

00579  
31



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**AMULSIFICANTES REACTIVOS DEL ANHIDRIDO  
MALEICO EN LA POLIMERIZACION EN EMULSION  
DE ESTIRENO**

**T E S I S**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA**

**(PROCESOS)**

P R E S E N T A :

**I.Q. RAFAEL GARCIA GONZALEZ**



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D.F.

2002



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.

---

A mi esposa Maribel, porque esto ante todo es un comienzo para ambos, con la certeza de que todo es mejor si te tengo a mi lado.

A mi familia, porque considero que todo lo que soy se lo debo a ustedes. Gracias

---

---

Este trabajo se realizó bajo la dirección del Profesor Francisco López - Serrano Ramos, en el laboratorio de investigación analítica y el laboratorio de síntesis de polímeros del CID (Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico. GIRSA).

---

---

## AGRADECIMIENTOS

A mi asesor Dr. Francisco López – Serrano Ramos por el interés y paciencia que ha tenido durante la realización de este trabajo de investigación, además de concederme su tiempo y su valiosa ayuda.

A los miembros del jurado: Dr. Jesús Gracia Fadrique, Dr. Enrique Saldívar Guerra, Dr. Modesto Javier Cruz Gómez, Dr. Humberto Vázquez Torres y Dr. Eduardo Vivaldo Lima, por sus comentarios y sugerencias a este trabajo, además de toda la comprensión que me brindaron.

Al Dr. Leonardo Rios, por todo el apoyo que me ha brindado no sólo para la realización de este trabajo en el CID, sino en el proyecto de vida que emprendo.

A Sergio y Georgina por toda su ayuda.

---

---

## INDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 1: POLIMERIZACION EN EMULSION</b>	
1.1 INTRODUCCIÓN	4
1.2 COMPONENTES DE UNA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	4
1.3 MECANISMOS DE FORMACIÓN Y CRECIMIENTO DE LAS PARTÍCULAS	6
1.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSION.	9
1.5 DESCRIPCIÓN MECANÍSTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	10
1.5.1 Nucleación de las partículas	11
1.5.2 Crecimiento de las partículas al finalizar la nucleación	12
1.5.3 Crecimiento de las partículas al desaparecer las gotas de monómero	14
1.6 LA CINETICA DE UNA POLIMERIZACIÓN EN EMULSION	15
1.6.1 Compartimentalización	16
1.6.2 Entrada	16
1.6.3 Salida	16
1.7 BIBLIOGRAFIA	18
<b>CAPITULO 2: GENERALIDADES SOBRE EMULSIFICANTES</b>	
2.1 CARACTERISTICAS	19
2.2 FORMACIÓN DE MICELAS	20
2.2.1 CMC (concentración micelar crítica)	21
2.3 SOLUBILIZACION	22
2.4 REDUCCIÓN EN LA TENSION SUPERFICIAL E INTERFACIAL	23
2.5 EMULSIFICACIÓN	25
2.5.1 Estabilidad de las emulsiones	25
2.6 LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA	26
2.6.1 Estabilidad Electrostática	27
2.6.2 Estabilidad Estérica	29
2.7 BIBLIOGRAFÍA	30
<b>CAPITULO 3: EMULSIFICANTES Y POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN</b>	
3.1 INTRODUCCIÓN	31
3.2 IMPORTANCIA DEL USO DE EMULSIFICANTES	31
3.2.1 Período de nucleación	31
3.2.2 Estabilización de las partículas poliméricas	32
3.3 PROBLEMÁTICA DEL USO DE EMULSIFICANTES	33
3.4 EMULSIFICANTES REACTIVOS	34
3.4.1 Emulsificantes polimerizables.	34
3.4.2 Características óptimas de los Emulsificantes polimerizables	36
3.5 PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO	38
3.5.1 Objetivos.	38
3.5.2 Potencial del Anhídrido Maléico como emulsificante polimerizable	38
3.5.3 Estructura del trabajo	40
3.6 BIBLIOGRAFÍA	41

---

---

<b>CAPITULO 4 SÍNTESIS DE EMULSIFICANTES POLIMERIZABLES</b>		
4.1	PROPUESTA DE SÍNTESIS	42
4.2	SÍNTESIS DE EMULSIFICANTES POLIMERIZABLES	44
4.2.1	Síntesis de los monoalquil maleatos	44
4.2.2	Obtención de la sal cuaternaria de amonio. (salA)	44
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS EMULSIFICANTES POLIMERIZABLES OBTENIDOS	45
4.3.1	Caracterización estructural.	45
4.3.2	Determinación de la CMC.	47
4.5	BIBLIOGRAFÍA	52
<b>CAPITULO 5 SÍNTESIS Y RESULTADOS DE EMULSIONES DE POLIESTIRENO</b>		
5.1	PROPUESTA DE EVALUACIÓN	53
5.2	SÍNTESIS DE LAS EMULSIONES	54
5.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS LÁTEX OBTENIDOS	55
5.3.1	Cálculo de la conversión de Estireno	55
5.3.2	Determinación del tamaño de partícula	61
5.3.3	Determinación de la tensión superficial	70
5.3.4	Estabilidad mecánica	73
5.4	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS OBTENIDOS	74
5.4.1	Separación del polímero.	74
5.4.2	Resultados de Peso molecular y Tg.	74
5.4.3	Estructura de los polímeros obtenidos.	77
5.5	REACTIVIDAD	79
5.6	BIBLIOGRAFÍA	81
<b>CAPITULO 7: CONCLUSIONES Y PROYECCIONES</b>		
7.1	CONCLUSIONES	83
7.2	PROYECCIONES	84
ANEXO I:	CARACTERIZACIÓN DE LOS EMULSIFICANTES OBTENIDOS	85
ANEXO II:	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS OBTENIDOS	93
ANEXO III:	CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS CON VAM	113
ANEXO IV:	DATOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL DE LOS EMULSIFICANTES	119

---

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **INTRODUCCION**

La polimerización en emulsión ocupa un lugar importante en el dominio de la producción de materiales, ya que permite la obtención de dispersiones coloidales de partículas de polímero denominadas látex (Rodríguez, 1989). El mecanismo de polimerización conduce a la formación de cadenas poliméricas de alto peso molecular y elevado porcentaje de sólidos (puede llegar al 50%, y aún al 60%). Este tipo de procedimiento ha sido utilizado industrialmente para la obtención de polímeros a gran escala, elastómeros sintéticos, ligantes para pinturas, adhesivos, etc. La polimerización en emulsión es, en principio, un método para la producción de látex y polímeros con morfología, composición, secuencias de distribución, distribución de grupos superficiales, distribución de pesos moleculares, distribución de tamaño de partícula, concentración de partículas y propiedades de formación de película deseadas y controladas (Gilbert). Gracias a los importantes progresos logrados actualmente en el conocimiento de los mecanismos de polimerización en medio heterogéneo, así como en la caracterización de propiedades coloidales, es posible adaptar cada vez mejor las características del látex a la aplicación prevista.

Desde este punto de vista, en los últimos años se ha mostrado gran interés en el desarrollo y caracterización de emulsificantes que tengan la capacidad de polimerizar en sistemas en emulsión o suspensión, ya que mediante el uso de estos emulsificantes, que en principio quedarían anclados mediante una unión química a la partícula de látex, muchos de los problemas encontrados en la utilización de emulsificantes convencionales pueden evitarse o minimizarse. En el presente trabajo se pretende realizar la síntesis y aplicación de algunos emulsificantes reactivos derivados del anhídrido maléico en la polimerización de estireno en emulsión, de tal forma que posteriormente se pueda aprovechar el conocimiento generado para el diseño de emulsiones con algunas ventajas adicionales a las que presentan las emulsiones obtenidas con emulsificantes convencionales.

El trabajo de tesis incluye, en el capítulo 1, una revisión general de los conceptos teóricos de la polimerización en emulsión, los componentes de ésta, los mecanismos para la formación y crecimiento de las partículas y, finalmente sus ventajas y desventajas.

En el capítulo 2 se describen los aspectos más generales e importantes considerados en la utilización de emulsificantes. Entre otros, se realiza la descripción de la función de los emulsificantes en la formación de micelas y la reducción de la tensión superficial, el fenómeno de solubilización y, finalmente, los mecanismos de estabilización por medio del uso de emulsificantes.

El capítulo 3 reúne la discusión sobre la importancia de los emulsificantes en la polimerización en emulsión, las ventajas y desventajas de su uso, la introducción al respecto del uso de emulsificantes reactivos en polimerización en emulsión y, finalmente, el planteamiento del trabajo experimental realizado.

El capítulo 4 describe el desarrollo experimental que se llevó a cabo durante la síntesis y caracterización de los emulsificantes reactivos utilizados en este trabajo, el procedimiento, el equipo, las sustancias usadas en esta etapa, y los resultados de la caracterización de los emulsificantes reactivos obtenidos.

El capítulo 5 contiene solamente la descripción del desarrollo experimental y los resultados obtenidos de la aplicación de los emulsificantes reactivos sintetizados en la polimerización en emulsión de estireno, además de los resultados de la caracterización de las emulsiones y los polímeros sintetizados.

En el capítulo 6 se realiza una discusión global de los resultados obtenidos y, por último, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones generadas en el trabajo, además de mencionarse las proyecciones que podrían establecerse.

**OBJETIVOS.**

- **Realizar la síntesis de algunos productos derivados del anhídrido maléico (maleatos) que pueden tener actividad superficial.**
- **Realizar la caracterización de los emulsificantes sintetizados.**
- **Evaluar el efecto de los compuestos sintetizados en la polimerización en emulsión de estireno.**

## CAPITULO 1

### POLIMERIZACION EN EMULSION

#### 1.1 INTRODUCCIÓN

La formulación más simple utilizada en una polimerización en emulsión (a nivel laboratorio o en la industria) incluye agua, tenso activo, monómero y un iniciador soluble en agua. En un principio por acción de la agitación el sistema forma una emulsión, en donde al elevarse la temperatura, el iniciador, por descomposición térmica, genera radicales libres provocando que el proceso de polimerización por radicales libres comience.

Es resultado final de este proceso de polimerización es un látex, compuesto de partículas de polímero dispersadas en un medio continuo (agua), cada partícula contiene muchas cadenas poliméricas. Las partículas de látex típicamente, tienen un tamaño de 200 nm y se encuentran estabilizadas por el tenso activo.

#### 1.2 COMPONENTES DE UNA POLIMERIZACION EN EMULSIÓN

Un sistema básico de polimerización en emulsión se compone de: Agua, monómero (s), tenso activo e iniciador soluble en agua.

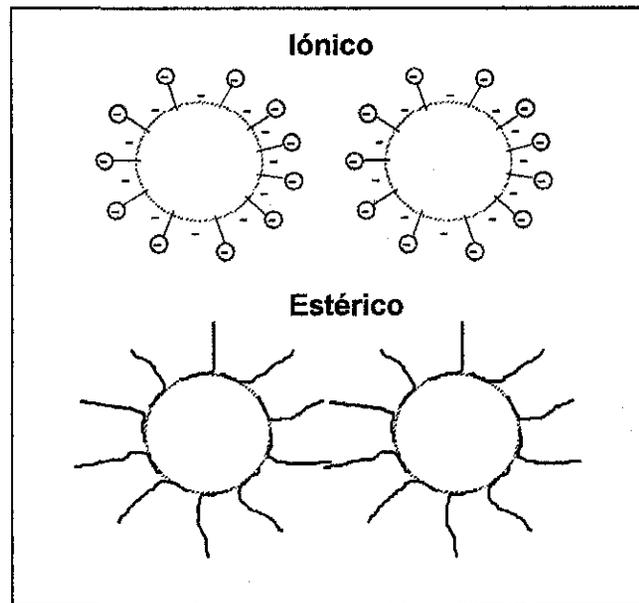
*El agua* casi siempre es el medio dispersante y su calidad es de gran importancia, ya que la presencia de iones en concentraciones elevadas puede interferir con el proceso de iniciación o disminuir la eficiencia del emulsificante.

*El monómero (s)*, son los compuestos que reaccionan en un sistema de polimerización en emulsión, su solubilidad en el agua debe ser limitada y también deben tener la capacidad de solubilizar a su polímero o al menos hincharlo. Los monómeros comúnmente utilizados son del tipo vinílico.

*El tenso activo*, cuya función principal es impartir estabilidad coloidal a las partículas de látex, que son el sitio de la polimerización. La energía libre superficial del sistema disminuye a medida que se incrementa la concentración de tenso activo, teniendo como límite su concentración micelar crítica.

Muchas de las propiedades de estas moléculas provienen de la tendencia de la porción hidrofóbica a ser expulsada de la fase acuosa, mientras que, al mismo tiempo, la porción polar es retenida en ella, reduciéndose con esto la energía libre y favoreciendo que las moléculas se adsorban en la interfase agua - aire.

Existen tres tipos básicos de agentes tenso activos : (1) **Estabilizadores electrostáticos**, como pueden ser los jabones anionicos o cationicos, los cuales estabilizan al sistema mediante repulsiones electrostáticas, originadas por las cargas superficiales de las partículas y su correspondiente doble capa eléctrica, (2) **Estabilizadores estéricos**, los cuales estabilizan al sistema mediante repulsiones causadas por el resultado entrópico de tratar de colocar dos moléculas de tenso activo en el mismo espacio, y (3) **Estabilizadores electroestéricos**, que manifiestan características de ambos tipos. (Figura 1.1)



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.1.- Representación esquemática de la acción de los agentes estabilizantes.

