulsion Associative Thickeners". *Macromolecules* 2000, 33(25), 9329-9339.
- 41 Martínez Vitela, Mario A. "Cinética de adsorción del líquido iónico HmimCl". Tesis, UNAM, Facultad de Química, 2013.
- 42 Winnik, Mitchell A. y Ahmad Yekta. "Associative polymers in aqueous solution". *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2 (4), 424-436, 1997.
- 43 Mittal, K. L. *Colloid Dispersions and Micellar Behavior*, ACS Symposium Series, 9, 1974.
- 44 Morrison B. R., Brendan S. Casey, Igor Lacik, Gregory L. Leslie, David F. Sangster, Robert G. Gilbert y Donald Napper. "Free radical exit in emulsion polymerization. II. Model discrimination via experiment". *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry* 32 (4), 631-649, 1994.
- 45 Morrison, R. T. y R. N. Boyd. *Química Orgánica*, New York University, Fondo Educativo Interamericano, México, 1976.
- 46 Napper D. H. *Polymeric Stabilization of Colloid Dispersions*, Academic Press, New York, 1983.
- 47 Neumann, A. W., R. David e Y. Zuo, ed. *Applied surface thermodynamics*, 2a. ed., Surfactant Science Series, vol. 151, CRC Press, EUA, 2011.
- 48 *Nipcom 380 ZLS User Manual Particle Sizing Systems*, 2006.
- 49 Novelo-Torres, A. M. y J. Gracia-Fadrique. "Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs". *Revista de Educación Química* 16, 63-67, 2005.
- 50 Odian, G. *Principles of polymerization*, 4a. ed., Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, México, 2004.
- 51 Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Springer, EUA, 1985.
- 52 Piirma, Irja y Shih-R Chen, "Adsorption of ionic surfactants on latex particles". *Journal of Colloid and Interface Science* 74 (1), 90-102, 1980.

- 53 Gregory D. Shay. "Alkali-Swellable and Alkali-Soluble Thickeners: Technology, A Review". *Polymer in Aqueous Media*. 25, 1989, pp 457-494. *Advances in Chemistry*, Volume 223.
- 54 Prince M., Leon. *Microemulsions. Theory and Practice*, Academic Press, EUA, 1977.
- 55 English, Robert J. *et al.* "Associative polymers bearing n-alkyl hydrophobes: Rheological evidence for microgel-like behavior". *Journal of Rheology* 43 (5), 1999.
- 56 Rossen, J. M. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York, 1989.
- 57 Prausnitz, John M., Rüdiger N. Lichtenthaler y Edmundo Gomes de Azevedo. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3a. ed., Prentice Hall, EUA, 1999.
- 58 Schick, M. J., ed. *Nonionic Surfactants: Physical chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1995..
- 59 Shaw, Duncan J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths Publishers, London, 1966.
- 60 Sitaraman, K. *et al.* "Effect of Surfactant Concentration on Particle Nucleation in Emulsion Polymerization of n-Butyl Methacrylate". *Macromolecules* 36 (9), 3152-3159, 2003.
- 61 Sjöblom, J., P. Stenius e I. Danielsson. "Phase equilibria of Nonionic Surfactants and the Formation of Microemulsions", *Nonionic Surfactants: Physical chemistry*, M. J. Schick, ed., Marcel Dekker, New York, 1995.
- 62 Becher, P., ed. "Emulsion stability by ICI". *Encyclopedia of emulsion technology. Volume 3*. Marcel Dekker, New York, 1987.
- 63 Villegas Paneda, Cecilia X. "Tensión interfacial en la polimerización en emulsión". Tesis, UNAM, Facultad de Química, 2010.
- 64 Griffin, William C. "Classification of Surface-active Agents by 'HLB'". *Journal of Cosmetic Science* 1 (5), 311-326, 1949.
- 65 Harkins, William D. "A general Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization", *Journal of the American Chemical Society* 69 (6), 1428-1444, 1946.

- 66 R. Deepak Selvakumar, S. Dhinakaran. "Effective viscosity of nanofluids. A modified Krieger–Dougherty model based on particle size distribution (PSD) analysis". *Journal of Molecular Liquids* 225(2017) 20-27.
- 67 Abascal Gonzales, Dulce M. "Propiedades de superficie de caseinatos en medio acuoso". Tesis, UNAM, Facultad de Química, 2009.



## ANEXO

### Tamaño de partícula número de emulsión 1

Particle Sizing Systems, Inc.  
Santa Barbara, Calif., USA

orina

Data File: D:\OrinaT25C-90GR-3.3 21:1:52 8/2/2017

-Run time-	-Data Ch 1-	-Avg Intensity-	-Sensitivity-				
0Hr 20Min 16Sec	2172.6K	277.5kHz	150				
Gaussian Analysis	--- Solid Particle ---	NICOMP Analysis					
Mean Dia	Std Dev	Chi Sq	Base Adj	Peak 1	Peak 2	Peak 3	
VOL: 227.5 nm	186.3 nm	1341.56	0.09 %	20.4	72.1	399.2	Fit Error
	81.9 %			90.1 %	8.5 %	1.4 %	2.290
INT: 341.6 nm	279.8 nm	1341.56	0.09 %	21.3	75.2	392.7	Residual
	81.9 %			7.3 %	28.3 %	64.4 %	63.414
NUM: 43.9 nm	36.0 nm	1341.56	0.09 %	19.3	79.5	---	
	81.9 %			99.2 %	0.8 %	---	

Particle Sizing Systems, Inc.  
Santa Barbara, Calif., USA

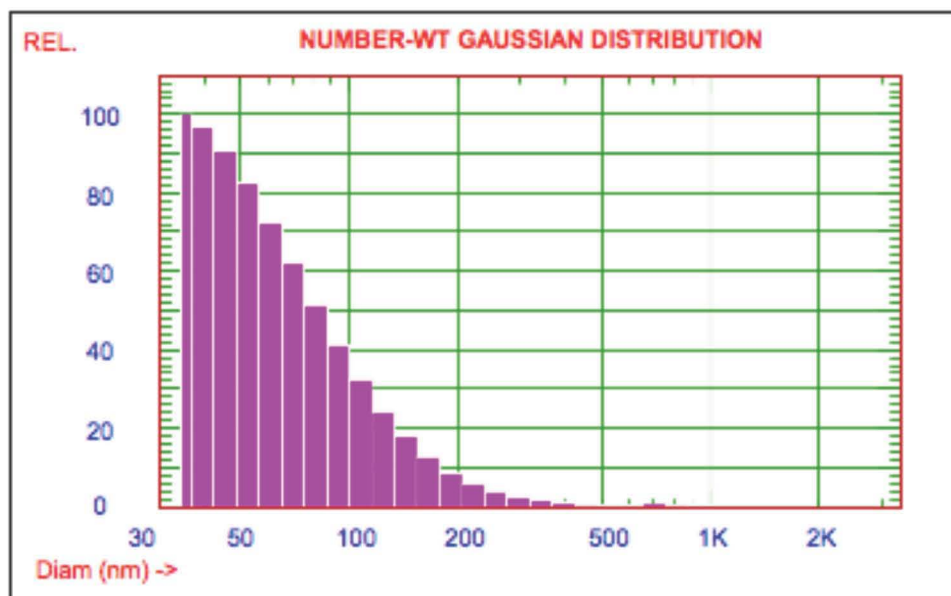
orina

Data File: D:\OrinaT25C-90GR-3.3 21:1:52 8/2/2017

**NUMBER-Weighted GAUSSIAN DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)**

**GAUSSIAN SUMMARY:**

Mean Diameter	= 43.9 nm	Variance (P.I.)	= 0.671
Std. Deviation	= 36.0 nm (81.9%)	Chi Squared	= 1341.558
Norm. Std. Dev.	= 0.819	Baseline Adj.	= 0.095 %
(Coeff. of Var'n)		Z-Avg. Diff. Coeff.	= 1.44E-008 cm <sup>2</sup> /s



OrinaT25C-90GR-3.3

**Cumulative Result:**

25 % of distribution <	49.0 nm
50 % of distribution <	63.4 nm
75 % of distribution <	90.7 nm
90 % of distribution <	132.9 nm
99 % of distribution <	277.3 nm
80 % of distribution <	100.2 nm

Run Time	= 0 Hr 20 Min 16 Sec	Wavelength	= 632.8 nm
Count Rate	= 277 KHz	Temperature	= 25 deg C
Channel #1	= 2172.6 K	Viscosity	= 0.890 cp
Channel Width	= 40.0 uSec	Index of Ref.	= 1.332