La capacidad del agente emulsificante para proporcionar estabilidad a las emulsiones está determinada por la estructura de las moléculas tensoactivas, su concentración y por la energía de interacción con los medios polar y no polar. En el entendido de que las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, una emulsión tiende a perder estabilidad tarde o temprano, lo que provoca separación de fases.

**Los iniciadores** utilizados en la polimerización en emulsión son solubles en agua, como los persulfatos de amonio o de potasio. Cuando se trabaja a temperaturas bajas es común utilizar *sistemas redox para lograr la generación de radicales*.

**Otros componentes**, como pueden ser los electrolitos empleados para controlar el pH de la emulsión; los *secuestrantes*, usados para enmascarar la presencia de iones indeseables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , etc.); y los *agentes de transferencia* (mercaptanos, alcoholes, disolventes, etc.), que se utilizan ampliamente cuando se desea disminuir el peso molecular.

1.3 MECANISMOS DE FORMACIÓN Y CRECIMIENTO DE LAS PARTICULAS

Los mecanismos que gobiernan la formación y el crecimiento de las partículas en la polimerización en emulsión juegan un papel muy importante para la determinación de las características coloidales (morfología interna y superficial de las partículas) del látex final.

En un sistema de polimerización en emulsión pueden llegar a coexistir como máximo tres fases : una fase acuosa (que contiene iniciador disuelto, tenso activo, micelas y una muy pequeña cantidad de monómero), gotas de monómero dispersas en la fase acuosa estabilizadas por tenso activo y partículas de látex (conteniendo polímero y monómero) también estabilizadas por tenso activo.(ver Figura 3).

Según estudios experimentales, en el curso de la polimerización pueden distinguirse tres períodos (Ugelstad 1976, Ewart 1948). Estos períodos se distinguen básicamente por cambios en la velocidad de reacción que tiene que ver con el número de partículas de látex existentes ( $N_c$ ) y con la presencia de una fase monomérica separada (gotas de monómero). Esto último no siempre se observa, ya que existen algunos fenómenos que impiden su presencia, como puede ser la disminución del número de gotas por efectos de aglomeración y/o una alta solubilidad del monómero en agua.

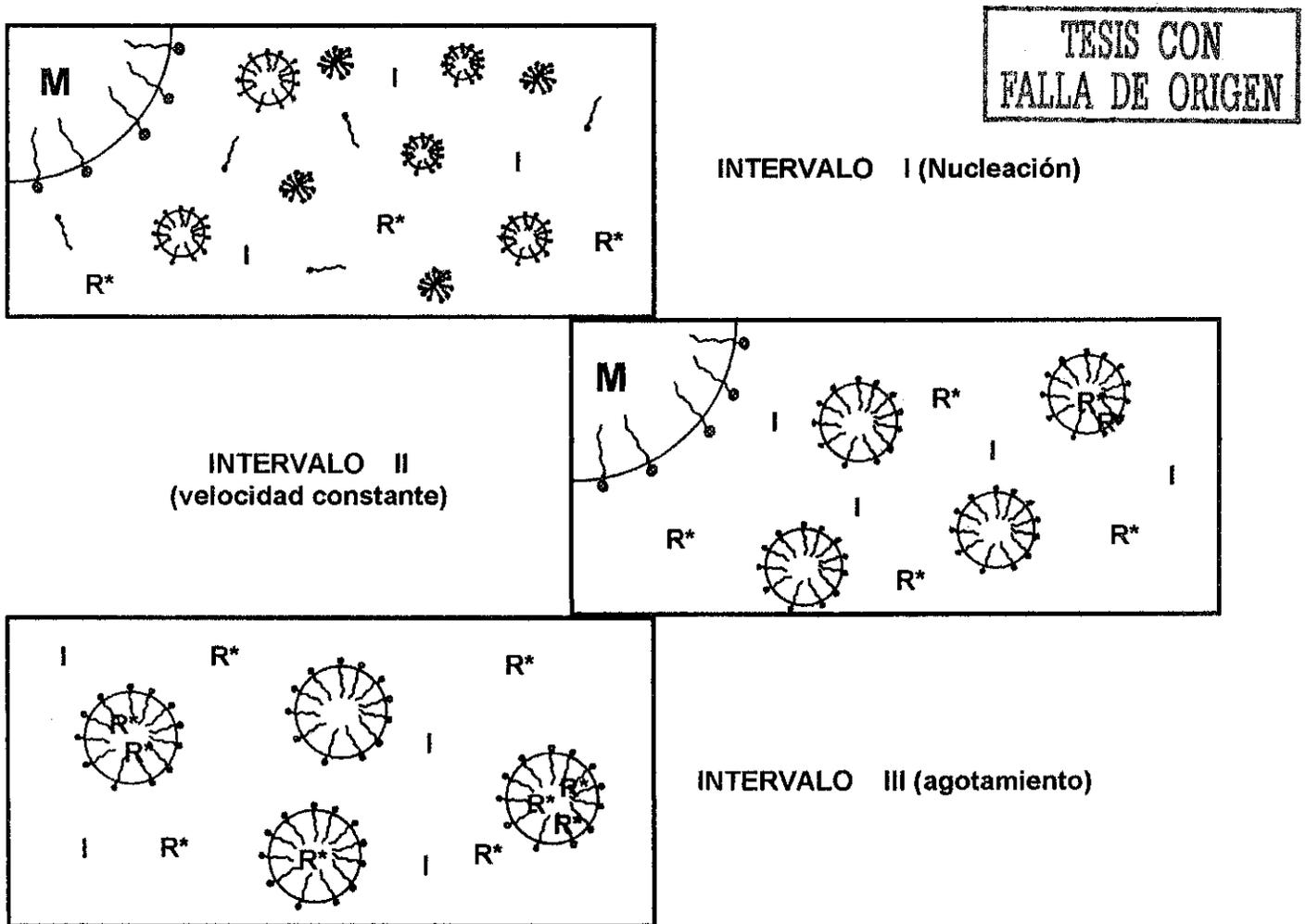


Figura 1.2.- Representación del mecanismo de polimerización en emulsión por lotes.

En la figura 1.3 se representa la variación de la velocidad de polimerización durante el curso de la reacción, en donde se distinguen los tres intervalos cuyas características son las siguientes:

**INTERVALO I.-** Inicia con la generación de radicales libres y procede hasta que el número de partículas ha alcanzado un valor constante. Existen gotas de monómero como una fase separada. La nucleación de partículas conduce a un aumento en la velocidad de polimerización, hasta que se alcanza un cierto número de partículas.

El número de partículas se estabiliza en un valor que sólo es una pequeña fracción de la concentración de las micelas inicialmente presentes. (alrededor del 0.1 %).(Gilbert)

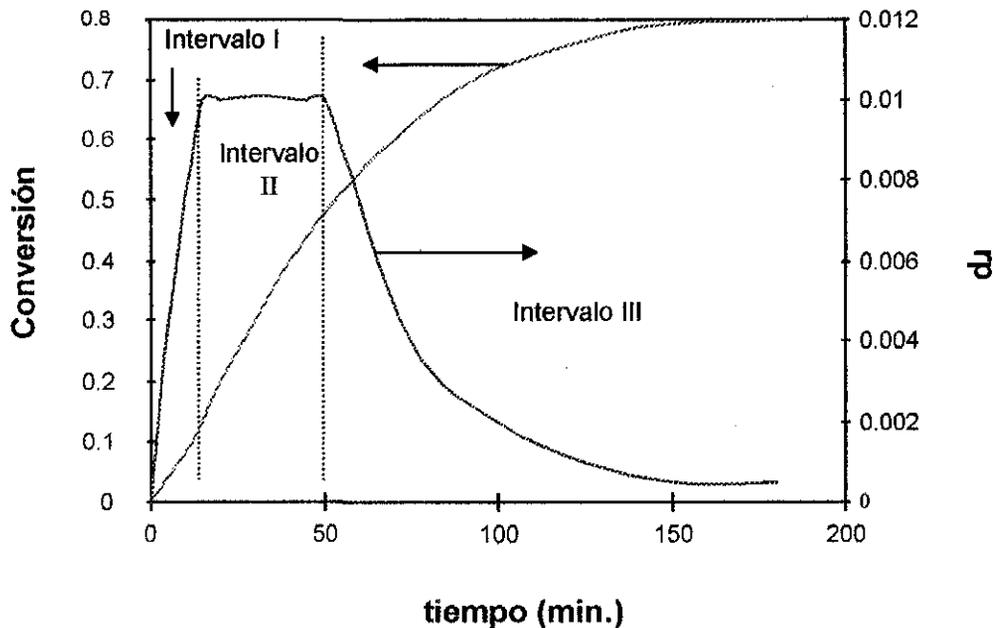


figura 1.3.- Variación de la rapidez de polimerización ( $r_p$ ) durante el curso de la reacción

A medida que las partículas crecen en tamaño y adsorben más tenso activo, las micelas inactivas se desestabilizan y desaparecen.

Hacia el final del intervalo I, casi todo el emulsificante del sistema ha sido adsorbido por las partículas de látex, este intervalo es generalmente el más corto, su duración abarca el intervalo del 2% al 15% de conversión, (Ugelstad, 1976). A medida que los monómeros son más solubles en agua, el intervalo I es más rápido, debido a que la nucleación homogénea aumenta.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**INTERVALO II.-** Este intervalo comienza cuando ha terminado la formación de partículas, y termina cuando el monómero, presente como una fase separada, desaparece. En este intervalo la concentración de monómero dentro de las partículas de látex se considera constante; lo cual implica que el monómero deberá migrar de las gotas de monómero hacia la fase acuosa y finalmente de la fase acuosa hacia el interior de las partículas de látex, de tal forma que las partículas de látex se recargan de monómero conforme la polimerización se lleva a cabo en su interior. Debido a que en este intervalo el número de partículas y la concentración de monómero en su interior son constantes, en este intervalo la velocidad de reacción permanece constante.

**INTERVALO III.-** El monómero desaparece como una fase separada en forma de gotas, se pasa al intervalo III. En este intervalo la concentración de monómero en la partícula disminuye, provocando una disminución en la rapidez de reacción. Por otro lado, el volumen de la partícula disminuye ligeramente debido a la diferencia en densidades entre el polímero y el monómero. El tratamiento original de esta teoría incluía solamente los intervalos I y II, aunque la definición actual de los intervalos fue descrita por Gardon (1968). Smith y Ewart (1976), a fines de los años 40's, trataron la descripción física de Harkins en una forma cuantitativa y desarrollaron esta teoría que, hasta la fecha, es considerada como la teoría cuantitativa canónica de la polimerización en emulsión.

A principios de los años 80's apareció otra teoría llamada "nucleación coagulativa", en donde esencialmente sus autores, Gilbert y Napper (1983,1984), describen la formación de la fase de partículas de polímero como resultado de una coagulación de precursores, que ocurre a partir de una precipitación homogénea de oligoradicales, suponiendo la activación de micelas por penetración de radicales. La aproximación cuantitativa de Gilbert y Napper sobre la nucleación coagulativa se ha beneficiado del enorme progreso en materia de análisis de tamaño y distribución de tamaño de partícula, particularmente al final del período de nucleación. En general los resultados a nivel del planteamiento de las expresiones para velocidad de nucleación, el número y la distribución de tamaño de partículas en función del tiempo son bastante congruentes, aunque no se puede decir lo mismo en cuanto a la predicción del número de partículas en función de la concentración del emulsificante y del iniciador.

#### **1.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSION.**

En la actualidad los procesos de polimerización en emulsión son utilizados extensivamente a nivel comercial gracias a sus muchas ventajas, sin embargo, la polimerización en emulsión no es un proceso perfecto, al respecto podemos mencionar las siguientes ventajas y desventajas.

**VENTAJAS.-** Algunas de las razones para la aplicación industrial de la polimerización en emulsión son las siguientes:

- El calor generado por las reacciones de polimerización altamente exotérmicas es absorbido y disipado por la fase acuosa, por lo cual se requieren condiciones menos exigentes en los sistemas de control de temperatura de los reactores.(Mohamed, 1998)
- La rapidez de polimerización es elevada, generalmente es mucho mayor que en los procesos en masa.
- La viscosidad manejada durante todo el proceso es baja (incluso a conversiones elevadas), en comparación con los procesos en masa o en solución.
- El peso molecular de las cadenas poliméricas es fácilmente controlado mediante la adición de agentes de transferencia; esto es posible debido a que en ausencia de agente de transferencia los pesos moleculares son muy elevados.
- Tanto durante el proceso como en el producto final el agua es el medio dispersante (todo lo contrario de los procesos en solución o en masa), lo cual reduce la peligrosidad del proceso a nivel ambiental y en seguridad.
- Una polimerización en emulsión puede ser llevada a altas conversiones de monómero a polímero, lo que elimina muchos de los problemas generados por el monómero residual.(Napper, 1977).

**DESVENTAJAS.-** la polimerización en emulsión tiene algunas desventajas, especialmente las siguientes:

- El sistema generalmente contiene un gran número de aditivos que pueden deteriorar la calidad del producto final, sobre todo cuando el material es sometido a alguna operación posterior.
- En muchas aplicaciones es necesario separar el polímero de la fase acuosa, lo cual incrementa los costos de producción.
- Debido a que el proceso de polimerización es heterogéneo, el mecanismo de polimerización es muy complejo, por lo que es difícil de entender y como consecuencia difícil de controlar.

En la tabla 1.1 se presenta un resumen de los parámetros a tomar en cuenta en una polimerización en emulsión.