Particle Sizing Systems, Inc.  
Santa Barbara, Calif., USA

orina

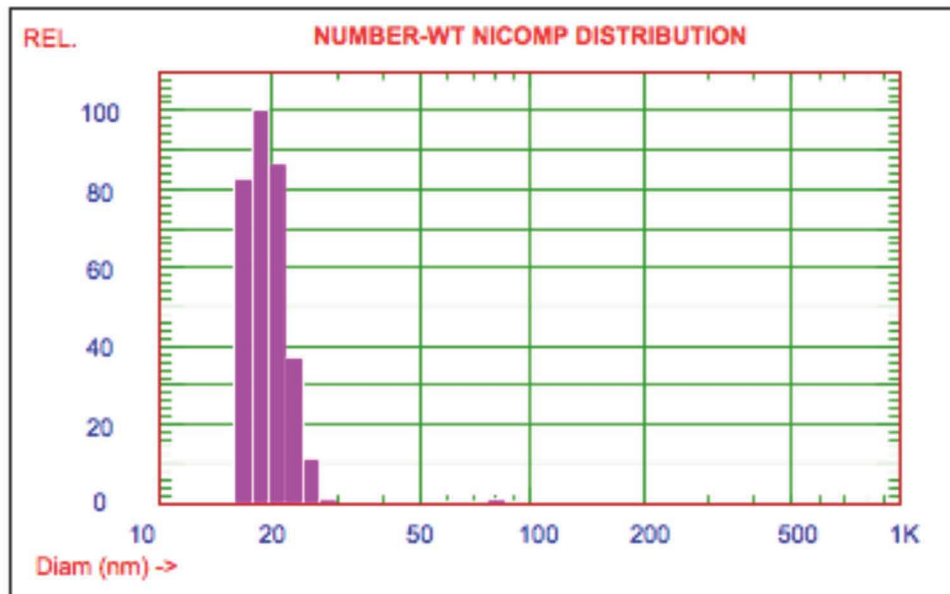
Data File: D:\OrinaT25C-90GR-3.3 21:1:52 8/2/2017

**NUMBER-Weighted NICOMP DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)**

**NICOMP SUMMARY:**

Peak #1: Mean Diam. = 19.3 nm, S.Dev. = 2.5 nm (13.1%) Num = 99.2 %

Peak #2: Mean Diam. = 79.5 nm, S.Dev. = 4.0 nm (5.0%) Num = 0.8 %



OrinaT25C-90GR-3.3

Mean Diameter = 19.9 nm Fit Error = 2.290 Residual = 63.414

**NICOMP SCALE PARAMETERS:**

Min. Diam. = 10 nm Plot Size = 45  
Smoothing = 3 Plot Range = 100

**GAUSSIAN SUMMARY:**

Mean Diameter	= 43.9 nm	Variance (P.I.)	= 0.671
Std. Deviation	= 36.0 nm (81.9%)	Chi Squared	= 1341.558
Norm. Std. Dev.	= 0.819	Baseline Adj.	= 0.095 %
(Coeff. of Var'n)		Z-Avg. Diff. Coeff.	= 1.44E-008 cm <sup>2</sup> /s
Run Time	= 0 Hr 20 Min 16 Sec	Wavelength	= 632.8 nm
Count Rate	= 277 KHz	Temperature	= 25 deg C
Channel #1	= 2172.6 K	Viscosity	= 0.890 cp
Channel Width	= 40.0 uSec	Index of Ref.	= 1.332

## Tamaño de partícula número de emulsión 2

Particle Sizing Systems, Inc.  
Santa Barbara, Calif., USA

M2PB

Data File: D:\M2PB.5 11:1:27 8/3/2017

-Run time-	-Data Ch 1-	-Avg Intensity-	-Sensitivity-				
0Hr 20Min 20Sec	70648.9K	323.2kHz	150				
Gaussian Analysis --- Solid Particle --- NICOMP Analysis							
Mean Dia	Std Dev	Chi Sq	Base Adj	Peak 1	Peak 2	Peak 3	
VOL: 67745.7 nm	31163.0 nm	176.79	0.03 %				Fit Error
	46.0 %			669.5	---	---	371.536
INT: 54815.7 nm	25215.2 nm	176.79	0.03 %				Residual
	46.0 %			901.6	---	---	126.716
NUM: 35888.9 nm	16508.9 nm	176.79	0.03 %				
	46.0 %			888.6	---	---	
				100.0 %	---	---	