**TABLA 1.1 variables que intervienen en la polimerización en emulsión.**

<p><b>MONOMEROS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- polaridad, solubilidad en el agua, reactividad, etc.</li> <li>- Composición de mezcla</li> <li>- Concentración total</li> </ul>	<p><b>TENSO ACTIVO</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Naturaleza ( iónico, no iónico, zwitteriónico, etc.)</li> <li>- Propiedades (CMC, punto Krafft, solubilidad en el agua, etc.)</li> <li>- Concentración</li> </ul>
<p><b>ELECTROLITOS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Naturaleza y propiedades (tamaño iónico, carga, acidez, etc.)</li> <li>- Concentración</li> </ul>	<p><b>INICIADOR</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Naturaleza (en general hidrosoluble y con una carga iónica)</li> <li>- Propiedades (cinética de descomposición, acidez, etc.)</li> <li>- Concentración</li> </ul>
<p><b>OTROS ADITIVOS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Naturaleza y propiedades (plastificantes, lubricantes, agentes de transferencia de cadena, buffer, etc.)</li> </ul>	<p><b>PROCEDIMIENTO</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Número de etapas de polimerización (una o varias etapas, núcleo - coraza, etc.)</li> <li>- Tipo de proceso (batch, Semi continuo batch, continuo, etc.)</li> </ul>
<p><b>CONDICIONES DE REACCIÓN</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Geometría del reactor y del sistema de agitación</li> <li>- Temperatura (perfil de temperatura, sistema de control)</li> <li>- Atmósfera (en general inerte)</li> <li>- Presión</li> </ul>	

**1.5 DESCRIPCION MECANISTICA DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION**

El objetivo de esta sección es dar la descripción y los pormenores de una polimerización en emulsión a nivel molecular, logrando con esto incrementar el entendimiento de todos los procesos involucrados. El sistema a estudiar comprenderá un monómero, agua, un iniciador y un surfactante (en una concentración mayor a su concentración micelar crítica).

Conforme el sistema es agitado, el monómero y el tenso activo forman una emulsión, en donde las gotas de monómero estabilizadas por el tenso activo tienen una distribución de tamaño muy polispersa, del orden de micras (Figura 1.4)

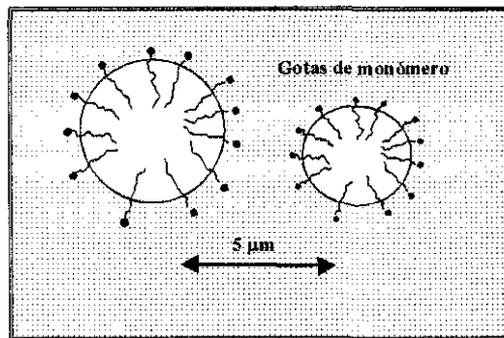


figura 1.4

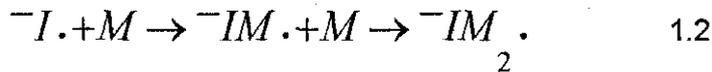
**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**

1.5.1 Nucleación de las partículas

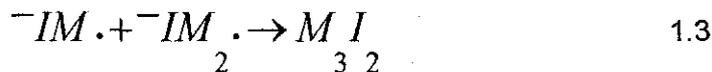
El iniciador disuelto completamente en la fase acuosa comienza a descomponerse, dando lugar a la formación de radicales, que en el caso del persulfato serán radicales aniónicos:



Los radicales formados a partir de la descomposición del iniciador comienzan a propagarse con las moléculas de monómero que han logrado solubilizarse en la fase acuosa, dando lugar a la formación de radicales oligoméricos que son relativamente solubles.



Algunos de los radicales oligoméricos que se encuentran propagándose en la fase acuosa pueden terminar con algún otro radical presente en la fase acuosa.



Los radicales oligoméricos que logran escapar a los pasos de terminación en la fase acuosa tienen la posibilidad de sufrir más pasos de propagación, hasta un punto en que adquieren un grado de polimerización en el que manifiestan **actividad superficial**. En este punto las especies buscarán estar dentro de una micela, ya sea entrando a una micela ya existente o formando una con moléculas de tenso activo que se encuentran en solución. (figura 1.5)

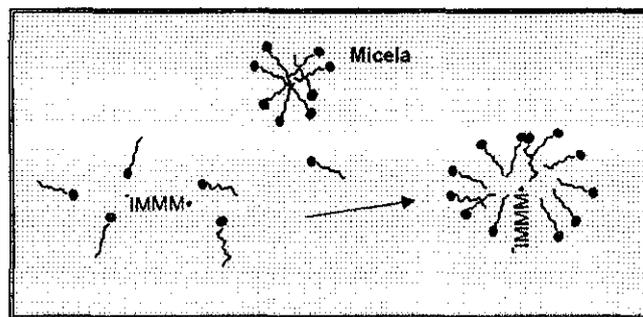


figura 1.5

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Dentro de la micela la concentración de monómero es mucho mas alta que en la fase acuosa, por lo que el radical oligomérico se propaga rápidamente. La micela que ahora contiene una cadena polimérica muy grande se constituye en una partícula de látex, como se muestra en la figura 1.6

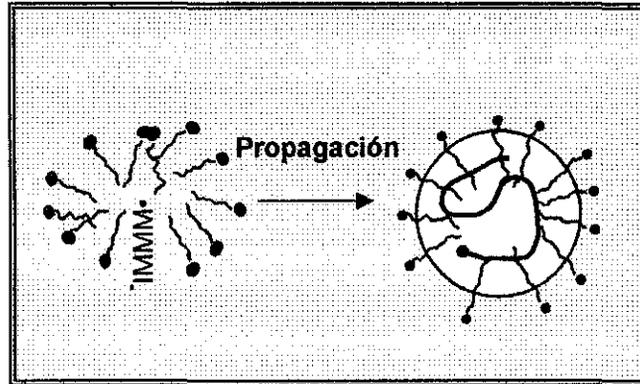


figura 1.6

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

En este punto la formación de partículas continúa sucediendo, por lo que la distribución de tamaño de partícula es amplia, ya que partículas que aparecieron primero son más grandes que las recientemente formadas. Conforme las partículas crecen por propagación, eventualmente habrá un número suficiente de partículas de un tamaño adecuado para que los radicales formados en la fase acuosa entren a una partícula ya existente en lugar de dar origen a una nueva (nuclear una partícula):

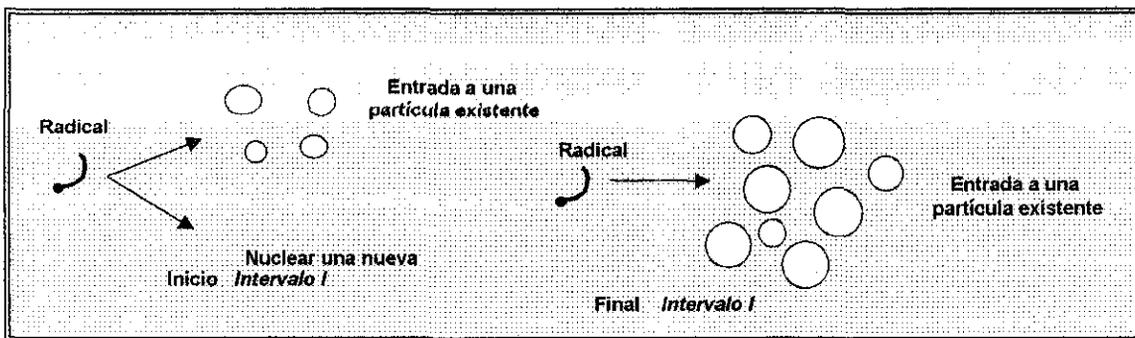


figura 1.7

### 1.5.2 Crecimiento de las partículas al finalizar la nucleación

Las partículas de látex se encuentran hinchadas con monómero (que está presente en las partículas de látex y en forma de gotas dispersas). La concentración del monómero en las partículas de látex es comparable a la de las gotas en suspensión. (del orden de 6 a 10 mol/l). La nucleación de las partículas ha cesado en este punto, y su crecimiento transcurre en ausencia de generación de otras nuevas. El tamaño promedio de las partículas se incrementa, pero la polidispersidad de la distribución de tamaños se reduce.

Un radical dentro de una partícula de látex continúa creciendo por propagación, el monómero que se consume en el crecimiento del radical es reemplazado por monómero que migra hacia las partículas desde las gotas de monómero en suspensión.

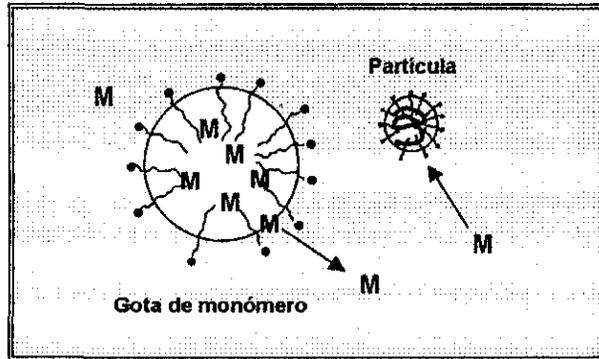
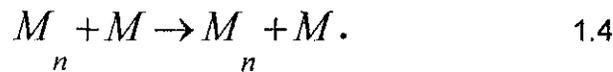


figura 1.8

Conforme el macroradical continúa creciendo dentro de la partícula, puede suceder que transfiera su actividad a una molécula de monómero, formando así un radical monomérico :



El radical monomérico puede continuar propagándose o puede difundirse hacia el exterior de la partícula, escapando hacia la fase acuosa. (figura 1.9)

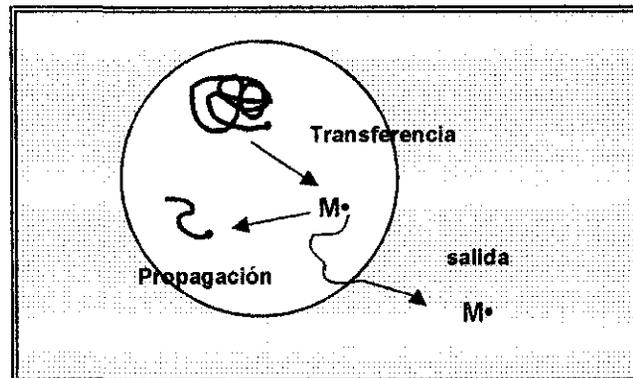


figura 1.9

Otro evento que puede suceder es que un radical formado en la fase acuosa entre a una partícula; si la partícula ya contiene un radical activo, entonces se producirá un evento de terminación extremadamente rápido (figura 1.10). Si, por otro lado, el radical entra a una partícula que no contiene un macroradical creciendo (quizás como resultado de un proceso de salida o de terminación instantánea) el resultado será la formación de una nueva cadena polimérica (figura 1.10).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

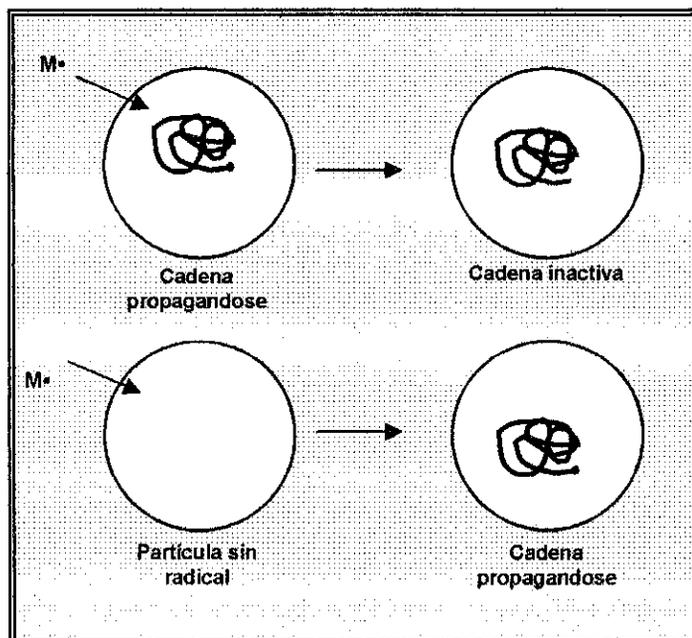


figura 1.10

El resultado global de los procesos de salida, transferencia y terminación es que eventualmente la partícula de látex contiene un número elevado de cadenas poliméricas inactivas, además de que su tamaño se ha incrementado considerablemente. El peso molecular de estas cadenas es alto, del orden del  $10^6$ . Hasta este punto las partículas se han mantenido creciendo en presencia de gotas de monómero, que reponen el monómero consumido por las reacciones de propagación. En general ninguna partícula de látex contiene más de un radical en crecimiento.