Particle Sizing Systems, Inc.  
Santa Barbara, Calif., USA

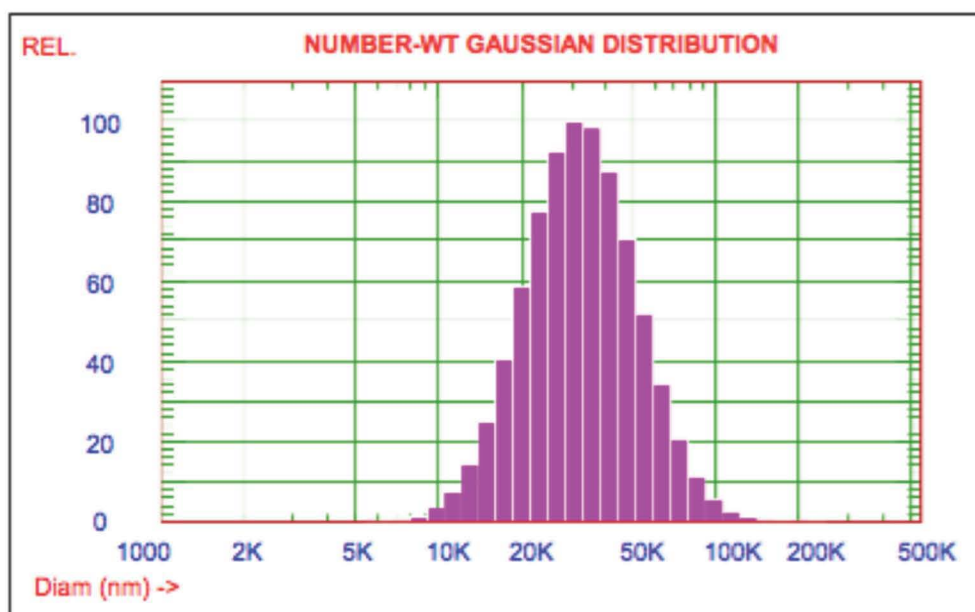
M2PB

Data File: D:\M2PB.5 11:1:27 8/3/2017

**NUMBER-Weighted GAUSSIAN DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)**

**GAUSSIAN SUMMARY:**

Mean Diameter	= 35888.9 nm	Variance (P.I.)	= 0.212
Std. Deviation	= 16508.9 nm (46.0%)	Chi Squared	= 176.791
Norm. Std. Dev.	= 0.460	Baseline Adj.	= 0.029 %
(Coeff. of Var'n)		Z-Avg. Diff. Coeff.	= 8.95E-011 cm2/s



M2PB.5

**Cumulative Result:**

25 % of distribution < 23665.5 nm  
50 % of distribution < 32271.5 nm  
75 % of distribution < 44009.5 nm  
90 % of distribution < 58185.4 nm  
99 % of distribution < 94087.3 nm  
80 % of distribution < 47526.1 nm

Run Time	= 0 Hr 20 Min 20 Sec	Wavelength	= 632.8 nm
Count Rate	= 323 KHz	Temperature	= 25 deg C
Channel #1	= 70648.9 K	Viscosity	= 0.890 cp
Channel Width	= 1000.0 uSec	Index of Ref.	= 1.332

Particle Sizing Systems, Inc.  
Santa Barbara, Calif., USA

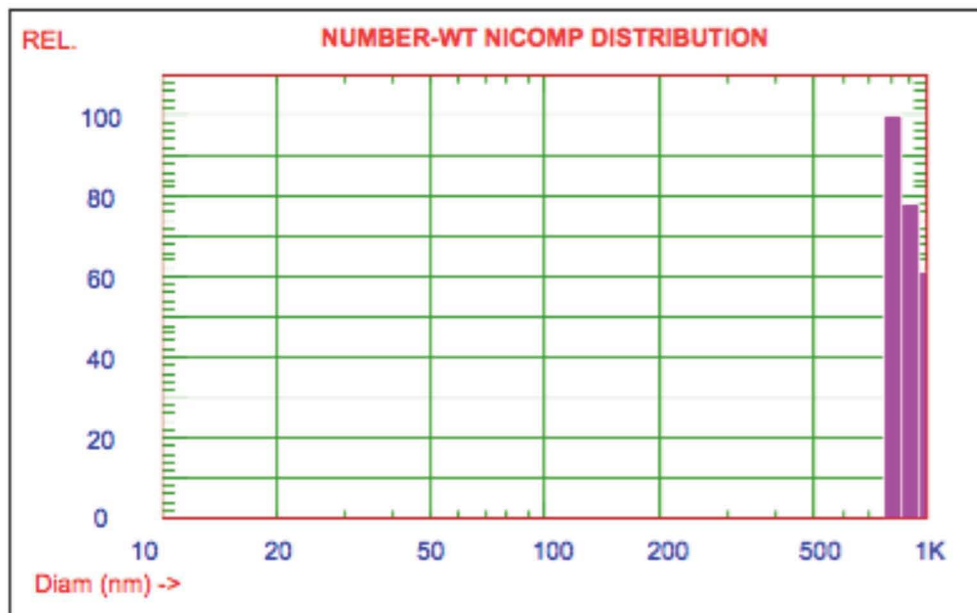
M2PB

Data File: D:\M2PB.5 11:1:27 8/3/2017

**NUMBER-Weighted NICOMP DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)**

**NICOMP SUMMARY:**

Peak #1: Mean Diam. = 888.6 nm, S.Dev. = 60.0 nm (6.7%) Num = 100.0 %



M2PB.5

Mean Diameter = 888.6 nm Fit Error = 371.536 Residual = 126.716

**NICOMP SCALE PARAMETERS:**

Min. Diam. = 10 nm Plot Size = 45

Smoothing = 3 Plot Range = 100

**GAUSSIAN SUMMARY:**

Mean Diameter = 35888.9 nm

Std. Deviation = 16508.9 nm (46.0%)

Norm. Std. Dev. = 0.460

(Coeff. of Var'n)

Run Time = 0 Hr 20 Min 20 Sec

Count Rate = 323 KHz

Channel #1 = 70648.9 K

Channel Width = 1000.0 uSec

Variance (P.I.) = 0.212

Chi Squared = 176.791

Baseline Adj. = 0.029 %

Z-Avg. Diff. Coeff. = 8.95E-011 cm<sup>2</sup>/s

Wavelength = 632.8 nm

Temperature = 25 deg C

Viscosity = 0.890 cp

Index of Ref. = 1.332

## Tamaño de partícula número de emulsión 3

Particle Sizing Systems, Inc.  
Santa Barbara, Calif., USA

M4PB

Data File: D:\M2bisPB.11 19:30:24 8/3/2017

-Run time-	-Data Ch 1-	-Avg Intensity-	-Sensitivity-								
2Hr 1Min 0Sec	3.9K	0.8kHz	150								
Gaussian Analysis --- Vesicle --- NICOMP Analysis				Mean Dia	Std Dev	Chi Sq	Base Adj	Peak 1	Peak 2	Peak 3	
√OL:	153933.5 nm	282929.8 nm	100.06	0.00 %				10.1	---	---	Fit Error
		183.8 %						100.0 %	---	---	331.123
INT:	46482.7 nm	85435.2 nm	100.06	0.00 %				10.1	---	---	Residual
		183.8 %						100.0 %	---	---	127.020
NUM:	8095.6 nm	14879.8 nm	100.06	0.00 %				10.1	---	---	
		183.8 %						100.0 %	---	---	