### 1.5.3 Crecimiento de las partículas al desaparecer las gotas de monómero

Eventualmente, todo el monómero en las gotas en suspensión es consumido; en este punto, todo el monómero presente en el sistema se encuentra en las partículas; como la propagación continúa, el monómero es consumido y la fracción de polímero en la partícula se incrementa. La viscosidad dentro de las partículas de látex también se incrementa, por lo que la rapidez de los procesos de terminación disminuye, aunado a que conforme la partícula crece los eventos de salida de radicales se ven disminuidos, dando como resultado que ahora una partícula puede contener más de un radical activo. (figura 1.11)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

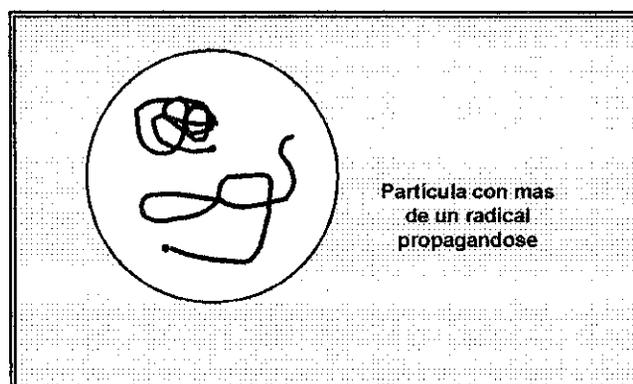


figura 1.11

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Conforme más y más monómero es consumido, la rapidez de terminación se reduce drásticamente, por lo que el número de radicales por partícula se incrementa, pudiendo generarse un incremento en la velocidad de polimerización, efecto denominado gel o Trommsdorff. A muy altas conversiones, la viscosidad dentro de la partícula se ha incrementado al grado de que ni las moléculas de monómero, que son más pequeñas, pueden difundirse rápidamente, por lo que la rapidez de propagación se abate drásticamente. En este punto la rapidez de polimerización es muy baja debido a que el monómero se está agotando y a que la rapidez de propagación va en descenso. Eventualmente, casi todo el monómero ha sido consumido, por lo que la polimerización cesa. La distribución de tamaño de partícula es relativamente monodispersa y el peso molecular promedio de las cadenas poliméricas es del orden de  $10^6$  con una amplia distribución de tamaños de cadena. El resultado final, es la obtención de un látex estabilizado con tenso activo.

## 1.6 LA CINETICA DE UNA POLIMERIZACIÓN EN EMULSION

La cinética y los mecanismos de una polimerización en emulsión son determinados por la rapidez de propagación, terminación o transferencia y por los procesos de entrada y salida de los radicales de las partículas de látex.

Los pasos de propagación, terminación y transferencia son eventos cinéticos comunes con otros sistemas, y por lo tanto son muy bien comprendidos. Mientras que los eventos dominados por mecanismos de transferencia entre fases como son los eventos de entrada y salida de radicales son controlados por las diferencias termodinámicas entre las fases y los eventos cinéticos participantes (propagación, terminación y transferencia, que ocurren simultáneamente a la desorción); factores que en conjunto no tienen un grado de entendimiento adecuado.

### **1.6.1 Compartimentalización**

Este término se refiere a que en una polimerización en emulsión un radical dentro de una partícula de látex no tiene acceso directo a un radical dentro de otra partícula, a menos se den eventos de transferencia de fase (salida o entrada).

En los sistemas de polimerización en emulsión, la rapidez de los procesos de terminación se ve reducida por el fenómeno de compartimentalización, ya que los radicales tienden a estar aislados en partículas separadas, lo cual tiene efectos profundos en la cinética y la naturaleza de los polímeros formados en polimerización en emulsión (por ejemplo en el caso del peso molecular de las cadenas poliméricas, ya que al estar los radicales aislados en partículas diferentes, los intervalos de tiempo en los que ocurre un evento de terminación se incrementan)

Generalmente la rapidez de polimerización y los pesos moleculares obtenidos en emulsión son mayores que los que se observan en los sistemas de polimerización en masa, esto debido a que la rapidez de terminación es reducida, y se tienen rapidezces de propagación elevadas.

### **1.6.2 Entrada**

Los procesos de entrada comprenden una etapa preparatoria en la que los radicales primarios provenientes del iniciador crecen hasta adquirir actividad superficial (necesaria para poder entrar a las partículas), seguida de una etapa en la que estas especies con capacidad superficial se difunden hasta la superficie de la partícula y cruzan de forma irreversible la interfase agua / partícula. La fuerza motriz que determina la entrada de los radicales a las partículas es la diferencia de energía libre de los oligoradicales en la superficie de las partículas y en la fase acuosa.

La rapidez de entrada de radicales a las partículas de látex depende directamente del tipo de iniciador utilizado, de su concentración y de la concentración de partículas en el medio, además de que también puede ser influenciada por el tamaño de las partículas, su densidad de carga superficial y el tipo de tenso activo utilizado.

### **1.6.3 Salida**

En la polimerización en emulsión los únicos candidatos a salir de las partículas de látex son los radicales pequeños formados a partir de procesos de transferencia al monómero o algún agente de transferencia, debido a que las especies de mayor tamaño (cadenas mas largas) son mucho más insolubles en la fase acuosa.

Se ha propuesto el siguiente mecanismo para explicar el proceso de salida:

1. Un radical monomérico debe ser generado por transferencia, el cual no podrá salir si se propaga, ya que los radicales mas largos son mucho más insolubles en la fase acuosa.
2. El radical monomérico debe difundirse desde el interior de la partícula hasta su superficie, donde saldrá; ambos pasos deben ocurrir antes de que se propague el radical.
3. La especie saliente debe difundirse lejos de la superficie de la partícula y llegar a la fase acuosa.

Como podemos ver, los procesos antes mencionados determinan la existencia y el número de radicales dentro de las partículas de látex, los cuales, junto con la concentración de monómero dentro de las partículas son determinantes en la rapidez de polimerización, que puede ser expresada en términos de la conversión del sistema como sigue:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p C_p \bar{n} N_c}{n_{M^0} N_A} \quad 1.5$$

Donde  $k_p$  (l/mol s) es la constante de propagación del sistema,  $C_p$  (mol/l) es la concentración de monómero dentro de las partículas de látex,  $\bar{n}$  es el número promedio de radicales por partícula,  $N_c$  (Partículas/l) es el número de partículas de látex por unidad de volumen de fase acuosa,  $n_{M^0}$  (mol/l) es el número de moles de monómero presentes en la partícula de látex por unidad de volumen de fase acuosa y  $N_A$  es el número de Avogadro.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 1.7 BIBLIOGRAFIA

1. Feenes P.J, Napper D.H, Gilbert R.G, *macromoleculas*, 17, 2520 (1984).
2. Gardon J. L., *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 665 (1968).
3. Gilbert R.G., "*Emulsión Polymerization*" 1Ed., Aademic Press, London (1995)
4. Lichti G, Gilbert R.G, Napper D.H., *J. Polym. Sci Polym. Chem*, 21, 269(1983).
5. Milton J. Rosen, "*Surfactants and Interfacial Phenomena*". 2 Ed., Wiley, (1989)
6. Mohamed S., "*Notas del curso de Avances de polimerización en emulsión y tecnología del látex*. Volumen 1, Junio, Universidad Ibero Americana (1998).
7. Napper D.H., "*Colloid interface and Science*", Vol I, Ed. Kerker (1977)
8. Rodriquez Ferdinand, "*Príncipes of Polymer Sistems*". 3 Ed., New York, (1 989)
9. Smith W.V., R. H. Ewart, *J Chem. Phys.*, 16, 592 (1948).
10. Ugelstad J., F. K. Hansen, *Ruber Chemistry and Technology*, 49, 3 (1976).

CAPITULO 2

GENERALIDADES SOBRE EMULSIFICANTES

2.1 CARACTERISTICAS

Un **emulsificante** es una sustancia que cuando está presente a bajas concentraciones en un sistema, tiene la capacidad de adsorberse en las superficies o interfaces, y alterar de forma marcada la energía superficial o interfacial del sistema. Normalmente los agentes con actividad superficial (emulsificantes) actúan disminuyendo la energía libre interfacial en lugar de aumentarla.

En los sistemas en los que el área superficial o interfacial es muy grande en relación al volumen del sistema, los emulsificantes juegan un papel importante en las propiedades del sistema, ya que una fracción considerable de la masa total se encuentra en las interfaces. Tales sistemas son las emulsiones, las espumas y las dispersiones de sólidos.

Los emulsificantes son sustancias con una estructura molecular que contiene un grupo estructural que tiene muy poca atracción por el solvente, conjuntamente con un grupo que tiene gran atracción por el solvente. La estructura química de los grupos "liofóbicos" y "liofílicos" de una molécula de tenso activo varía con la naturaleza del solvente en uso y de las condiciones de proceso; por ejemplo, en el caso del agua (que es un solvente altamente polar), un grupo "liofóbico" ideal podría ser un hidrocarburo o fluorocarburo de una longitud adecuada; mientras que en el caso de un solvente menos polar, sólo alguno de estos podría funcionar.

En forma simple, cuando un agente emulsificante es disuelto en un solvente, la presencia de los grupos liofóbicos puede causar distorsiones en la estructura líquida del solvente, incrementándose así la energía libre del sistema.

En el caso de una disolución acuosa de un emulsificante, la distorsión de la estructura del agua por la porción hidrofóbica y el incremento resultante en la energía libre del sistema, cuando el emulsificante está disuelto, significa que se requiere menos trabajo para llevar una molécula de emulsificante hacia la superficie que una molécula de agua, por lo que el emulsificante se concentrará en la superficie. Por esto, la presencia del emulsificante disminuye el trabajo necesario para crear un área unitaria de superficie. Por otro lado, la presencia de los grupos hidrofílicos evita la separación del emulsificante como una fase separada, de tal forma que la molécula de emulsificante se orientará en la superficie con el extremo hidrofílico hacia la fase acuosa y el extremo hidrofóbico alejado de esta fase.

Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico, los emulsificantes pueden ser clasificados de acuerdo a lo siguiente:

1. **Aniónicos.**- En los cuales la porción de la molécula con actividad superficial tiene carga negativa.
2. **Catiónicos.**- En donde la porción de la molécula con actividad superficial tiene carga positiva.
3. **Anfotéricos.**- En donde ambos tipos de carga están presentes en la porción de la molécula con actividad superficial.
4. **No iónicos.**- En los cuales, la porción de la molécula con actividad superficial no ostenta una carga aparente.

2.2 FORMACION DE MICELAS

La formación de micelas es la capacidad que tienen los emulsificantes de formar agregados de tamaño nanométrico en solución; la formación de micelas es un fenómeno muy importante, no sólo porque efectos como la detergencia y solubilización dependen de la existencia de micelas en solución, sino que también afecta otros fenómenos interfaciales como puede ser la disminución de la tensión interfacial o superficial.

La forma de las micelas producidas en medio acuoso es de suma importancia, ya que determina propiedades de la disolución como la viscosidad, la capacidad de solubilizar a algunos otros compuestos y el punto "cloud".( que es el punto en donde al incrementarse la temperatura una disolución de emulsificante se hace turbia). Las formas mas comunes observadas son las esféricas, las cilíndricas, las lamelas y las micelas con forma de vesícula. En este punto es importante mencionar que la formación de micelas en solución es un proceso dinámico, ya que una molécula de emulsificante sólo pasa algunos instantes en una misma micela. Los cambios en la temperatura, la concentración de emulsificante y la presencia de aditivos en la fase acuosa pueden ocasionar cambios en el tamaño, la forma y el número de agregación de las micelas (Winsor, 1968)

Se ha desarrollado una teoría de la estructura micelar ( Israelachvili, 1976), basada en la geometría de las micelas y en el espacio ocupado por los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos de las moléculas de emulsificante. En esta teoría se utiliza el volumen ocupado por los grupos hidrofóbicos ( $V_H$ ) en el centro de la micela, la longitud de los grupos hidrofóbicos ( $l_c$ ) y la sección de área transversal ( $a_0$ ) ocupada por el grupo hidrofílico en la interfase micela – solución, para calcular la relación de parámetros que determina la forma de la micela:

$$forma = \frac{V_H}{l_c a_0} \quad ec.- 2.1$$

Las siguientes expresiones para el cálculo de  $V_H$  y  $l_c$  pueden ser utilizadas (Tanford, 1980):

$$V_H = 27.4 + 26.9n \quad \overset{0}{A}^3$$

$$l_c = 1.5 + 1.265n \quad \overset{0}{A} \quad ec. 2.2 \text{ y } 2.3$$

donde n es el número total de carbonos en la porción hidrofóbica de la molécula.

La forma de las micelas de acuerdo al factor de forma calculado aparece en la siguiente tabla:

Factor de forma	Estructura de la micela
0 – 1/3	Esférica en medio acuoso
1/3 – 1/2	Cilíndrica en medio acuoso
1/2 - 1	Lamelar en medio acuoso
> 1	Micelas Inversas en medio no polar

### 2.2.1 CMC (concentración micelar crítica)

La concentración micelar crítica de un emulsificante corresponde a la concentración a partir de la cual comienzan a formarse los agregados de moléculas de emulsificante o micelas.

Cambios importantes en las propiedades del sistema ocurren en la vecindad de la *cmc* para casi todos los tipos de emulsificantes en medio acuoso, las propiedades que mayor cambio presentan son del tipo de las que dependen del tamaño o el número de moléculas en solución, por ejemplo, la conductividad eléctrica, tensión superficial o la presión osmótica. Así, La concentración micelar crítica puede ser determinada por los cambios drásticos que presentan estas propiedades, y otras como el índice de refracción y la dispersión de luz.

Desde el punto de vista termodinámico, la formación de micelas es una alternativa adicional a la adsorción en las interfases para remover los grupos hidrofóbicos de la fase acuosa, lo cual resulta en una reducción en la energía libre del sistema.

Por otro lado, la concentración micelar crítica refleja el grado de unión entre la micela y su contraión en la solución acuosa, tal que un grado elevado de unión del contraión causa un decremento en la *cmc* del emulsificante. Este parámetro depende de factores como la estructura del emulsificante, la presencia de un electrolito en solución, la presencia de compuestos orgánicos en solución, la presencia de una segunda fase líquida y la temperatura de la solución.