Particle Sizing Systems, Inc.  
Santa Barbara, Calif., USA

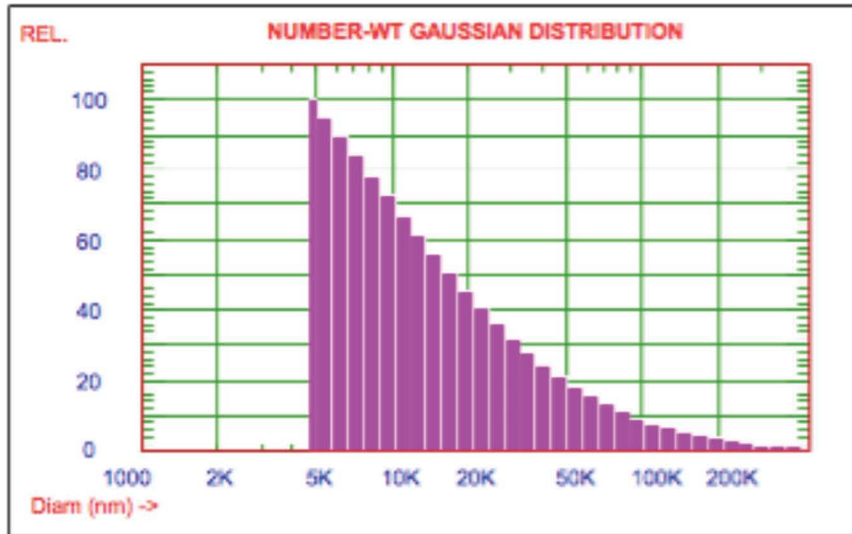
M4PB

Data File: D:\M2bisPB.11 19:30:24 8/3/2017

**NUMBER-Weighted GAUSSIAN DISTRIBUTION Analysis (Vesicle)**

**GAUSSIAN SUMMARY:**

Mean Diameter	= 8095.6 nm	Variance (P.I.)	= 3.378
Std. Deviation	= 14879.8 nm (183.8%)	Chi Squared	= 100.062
Norm. Std. Dev.	= 1.838	Baseline Adj.	= 0.000 %
(Coeff. of Var'n)		Z-Avg. Diff. Coeff.	= 1.06E-010 cm <sup>2</sup> /s



M2bisPB.11

**Cumulative Result:**

25 % of distribution < 7879.7 nm  
50 % of distribution < 12695.6 nm  
75 % of distribution < 25424.7 nm  
90 % of distribution < 54552.5 nm  
99 % of distribution < 219233.6 nm  
80 % of distribution < 31042.5 nm

Run Time	= 2 Hr 1 Min 0 Sec	Wavelength	= 632.8 nm
Count Rate	= 0 KHz	Temperature	= 25 deg C
Channel #1	= 3.9 K	Viscosity	= 0.890 cp
Channel Width	= 900.0 uSec	Index of Ref.	= 1.332



Particle Sizing Systems, Inc.  
Santa Barbara, Calif., USA

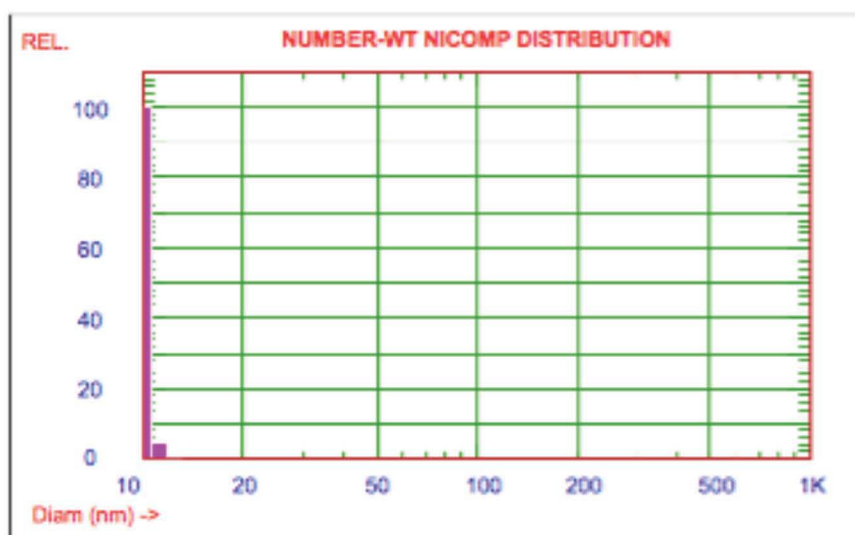
M4PB

Data File: D:\M2bisPB.11 19:30:24 8/3/2017

**NUMBER-Weighted NICOMP DISTRIBUTION Analysis (Vesicle)**

**NICOMP SUMMARY:**

Peak #1: Mean Diam. = 10.1 nm, S.Dev. = 1.1 nm (10.9%) Num = 100.0 %



M2bisPB.11

Mean Diameter = 10.0 nm Fit Error = 331.123 Residual = 127.020

**NICOMP SCALE PARAMETERS:**

Min. Diam. = 10 nm Plot Size = 45  
Smoothing = 3 Plot Range = 100

**GAUSSIAN SUMMARY:**

Mean Diameter	= 8095.6 nm	Variance (P.I.)	= 3.378
Std. Deviation	= 14879.8 nm (183.8%)	Chi Squared	= 100.062
Norm. Std. Dev.	= 1.838	Baseline Adj.	= 0.000 %
(Coeff. of Var'n)		Z-Avg. Diff. Coeff.	= 1.06E-010 cm <sup>2</sup> /s
Run Time	= 2 Hr 1 Min 0 Sec	Wavelength	= 632.8 nm
Count Rate	= 0 KHz	Temperature	= 25 deg C
Channel #1	= 3.9 K	Viscosity	= 0.890 cp
Channel Width	= 900.0 uSec	Index of Ref.	= 1.332

## Tamaño de partícula número de emulsión 4

Particle Sizing Systems, Inc.  
Santa Barbara, Calif., USA

M4PB

Data File: D:\M4bisPB.17 15:9:23 8/8/2017

-Run time-		-Data Ch 1-	-Avg Intensity-	-Sensitivity-				
3Hr	3Min 22Sec	40632.4K	58.4kHz	150				
Gaussian Analysis		--- Solid Particle ---	NICOMP Analysis					
Mean Dia	Std Dev	Chi Sq	Base Adj	Peak 1	Peak 2	Peak 3		
VOL: 159316.3 nm	338387.8 nm	1162.81	0.01 %	671.5	---	---	Fit Error	
	212.4 %			100.0 %	---	---	142.864	
INT: 46050.6 nm	97811.6 nm	1162.81	0.01 %	900.5	---	---	Residual	
	212.4 %			100.0 %	---	---	127.363	
NUM: 7780.3 nm	16525.4 nm	1162.81	0.01 %	887.6	---	---		
	212.4 %			100.0 %	---	---		

Particle Sizing Systems, Inc.  
Santa Barbara, Calif., USA

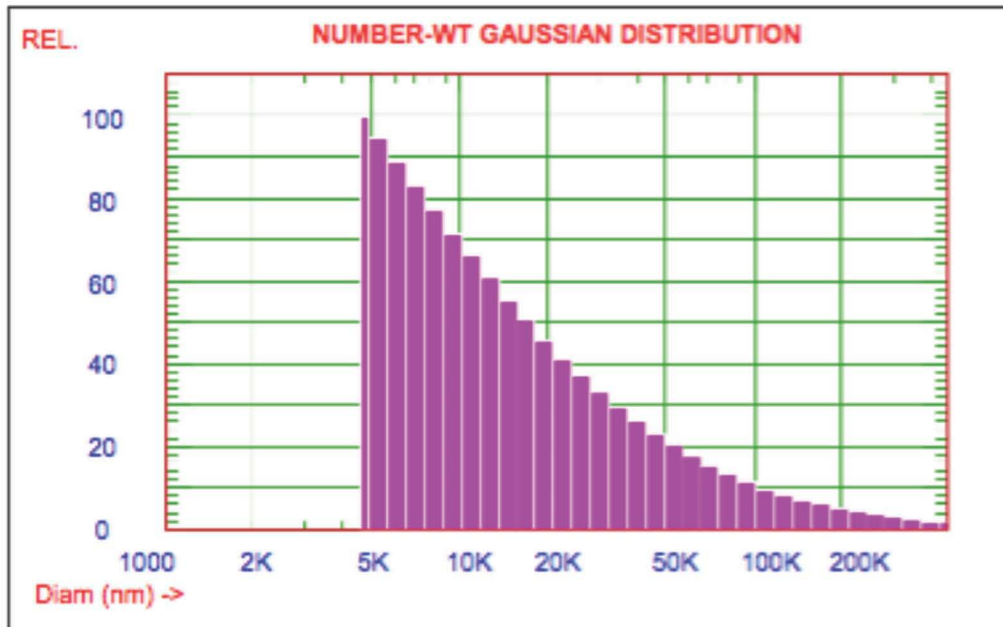
M4PB

Data File: D:\M4bisPB.17 15:9:23 8/8/2017

**NUMBER-Weighted GAUSSIAN DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)**

**GAUSSIAN SUMMARY:**

Mean Diameter	= 7780.3 nm	Variance (P.I.)	= 4.511
Std. Deviation	= 16525.4 nm (212.4%)	Chi Squared	= 1162.806
Norm. Std. Dev.	= 2.124	Baseline Adj.	= 0.008 %
(Coeff. of Var'n)		Z-Avg. Diff. Coeff.	= 1.07E-010 cm <sup>2</sup> /s