Se pueden hacer las siguientes generalizaciones al respecto del comportamiento de la *cmc*: (Milton, 1989)

- La *cmc* baja conforme el número de carbonos en el extremo hidrofóbico se incrementa, hasta llegar a un límite de 16.
- La *cmc* aumenta si existen dobles ligaduras en la estructura del emulsificante.
- Los emulsificantes iónicos tienen una *cmc* mucho mayor que los no iónicos con la misma longitud de cadena hidrofóbica.
- Conforme el grupo hidrofílico de la molécula de emulsificante se mueve de una posición terminal a una central, la *cmc* aumenta.
- Los emulsificantes que contienen más de un grupo hidrofílico en la molécula muestran una *cmc* mayor a los que sólo tienen un grupo hidrofílico con una cadena hidrofóbica equivalente.
- En el caso de los emulsificantes aniónicos o catiónicos la presencia de un electrolito en solución reduce la *cmc*.
- La existencia de compuestos orgánicos en solución a bajas concentraciones reduce la *cmc*, mientras que a altas concentraciones se incrementa.

### 2.3 SOLUBILIZACION

La solubilización es una de las propiedades más importantes de los surfactantes que está relacionada con la formación de micelas, la solubilización puede ser definida como la disolución espontánea de una sustancia (ya sea líquida, sólida o gaseosa) en un solvente en el que normalmente es insoluble mediante la interacción reversible con las micelas del emulsificante en la solución, dando como resultado una solución termodinámicamente estable.

La solubilización es un proceso que toma importancia sobre todo en los procesos de detergencia, en los procesos de catálisis micelar, y en la polimerización en emulsión donde, al parecer, juega un papel importante en los pasos de iniciación que tienen origen en la fase acuosa.

Si el grado de disolución de un material, normalmente insoluble en un solvente, se gráfica contra la concentración de emulsificante en la solución, se observa (Figura 2.1) que la solubilidad es incipiente hasta un punto en el que se alcanza una concentración crítica en donde la solubilidad se incrementa de forma lineal, la concentración crítica (cc) en la mayoría de los casos difiere un poco de la cmc del sistema sin soluto.

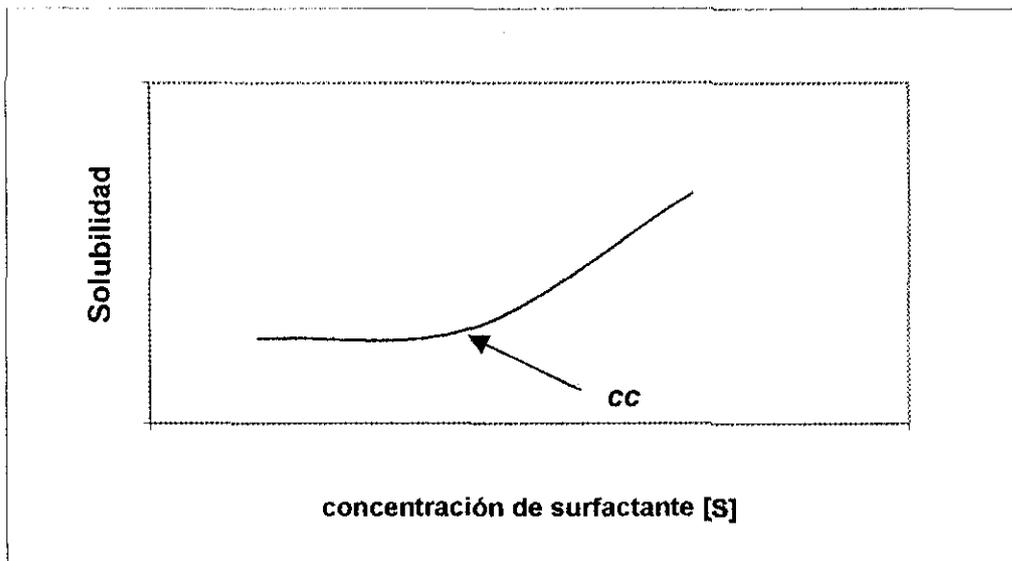


Figura 2.1

El grado en el que una sustancia puede ser "solubilizada" en una micela depende de la forma y del volumen de la micela; a mayor volumen mayor capacidad de solubilización. Saito, (1967) precisa que el poder solubilizante de emulsificantes con la misma cadena hidrofóbica en el caso de hidrocarburos y compuestos polares como solutos es:

Emulsificantes no iónicos > Catiónicos > Aniónicos

2.4 REDUCCIÓN EN LA TENSION SUPERFICIAL E INTERFACIAL

La reducción de la tensión superficial e interfacial es una de las propiedades mas comúnmente determinadas en soluciones de emulsificante, estas dos propiedades implican el contacto entre dos fases diferentes. Para poder explicar claramente estas propiedades, trataremos conceptualmente el hecho de dos fases diferentes en contacto, (figura 2.2)

En la interfase entre dos fases condensadas, las moléculas de la interfase tienen una energía potencial mayor a la de las moléculas que se encuentran inmersas en su fase, la diferencia de esta energía potencial está definida por la energía de interacción de las moléculas de la interfase con las moléculas del interior de su fase, menos la energía de interacción de las moléculas de la interfase con las moléculas que se encuentran del otro lado de la interfase.

Si consideramos un sistema compuesto por las fases *a* y *b*, la diferencia en la energía potencial de las moléculas *a* y *b* en la interfase con respecto a la energía de las moléculas *a* y *b* en el seno de sus fases estará dada por :

$$\begin{aligned} \Delta E_a &= A_{aa} - A_{ab} \\ \Delta E_b &= A_{bb} - A_{ab} \end{aligned} \quad \text{ec. 2.4}$$

Por lo que el incremento en la energía potencial de todas las moléculas en la interfase sobre la energía de las moléculas en el seno de las fases se puede expresar como la energía libre interfacial :

$$\Delta G_I = A_{aa} + A_{bb} - 2A_{ab} \quad \text{ec. 2.5}$$

Esta ecuación representa el trabajo mínimo requerido para crear la interfase, por lo que la tensión interfacial (o energía libre interfacial por unidad de área) está dada por :

$$\gamma_I = \gamma_a + \gamma_b - 2\gamma_{ab} \quad \text{ec. 2.6}$$

Donde  $\gamma_{aa}$  y  $\gamma_{bb}$  representan la energía interfacial por unidad de área de las fases puras y  $\gamma_{ab}$  es la energía de interacción por unidad de área de las moléculas *a* y *b* a través de la interfase. Si la energía  $\gamma_{ab}$  es grande ( moléculas similares) la tensión interfacial será pequeña; y, por el contrario, si  $\gamma_{ab}$  es pequeña,  $\gamma_I$  será grande, por lo que podemos decir que el valor de la tensión interfacial es una medida inversa de la similitud de los tipos de moléculas en contacto a través de una interfase.

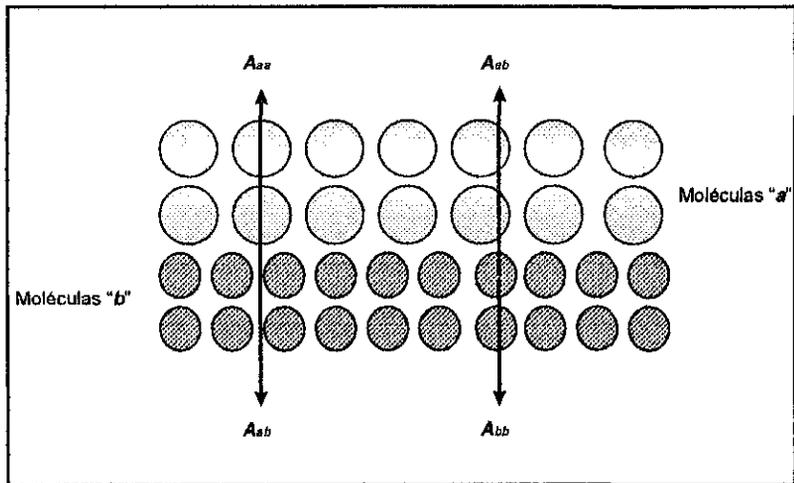
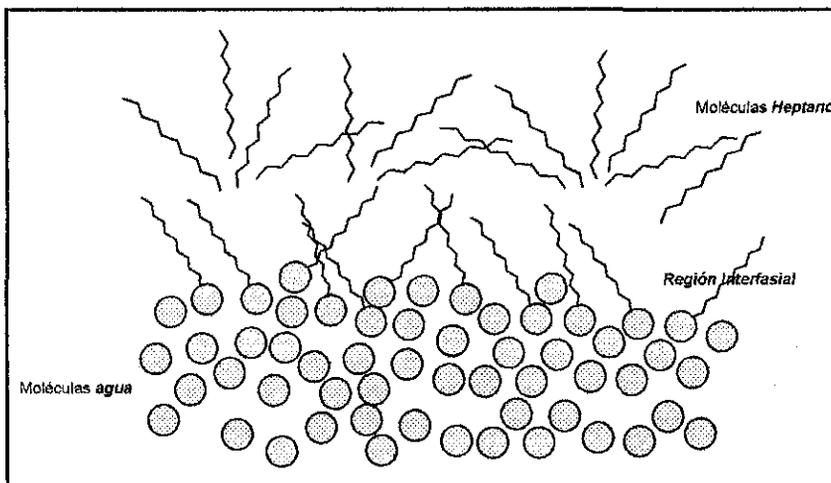


Figura 2.2 Diagrama simplificado de dos fases en contacto

Tomando en cuenta un sistema típico, como puede ser el sistema agua / heptano, y le adicionamos un agente con actividad superficial (emulsificante), sabemos que el emulsificante se adsorbe preferencialmente en la interfase orientándose principalmente con la porción hidrofílica hacia el agua y la hidrofóbica hacia el heptano (Figura 2.3).

Ya que el emulsificante reemplaza a las moléculas del agua o del heptano en la interfase, la interacción a través de la interfase cambia, pues ahora ocurre entre la porción hidrofílica del emulsificante y las moléculas del agua por un lado, y el heptano y la porción hidrofóbica del emulsificante por el otro lado de la interfase. Dado que estas interacciones son mucho mas fuertes que las originales entre el agua y el heptano, la tensión interfacial se reduce significativamente por la presencia del emulsificante.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 2.3 Representación del sistema Agua/Heptano con emulsificante adsorbido en la interfase

## **2.5 EMULSIFICACION**

La formación de una emulsión a partir de dos fases inmiscibles es la propiedad mas versátil de los emulsificantes en cuanto a aplicaciones prácticas se refiere. Una emulsión es una suspensión significativamente estable de partículas de un tamaño específico en un líquido inmiscible.

En la formación de las emulsiones, una de las dos fases inmiscibles es subdividida en partículas que son dispersadas en la fase continua o acuosa. Ya que la tensión interfacial entre ambas fases siempre es mayor que cero, la dispersión de una fase en la otra resulta en un gran incremento en la energía libre interfacial del sistema, por lo que la emulsión producida es termodinámicamente inestable con respecto a las fases separadas por un mínimo de área interfacial.

Normalmente, dos fases inmiscibles no pueden formar una emulsión, y para que esto suceda se debe agregar un agente emulsificante, que tiene la función de proveer estabilidad al sistema, ya que sin la presencia de una película interfacial que prevenga la coalescencia por medios estéricos o electrostáticos el sistema tenderá a revertirse hacia las dos fases separadas.

El emulsificante logra estabilizar el sistema adsorbiéndose en la interfase formando una película interfacial orientada, la cual reduce la tensión interfacial entre las dos fases, reduciendo también la inestabilidad termodinámica resultante del incremento del área interfacial en la emulsión, además de reducir la rapidez de coalescencia de las partículas de la fase dispersa mediante la formación de barreras mecánicas, electrostáticas o estéricas entre ellas. Las barreras electrostáticas y estéricas inhiben la aproximación de una partícula a otra, mientras que las barreras mecánicas incrementan la resistencia de las partículas contra los choques, previniendo con esto la coalescencia producto de las colisiones entre partículas.

### **2.5.1 ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES**

La rapidez a la cual las partículas de una emulsión coalescen para formar partículas mas grandes, y eventualmente romper la emulsión, depende de factores como (1) la naturaleza física de la película interfacial, (2) la existencia de barreras electrostáticas o estéricas en la interfase, (3) La viscosidad de la fase continua, (4) la distribución de tamaños de partícula y (5) la temperatura del sistema. (Milton, 1989)

Al respecto de todos estos factores podemos mencionar lo siguiente :

1. Para una estabilidad mecánica máxima, la película interfacial resultante de la adsorción de moléculas de emulsificante debe ser compacta, con fuerzas intermoleculares laterales fuertes, además de exhibir gran elasticidad.
2. La presencia de cargas en la superficie de las partículas (producto de la adsorción de moléculas de emulsificante o algún agente con carga) constituye una barrera electrostática que previene las aproximaciones sumamente cercanas entre las partículas. Por otra parte, la presencia de grupos de moléculas en la interfase que pueden ser forzadas por los acercamientos entre las partículas a acceder a conformaciones de mayor energía, constituyen una barrera estérica.
3. Conforme la viscosidad de la fase continua se incrementa, la difusión de las partículas se reduce, por lo que la frecuencia de colisión y la velocidad de coalescencia disminuyen.

4. Se ha observado que entre mayor sea la polidispersidad en tamaños de las partículas, menor será la estabilidad de la emulsión, ya que de existir partículas muy grandes, que termodinámicamente son más estables, pueden crecer a expensas de las más pequeñas y llegar al límite de romper la emulsión.
5. Un cambio en la temperatura causa cambios en la tensión interfacial del sistema, en la naturaleza y viscosidad de la película interfacial, en la solubilidad del emulsificante, en la presión de vapor y viscosidad de las fases presentes y en los procesos de agitación térmica de las partículas dispersas. Es decir, que un cambio en la temperatura causa cambios considerables en la estabilidad de la emulsión. Por ejemplo, los emulsificantes son más efectivos cerca del punto de mínima solubilidad en la fase dispersa, y como este factor varía con la temperatura, también varía la estabilidad de la emulsión.

Podemos concluir que el establecimiento de barreras electrostáticas o estéricas (propiciadas por la adsorción de los emulsificantes en la interfase) constituyen los modos de protección para prevenir la coagulación de las partículas.

En resumen, la estabilización electrostática es debida a las cargas eléctricas que se incorporan en la superficie de la partícula, formando en ella una barrera de potencial de origen electrostático que evita que las partículas se aproximen unas con otras por repulsión de cargas; mientras que la estabilización estérica es debida a la presencia de cadenas de polímero en la interfase partícula - partícula. Para comprender la forma en la que actúan estos dos modos de protección es útil revisar los conceptos de la doble capa eléctrica, estabilidad electrostática y estabilidad estérica.

### 2.6 LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

En cualquier interfase existe siempre una distribución desigual de cargas eléctricas entre las dos fases. Esta distribución desigual causa que un lado de la interfase adquiera una carga neta de un signo en particular, mientras que el otro lado adquiera una carga neta de signo contrario, originando con esto un potencial a través de la interfase.

En el sistema partícula - solución, la manera como se ordenan los dipolos es función de los iones presentes en la interfase y de los efectos de atracción y repulsión a los que están sometidos. El orden estructural en la interfase se *denomina doble capa eléctrica* y es la que permite explicar ciertos fenómenos cinéticos en virtud de que las reacciones que experimentan las partículas varían con el potencial de la interfase. La doble capa se divide frecuentemente en dos partes, la primera formada por el plano interno de Helmholtz o capa interna y la segunda por la capa difusa.

De acuerdo al modelo de Stern (uno de los modelos más sencillos para describir los fenómenos de la doble capa) la capa interna (próxima a la interfase y también llamada capa compacta o de Helmholtz) adsorbe iones; y ésta es continuada por la capa difusa (también llamada capa de Gouy- Chapman), que se extiende hasta el seno de la solución (Costa, 1981).

Dentro de la capa compacta el potencial eléctrico decrece casi linealmente con la distancia a partir de la interfase. Mientras que el potencial de la capa difusa tiene una caída exponencial con la distancia. (Figura 2.4)

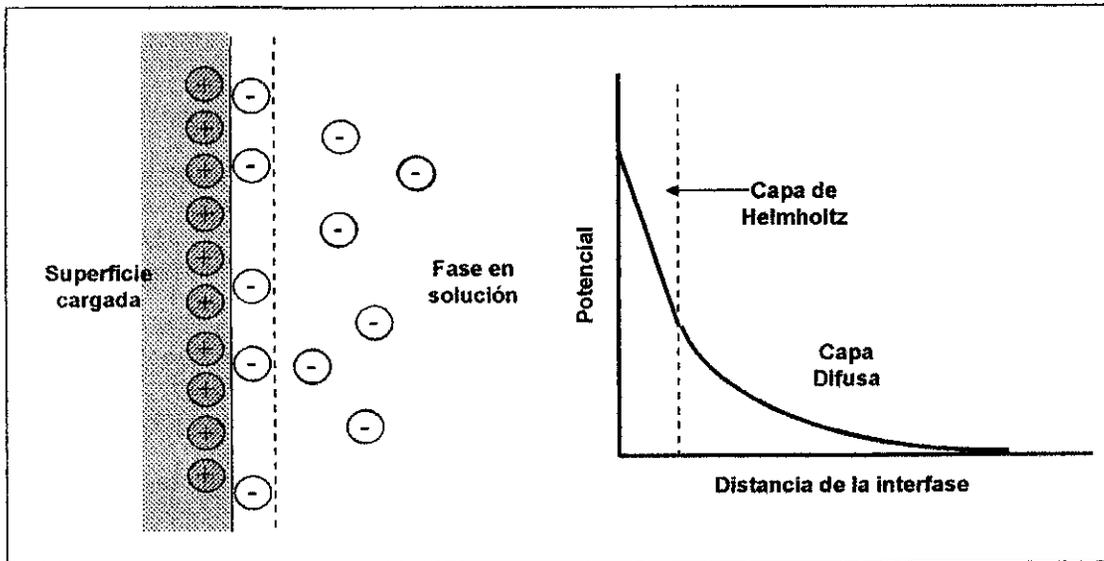


Figura. 2.5 Representación esquemática de la Doble Capa y de la variación del potencial con la distancia.

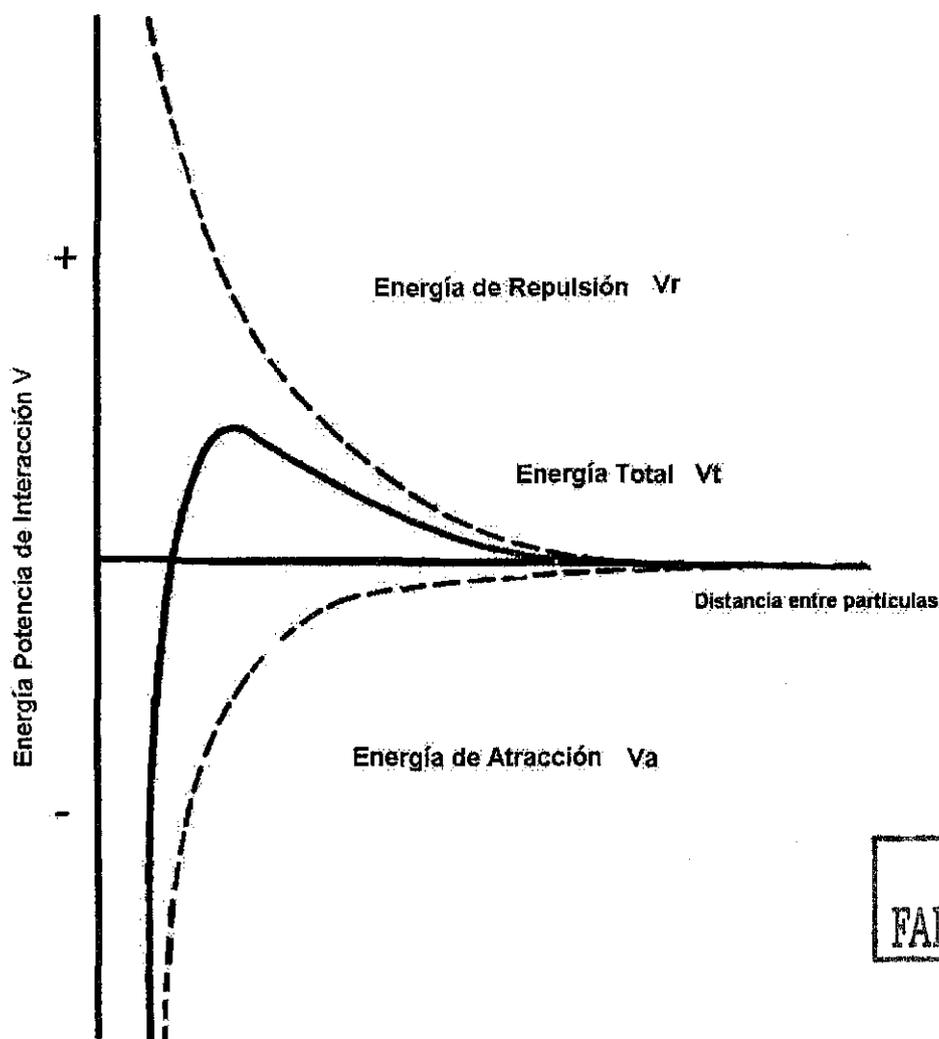
### 2.6.1 ESTABILIDAD ELECTROSTÁTICA

Las interacciones electrostáticas se explican mejor si se considera la interacción entre dos superficies.

Cuando dos dobles capas difusas se aproximan, inmediatamente ocurre una repulsión entre las superficies y, en consecuencia, se genera una energía de repulsión entre las superficies ( $V_r$ ). La energía de atracción que pudiera existir, entre dos superficies, se debe fundamentalmente a las fuerzas de Van der Waals ( $V_a$ ). En partículas con carga superficial se considera el total de la energía potencial de interacción ( $V_t$ ) compuesta por tres términos, y se representa en ecuación 2.7 y la figura 2.6.

$$V_t = V_a - V_r \quad \text{ec. 2.7}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.6 Variación de la energía potencial de interacción ( $V$ ) en función de la distancia entre partículas según la teoría DLVO.

En base a esta teoría (DLVO nombrada así por sus autores Derjaguin, Landau, Vervey Overbeek), las partículas tienden a aglomerarse a aquellas distancias en las que la energía potencial de atracción es mayor que la energía de repulsión y, por lo tanto,  $V_t$  es negativo.

En la curva de la energía total, el máximo es donde las fuerzas de repulsión (positivas) predominan; algunas veces la curva presenta un segundo mínimo, donde se produce una fuerza de atracción relativamente débil a distancias de separación relativamente largas.

A partir de este diagrama es evidente que, cuando la adsorción de algún emulsificante iónico en la superficie de las partículas provoca un incremento en el potencial de la capa difusa de la partícula, la estabilidad se incrementa.

## 2.6.2 ESTABILIDAD ESTÉRICA

Como complemento a la teoría DLVO, el modelo de la estabilización estérica (Napper, 1977), plantea que dichas barreras pueden establecerse cuando los extremos hidrofílicos de moléculas adsorbidas en la superficie de las partículas se extienden hacia la fase acuosa e interaccionan entre ellas. Estas interacciones producen dos efectos (Tadros, 1986) a) un efecto de mezclado y b) un efecto entrópico.

El efecto de mezclado se debe a las interacciones entre el solvente y las cadenas y a la alta concentración de cadenas en la región de traslape, mientras que el efecto entrópico se debe a las restricciones en el movimiento de los extremos hidrofílicos de estas cadenas adsorbidas cuando las partículas se acercan entre ellas.

Cuando los extremos de las moléculas adsorbidas comienzan a traslaparse hay un incremento en la energía libre del sistema  $\Delta G_R$  (alta interacción entre el solvente y las cadenas adsorbidas) que impide la agregación de las partículas. Una característica de la estabilidad estérica es que es reversible; es decir, si el sistema floclula, éste se puede redispersar, siempre y cuando la calidad del solvente mejore o se use una temperatura apropiada.

## 2.7 BIBLIOGRAFIA

1. Costa, J. M, "*Fundamentos de Electrónica, Cinética electroquímica y sus aplicaciones*", Alhambra, Barcelona (1981).
2. Derjaquin B, Londau L., *Acta Physicochim.*, 14, 663 (1941).
3. Israelachvili, J.N.,D.J. Mitchell, and B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1,72, 1525 (1976).
4. Milton J. Rosen, "*Surfactants and Interfacial Phenomena*". 2 Ed., Wiley, (1989)
5. Napper, D. H., *Colloid and Interface Sci.* Ed. Kerker, Vol 1, (1977).
6. Saito, S., *J. Colloid Interface Sci.*, 24, 227 (1967).
7. Tadros Th. F., *Colloids surf.*, 18, 137 (1986)
8. Tanford, "*The hydrophobic Effect*". 2 Ed., Wiley, (1980).
9. Verwey E, Overbeek J. T., "*Theory of the stability of Lyophobic Colloids*", Elsevier, Amsterdam (1948).
10. Winsor, P.A, *Chem. Rev.*, 68, 1 (1968).

**CAPITULO 3**

**EMULSIFICANTES Y POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN**

**3.1 INTRODUCCIÓN**

Los emulsificantes juegan un papel crucial en la producción y aplicación de los polímeros en fase dispersa, debido a que en este tipo de sistemas una gran porción de la masa total del sistema se encuentra en las interfaces. La importancia se debe al hecho de que las propiedades físicas, químicas y eléctricas en las interfaces normalmente son muy diferentes a las propiedades en el interior de cada fase y, como ya se ha comentado, los emulsificantes actúan principalmente modificando las propiedades de las interfaces de los sistemas en los que estén presentes.

En un sistema de polimerización en emulsión, cuando se utiliza un emulsificante, su tipo y concentración afecta principalmente al número de partículas formadas, que a la postre determina la rapidez de polimerización, y que en conjunto con la rapidez de iniciación, determinan la distribución de pesos moleculares del sistema.

A pesar de que las propiedades físicas de un polímero dependen directamente de su peso molecular, en el caso de un sistema en emulsión, las propiedades del látex dependen de la concentración de partículas, su tamaño promedio, la distribución de tamaños obtenida y la viscosidad de la fase dispersa, factores que también están influenciados por el emulsificante en el sistema.

**3.2 IMPORTANCIA DEL USO DE EMULSIFICANTES**

En el caso de la polimerización en emulsión son muy importantes para:

1. Promover la emulsificación de las gotas de monómero.
2. Solubilización del monómero en las micelas.
3. Propiciar períodos cortos de nucleación de las partículas de látex.
4. Dar estabilidad de las partículas poliméricas durante los procesos de polimerización y los períodos de almacenamiento del producto final.

**3.2.1 Período de nucleación**

Como ya vimos, el uso de un tipo específico de emulsificante en una polimerización en emulsión determina muchas de las propiedades del látex final y del polímero obtenido, teniendo especial importancia los efectos del tipo de emulsificante empleado sobre el período de generación de las partículas.