M4bisPB.17

**Cumulative Result:**

25 % of distribution < 7939.5 nm  
50 % of distribution < 13171.1 nm  
75 % of distribution < 27813.0 nm  
90 % of distribution < 63473.3 nm  
99 % of distribution < 261093.5 nm  
80 % of distribution < 34519.7 nm

Run Time	= 3 Hr 3 Min 22 Sec	Wavelength	= 632.8 nm
Count Rate	= 58 KHz	Temperature	= 25 deg C
Channel #1	= 40632.4 K	Viscosity	= 0.890 cp
Channel Width	= 1000.0 uSec	Index of Ref.	= 1.332

Particle Sizing Systems, Inc.  
Santa Barbara, Calif., USA

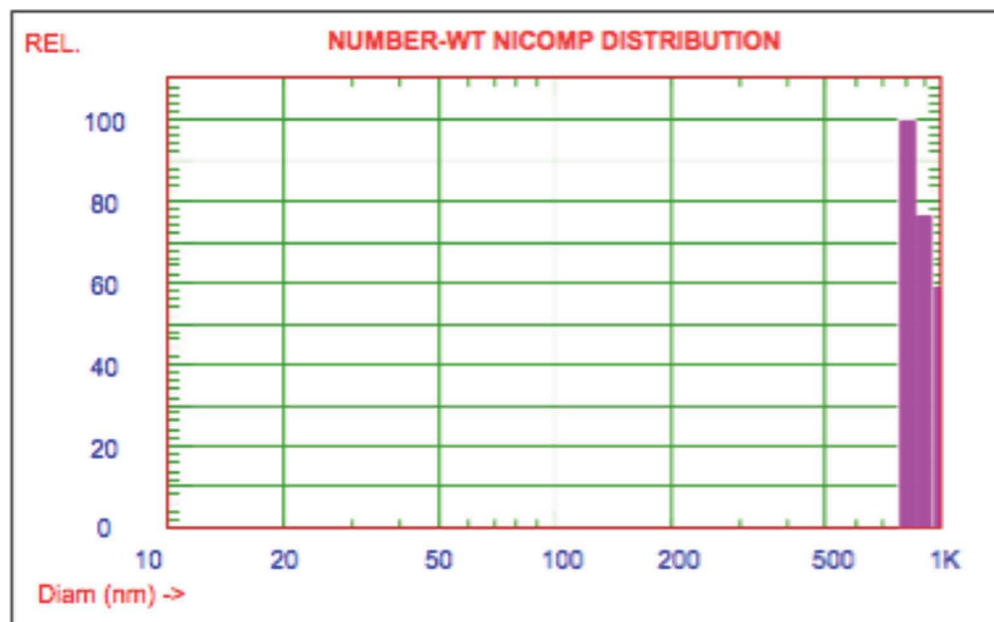
M4PB

Data File: D:\M4bisPB.17 15:9:23 8/8/2017

**NUMBER-Weighted NICOMP DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)**

**NICOMP SUMMARY:**

Peak #1: Mean Diam. = 887.6 nm, S.Dev. = 60.3 nm (6.8%) Num = 100.0 %



M4bisPB.17

Mean Diameter = 887.6 nm Fit Error = 142.864 Residual = 127.363

**NICOMP SCALE PARAMETERS:**

Min. Diam. = 10 nm Plot Size = 45  
Smoothing = 3 Plot Range = 100

**GAUSSIAN SUMMARY:**

Mean Diameter	= 7780.3 nm	Variance (P.I.)	= 4.511
Std. Deviation	= 16525.4 nm (212.4%)	Chi Squared	= 1162.806
Norm. Std. Dev.	= 2.124	Baseline Adj.	= 0.008 %
(Coeff. of Var'n)		Z-Avg. Diff. Coeff.	= 1.07E-010 cm <sup>2</sup> /s
Run Time	= 3 Hr 3 Min 22 Sec	Wavelength	= 632.8 nm
Count Rate	= 58 KHz	Temperature	= 25 deg C
Channel #1	= 40632.4 K	Viscosity	= 0.890 cp
Channel Width	= 1000.0 uSec	Index of Ref.	= 1.332