Este factor es importante sobre todo en los casos en que se requiera obtener un sistema con una distribución de tamaño de partícula muy estrecha, en donde debe cumplirse que todas las partículas sean nucleadas casi simultáneamente y, por consiguiente, crezcan con la misma rapidez. Para que esto suceda, además es necesario que la coalescencia de las partículas sea nula, lo cual se logra manteniendo el sistema con una concentración de emulsificante suficiente para estabilizar todas las partículas formadas.

El tipo de emulsificante también es importante debido al hecho de que en sistemas en los que se utiliza un emulsificante que se adsorbe muy débilmente, la duración del período de nucleación se incrementa, debido a que en estos casos las micelas no desaparecen al inicio del intervalo II, quedando la posibilidad de que se generen más partículas. (Bakker, 1952)

Otro efecto del emulsificante está relacionado al tamaño de las micelas que forma; así, cuando un emulsificante da lugar a la formación de micelas muy pequeñas (emulsificantes con una cadena hidrofóbica corta) estas son menos eficientes en la captura de radicales que las formadas con emulsificantes con una cadena hidrofóbica larga (micelas de mayor tamaño), lo que da lugar a que el período de nucleación se prolongue, lo que tiene como consecuencia que la distribución de tamaños sea más abierta (Dunn, 1982)

Adicionalmente se ha observado que entre mayor sea la polidispersidad en tamaños de las partículas, menor será la estabilidad de la emulsión, ya que de existir partículas muy grandes, que termodinámicamente son más estables pueden crecer a expensas de las más pequeñas y llegar al límite de romper la emulsión.

### 3.2.2 Estabilización de las partículas poliméricas

La elección de un emulsificante es dictada en primer término por la aplicación para la cual se prepara la emulsión. La estabilidad de la emulsión, la facilidad para separar el polímero y la compatibilidad de la emulsión con otros aditivos son los parámetros críticos que determinan la clase y el tipo de emulsificante a utilizar; por ejemplo, las emulsiones que son sintetizadas con el objetivo de obtener un polímero que deberá ser separado en una etapa posterior, son preparadas usando un emulsificante que facilite la separación cuantitativa del polímero en forma sencilla, mientras que en el caso de productos en donde el polímero no será separado se utilizan emulsificantes mucho más efectivos.

En cualquier caso, al hablar de la estabilidad de las partículas se tiene que tener en cuenta que cierta concentración superficial de emulsificante es necesaria para proveer de una buena estabilización a las partículas de látex durante su formación, crecimiento o almacenamiento de la emulsión, de no ser así cualquier cambio en el equilibrio de adsorción - desorción de las moléculas de emulsificante puede afectar severamente a la reología y la estabilidad de estos sistemas dispersos.

Además, mediante la selección cuidadosa de las secciones hidrofílicas e hidrofóbicas se puede asegurar una fuerte adsorción de la molécula de emulsificante en la superficie de la partícula.

### 3.3 PROBLEMÁTICA DEL USO DE EMULSIFICANTES

Los emulsificantes pueden tener también efectos adversos, por ejemplo:

- Pueden producir espuma durante las etapas de formulación en las operaciones de mezclado.
- En otro caso, al ser mezclado un látex con algún pigmento, los emulsificantes pueden tener mayor afinidad por el pigmento y migrar hacia éste, causando inestabilidad a las partículas de látex.
- Algunos otros problemas pueden presentarse durante el procesamiento de los látex; por ejemplo, cuando un látex es aplicado a alta rapidez en un proceso de recubrimiento, los emulsificantes pueden desorberse bajo la influencia de esas velocidades de corte y causar inestabilidad.
- Una vez que un látex ha sido aplicado en forma de película o recubrimiento, la presencia de los emulsificantes puede tener efectos adversos debido a que los emulsificantes pueden migrar a través de la película y quedar segregados al concentrarse en pequeñas áreas, lo cual incrementa la sensibilidad de la película al agua.
- Los emulsificantes pueden migrar hacia la superficie de la película (superficie aire - película) o hacia las interfaces con algún sustrato afectando el brillo y la apariencia de la película en el primer caso o la adhesión en el último.
- Ha sido reportado también que la presencia de emulsificantes altera la dureza de los materiales.
- En los casos en los que se requiera aislar el polímero obtenido, la presencia de los emulsificantes constituye una impureza para los materiales sólidos y para el agua residual del proceso de coagulación.

Todos estos problemas relacionados con los emulsificantes en los látex, así como en otros sistemas dispersos, son originados por el hecho de que los emulsificantes, al sólo estar adsorbidos físicamente pueden desorberse hacia la fase acuosa.

Dado que el equilibrio entre la concentración de la superficie de las partículas y la fase continua está gobernado por factores (como la concentración de partículas, temperatura, concentración de electrolitos y pH) que pueden cambiar durante las fases de producción, almacenamiento o aplicación, se debe tener en cuenta que cierta concentración superficial de emulsificante es necesaria para proveer una buena estabilización a las partículas de látex; de no ser así, cualquier cambio en el equilibrio de adsorción - desorción puede afectar severamente a la reología y la estabilidad de estos sistemas dispersos. (Lam, 1997)

### 3.4 EMULSIFICANTES REACTIVOS

Todos estos efectos negativos asociados con los emulsificantes pueden ser minimizados si se logra unir covalentemente de alguna forma, al emulsificante con las cadenas poliméricas en las partículas de látex (Lam, 1997). El interés particular en tal sistema deriva, entre otras razones, de la inmovilización intrínseca que adquirirá el emulsificante hacia las partículas de látex (Guyot, 1994), tal que se impida la desorción de las moléculas de emulsificante.

Lo anterior podría lograrse si se modifica la estructura y función de los emulsificantes de manera que se incorpore a la molécula de esta especie alguna de las siguientes entidades (Schoonbrood, 1997):

- Una estructura generadora de radicales o iniciador (generando un **inisurfs**)
- Una estructura capaz de generar reacciones de transferencia (generando un **transurfs**)
- Una estructura capaz de participar en las reacciones de polimerización, es decir, copolimerizar (generando un **surfmer**)

Al respecto la última clase de moléculas, los emulsificantes polimerizables (Surfmers), en comparación con las dos anteriores tienen la ventaja de que su incorporación en las cadenas poliméricas no necesariamente afecta la rapidez de polimerización o el peso molecular, que son las dos ventajas más importantes de la polimerización en emulsión (altos pesos moleculares con alta rapidez de polimerización)

#### 3.4.1 Emulsificantes polimerizables.

Un emulsificante polimerizable es un monómero que contiene en su molécula un grupo químico soluble en la fase continua de la polimerización; obviamente, en el caso de la polimerización en emulsión el grupo químico unido a la molécula de monómero debe ser soluble en agua.

La estructura de este tipo de especies consiste de tres elementos moleculares: una cadena hidrocarbonada hidrofóbica, un extremo hidrofílico, y un grupo que es capaz de participar en las reacciones de polimerización, en el caso de los emulsificantes polimerizables, este grupo es uno que contiene una doble ligadura. Bajo otro enfoque, podemos decir que un emulsificante polimerizable es un monómero con actividad superficial (figura 3.2)

#### Surfactante polimerizable

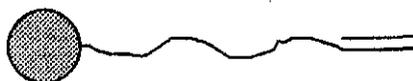


Figura 3.1.- Esquema de un emulsificante polimerizable, en donde se ejemplifica la doble ligadura.

Los emulsificantes polimerizables son usados comúnmente como comonómeros para proveer estabilización durante y después de la polimerización. Este tipo de compuestos también pueden ser utilizados para introducir grupos funcionales que pueden ser utilizados en etapas posteriores, como pueden ser, reacciones de entrecruzamiento o reacción con otros grupos funcionales.

En los sistemas de polimerización por radicales libres, la forma y la frecuencia con la que estos monómeros con actividad superficial se incorporan al copolímero es altamente dependiente de la reactividad de los radicales libres de los dos monómeros y del tamaño de partícula (Schoonbrood, 1997).

Cuando un emulsificante polimerizable es incorporado a una cadena polimérica durante una polimerización en emulsión, sin la adición de ningún emulsificante convencional, algunos sistemas pueden alcanzar niveles de estabilidad óptimos mientras que algunos otros no pueden dar los resultados esperados. A partir de ello se infiere que cualquier sistema en el que se piense utilizar un monómero con actividad superficial debe ser estudiado independientemente para encontrar las combinaciones que den los resultados esperados.

En el proceso de polimerización en emulsión, el uso de emulsificantes polimerizables presume la mejora de algunas de las propiedades de los látex sintetizados con ellos (A. Guyot, 1997). Se han reportado mejoras mediante el uso de surfumeros respecto al uso de emulsificantes convencionales en las siguientes áreas:

1. Estabilidad mecánica de los látex (Green, 1970)
2. Estabilidad química y a electrolitos (Green, 1970)
3. Control de la densidad de carga superficial (Tsuar, 1987)
4. Reducción en la migración del emulsificante (Chen 1985, Lam 1997)
5. Mejoras en la resistencia al agua.
6. Incremento en la adhesión (Onodena, 1994)
7. Obtención de látex con altos niveles de sólidos.
8. Menores niveles de contaminación por emulsificantes en las aguas de coagulación.

Las mejoras en la estabilidad de los látex sintetizados con emulsificantes polimerizables en comparación con los sistemas convencionales se justifican desde el punto de vista de que, en sistemas convencionales, el emulsificante que se encuentra adsorbido en la superficie de las partículas puede desorberse bajo cualquier circunstancia, provocando una disminución en la estabilidad de los látex, siendo el caso cuando se aplican ciclos de congelación o un gran estrés mecánico a estos sistemas. Asimismo, el emulsificante que no está firmemente unido a la partícula tiene la posibilidad de migrar hacia la superficie de las películas, lo cual puede resultar en defectos de adhesión si se espera que la película se utilice para proteger algún sustrato, tal es el caso de las pinturas.

Adicionalmente, durante los procesos de coalescencia se forman dominios con alto contenido de agua, que por el hecho de que el emulsificante tiene la posibilidad de migrar también tendrán una alta concentración de emulsificante. Si la película es expuesta a un ambiente húmedo, la difusión del agua a través de la película de polímero provoca que estos dominios se vean hinchados por agua, provocando un efecto adverso en la protección contra la corrosión de algún sustrato, esto debido a que si se alcanzan niveles superiores de hinchamiento se puede establecer un sistema de percolación mediante el cual la película se hace permeable al agua.

En el caso de los emulsificantes polimerizables, si se requiere recuperar el polímero mediante un proceso de coagulación del látex, la cantidad de emulsificante que será depositada en la fase acuosa será mucho menor, ya que en este caso el emulsificante está covalentemente unido a la superficie de las partículas.

Los emulsificantes más usados son los monómeros que contienen grupos carboxílicos, como pueden ser monómeros que contienen ácido metacrílico o ácido acrílico. Conjuntamente con los ácidos carboxílicos pueden utilizarse también grupos iónicos como pueden ser ácido fosfórico, aminas, pirrolidonas y piridina.

### 3.4.2 Características óptimas de los Emulsificantes polimerizables

Las características que deben tomarse en cuenta para seleccionar a un emulsificante reactivo son su solubilidad, su reactividad y la naturaleza y colocación del grupo polimerizable en la molécula.

**Solubilidad:** La solubilidad en la fase acuosa debe ser limitada, expresada en una cmc baja. Ya que si el emulsificante tiene una solubilidad alta la partición del emulsificante puede inclinarse hacia la fase acuosa, lo que en primer término puede provocar un decremento en la estabilidad del sistema; en segundo lugar se puede favorecer la ocurrencia de reacciones adversas en la fase acuosa, como la formación de polielectrolitos. (Unzué, 1997)

Una cmc baja se logra asegurándose de que la porción no polar tenga la longitud adecuada (por lo menos  $C_{10}$ ), además es deseable que la porción polar tenga un volumen y carga grande, de tal forma que se comporte de forma independiente con el pH.

**Reactividad:** En términos de polimerización, el componente reactivo de los emulsificantes debe poder copolimerizar cuantitativamente con otros monómeros, además de que su homopolimerización debe ser limitada. Se ha demostrado que cuando un emulsificante polimerizable tiene gran reactividad y una gran capacidad de homopolimerizar, este puede formar polielectrolitos en la fase acuosa (Guillaume, 1990)

Si el emulsificante no es lo suficientemente reactivo, no se incorpora a la cadena polimérica, funcionando sólo como un emulsificante convencional. Si es demasiado reactivo, su conversión a lo largo de la reacción será elevada, por lo que al crecer el tamaño de la partícula puede quedar ocluido en su interior y, por consiguiente, no tener actividad como agente estabilizador. Para evitar que el emulsificante quede ocluido, éste no debe reaccionar en las etapas iniciales de la polimerización, ya que a partir de estas etapas el tamaño de partícula puede crecer significativamente (Schoonbrood, 1997)

Para garantizar un alto nivel de incorporación sobre la superficie final de las partículas, el **surfmer** debe poder llegar a altas conversiones hacia el final de la reacción, que es la etapa en donde el tamaño de partícula no se incrementa significativamente.

De lo anterior podemos concluir que es preferible tener un emulsificante polimerizable con un grupo de reactividad intermedia, en donde la reactividad global del sistema dependerá del sistema de monómeros empleado. Así podemos decir que un buen **surfmer** deberá tener las siguientes relaciones de reactividad,  $r$  (Asua, 1997):

$$r_{surfmer} \rightarrow 0 \quad (3.1)$$

$$0.5 < r_{comonómeros} < 10 \quad (3.2)$$

**Naturaleza y ubicación del grupo polimerizable:** La estructura del grupo polimerizable determina la reactividad intrínseca del emulsificante polimerizable, ya que existen diferencias marcadas entre grupos acrilato, metacrilato, estirenicos, acrilamida, ésteres vinílicos o maléicos.

Aunado a esto se han reportado diferencias en la reactividad de algunos grupos con respecto a la ubicación de la entidad reactiva en la cadena hidrofóbica; por ejemplo, se reportaron diferencias en la reactividad de algunos emulsificantes derivados de ácidos insaturados cuando se cambia la posición de la doble ligadura. (Tang, 1994)

### 3.5 PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

#### Introducción.

En los últimos años se ha mostrado gran interés en el desarrollo y caracterización de emulsificantes que tengan la capacidad de polimerizar en sistemas en emulsión o suspensión; ya que mediante el uso de estos emulsificantes, que en principio quedarán anclados mediante una unión química a la partícula de látex, muchos de los problemas encontrados en la utilización de emulsificantes convencionales pueden ser evitados o por lo menos minimizados.

#### 3.5.1 Objetivos.

- Realizar la síntesis de algunos emulsificantes derivados del anhídrido maléico (maleatos) con posible actividad superficial.
- Realizar la caracterización de los emulsificantes sintetizados.
- Evaluar la efectividad de los compuestos sintetizados en la polimerización en emulsión de estireno.
- Evaluar el efecto de los compuestos sintetizados sobre las características del poliestireno sintetizado (Peso molecular y Tg del polímero)

Cabe mencionar que, aunque la utilización de derivados del anhídrido maléico como emulsificantes polimerizables ha sido reportada en más de una ocasión, hasta este momento no se ha llevado a cabo un estudio comparativo completo de la actividad de estos derivados.

#### 3.5.2 Potencial del Anhídrido Maléico como emulsificante polimerizable

Los factores que sitúan al anhídrido maléico como un buen precursor para la síntesis de emulsificantes polimerizables son los siguientes:

- Facilidad para la obtención de ésteres con cadena hidrocarbonada larga.
- Capacidad de copolimerizar con una amplia gama de monómeros vinílicos.
- Baja capacidad de homopolimerizar en fase acuosa.
- Reactividad del doble enlace vinílico.

**Reacciones de esterificación:** El anhídrido maléico, al ser un anhídrido interno es capaz de generar dos derivados esterificados al reaccionar con uno o dos alcoholes diferentes. Se ha observado que el anhídrido maléico reacciona casi instantáneamente con alcoholes primarios de cadena corta, obteniéndose rendimientos muy elevados aún a temperatura ambiente para reacciones de mono esterificación (Sieget, 1947). En el caso de alcoholes de cadena larga, la reacción no es tan rápida pero también es posible alcanzar altos niveles de esterificación.

Se ha reportado que los compuestos con cadenas hidrofobicas de por lo menos 6 carbonos, derivados del anhídrido maléico, presentan actividad superficial.(Guyot, 1997)

**Homopolimerización y Copolimerización:** Por muchos años se creyó que el anhídrido maléico no homopolimerizaba, pero actualmente se sabe que es posible llevar a cabo la homopolimerización, obteniéndose materiales con bajo grado de polimerización (aproximadamente 25 a 30). Cabe mencionar también que las metodologías para lograr la homopolimerización son, en términos generales, poco convencionales, por lo que en el caso de sistemas de polimerización en emulsión convencionales podemos considerar que el anhídrido maléico y sus derivados no sufrirán reacciones de homopolimerización (Trivedi, 1982).

En el caso del comportamiento del anhídrido maléico y sus derivados en sistemas de copolimerización, se ha comprobado mediante diversos estudios que el anhídrido maléico copolimeriza activamente con una variedad amplia de monómeros como el estireno, acetato de vinilo, ácido acrílico, acrilato de butilo, metil meta acrilato, butadieno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, esteres vinílicos, esteres acrílicos y acrilamidas.

**Reactividad del doble enlace:** En estudios (Schoonbrood, 1997) en donde se comparó la reactividad de derivados del ácido acrílico y crotonico con derivados del anhídrido maléico, se verificó que para el sistema estireno/acrilato de butilo/ ácido acrílico, los derivados con funcionalidad acrílica fueron los mas reactivos, mientras que los derivados del anhídrido maléico mostraron una reactividad intermedia con respecto a los otros dos tipos de derivados. (tabla 3.1).

Tabla 3.1: Relaciones de reactividad determinadas por Schoonbrood, 1997

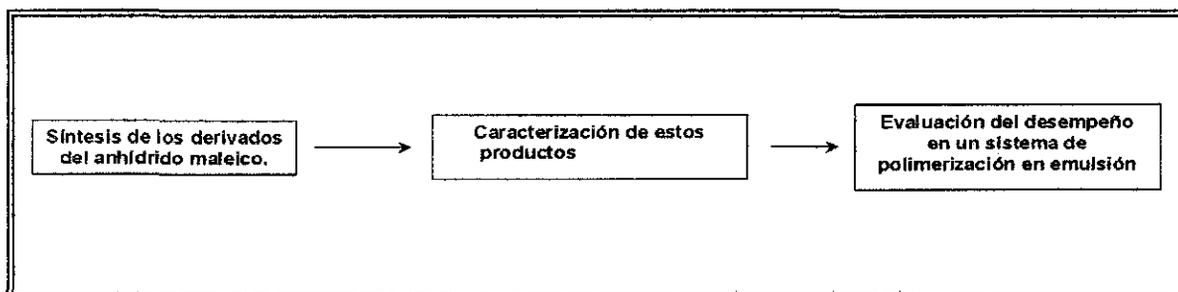
	$r$ Derivado	$r$ Comonomeros
Derivados del ácido acrílico	2.6	0.4
Maleatos	0	8
Derivados del ácido crotonico	0.01	26

Además de todo lo anterior es necesario resaltar que los derivados del anhídrido maléico son una de las posibilidades para introducir grupos carboxílicos en la superficie de las partículas, ya que estos pueden incrementar la adhesión sobre varios sustratos, además de mejorar las propiedades físicas y coloidales de las emulsiones (Hen, 1974).

### 3.5.3 Estructura del trabajo

El trabajo se desarrolló de acuerdo al siguiente esquema (figura 3.2), los detalles operativos aparecen en el siguiente capítulo.

Figura 3.2: Estructura del trabajo.



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

### 3.6 BIBLIOGRAFIA

1. Bakker, J. "Phillips Res. Rep."7,344 (1952)
2. Chen S.A., Chang H.S., *J. Polym. Sci Polym. Chem*, 23, 2615 (1985).
3. Dunn A.S. "Emulsión Polymerization" IRJA PIIRMA ed. Academic Press. Inc. (1982)
4. Green B.W., *J. Colloid Interf. Sci.*,33, 393 (1970).
5. Guillaume J.L., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 28, 137 (1990).
6. Guyot A., Goux A., *Journal of applied polymer science*, 65,2289 (1997).
7. Guyot A., Tauer K., *adv. Polym. Sci.*, 43, 111 (1994).
8. Hen J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 49, 3 (1974)
9. Lam S., A. C. Hellgren, *Journal of applied polymer science*, 66,187 (1997).
10. Onodena J. *Pat.* 06239908 (1994). Japon.
11. Polymer Handbook, John Wiley and Son, 3 ed., N.Y. (1989).
12. Schoonbrood Harold A.S., *Macromolecules*, 30, 6024 (1997).
13. Schoonbrood Harold A.S., *Macromolecules*, 30, 6034 (1997).
14. Sieget E.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1475 (1947).
15. Tang R.H. *US . Pat.* 5296627 (1994). USA.
16. Trivedi, Culbertson, "Maleic anhydride" 1 ed., Plenum Press. N.Y. (1982)
17. Tsuar S.L., *J. Colloid Interf. Sci.*, 115, 450 (1987).
18. Unzué M.J., Asua J.M., *Journal of applied polymer science*, 66, 1803 (1997).

**CAPITULO 4**

**SINTESIS DE EMULSIFICANTES POLIMERIZABLES**

En este capítulo se describe la propuesta experimental seguida para la obtención de algunos emulsificantes reactivos, además de la metodología seguida para su caracterización.

**4.1 PROPUESTA DE SINTESIS**

El anhídrido maléico es un buen precursor para la obtención de emulsificantes polimerizables, ya que sus derivados cumplen con los principales requerimientos planteados, como lo muestra la tabla 4.1, en donde observamos que dichos derivados muestran una tendencia marcada hacia la copolimerización con un espectro amplio de monómeros.

**Tabla 4.1.- Reactividad mostrada por algunos derivados maléicos frente a diferentes monómeros. (Toyoda, 1983, Bengough 1967)**

	Estireno	Acrilato de Butilo	MMA		
	$r$ Estireno	$r$ Maleatos	$r$ AB	$r$ Maleatos	$r$ MMA
<b>Maleatos</b>	8-10	0	>10	0	354

La tabla muestra, que en el caso del estireno y el acrilato de butilo los maleatos tienen una capacidad moderada de copolimerizar respecto al metil meta acrilato, que muestra una relación de reactividad en copolimerización mucho mayor a la reportada para los otros dos monómeros.

Por otra parte, se ha reportado que los derivados del anhídrido maléico con cadenas hidrofóbicas de por lo menos 6 carbonos presentan actividad superficial, además de que es posible obtener emulsiones con tensión superficial alta, utilizando incluso una concentración de emulsificante equivalente a 100 veces la cmc. (Tauer, 1990)

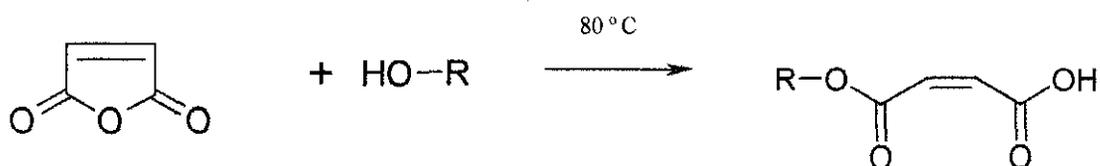
La utilización de derivados del anhídrido maléico, también es una posibilidad de introducir grupos carboxílicos en la superficie de las partículas, ya que éstos pueden incrementar la adhesión sobre varios sustratos, además de mejorar las propiedades físicas y coloidales de las emulsiones.

El procedimiento para la obtención de mono alqui maleatos con diferentes longitudes de cadena ha sido reportado por J. Hen (1974) y perfeccionado por Guyot (1997) de forma que se obtienen derivados con alta pureza y rendimientos elevados.

Dentro de las síntesis propuestas se plantea explorar la variación del comportamiento de los monoésteres del anhídrido maléico con respecto a la longitud de la cadena hidrofóbica y observar adicionalmente el comportamiento de un monoéster en el que la doble ligadura se ubica en uno de los extremos más alejados del grupo polar.

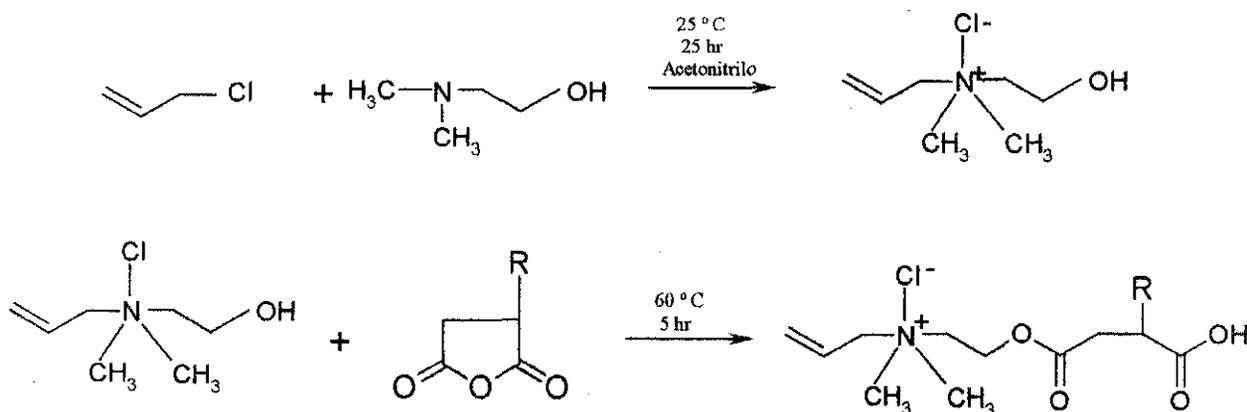
Los esquemas de síntesis considerados aparecen en las figuras 4.1 y 4.2.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Donde R varía de C8 a C16

Figura 4.1 Obtención de los monoalquil maleatos



Donde R=

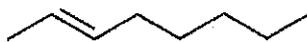


Figura 4.2 Obtención de la sal de amonio (sal A)

## **4.2 SINTESIS DE EMULSIFICANTES POLIMERIZABLES**

### **4.2.1 Síntesis de los monoalquil maleatos**

En el caso del monoocil maleato (MOM), el monodecil maleato (MDM), el monododecil maleato (MDDM) y el monohexadecil maleato (MHDM) los pasos seguidos para la síntesis fueron los siguientes :

Cantidades equimolares de Anhídrido maléico ( 0.5 mol) y el alcohol correspondiente (0.5 mol) fueron colocadas en un reactor de vidrio enchaquetado, calentadas hasta 80 ° C y agitadas durante 2 hr durante las cuales se burbujeo nitrógeno continuamente. Al final de este período, se agregaron 150 ml. de heptano, agitando hasta obtener una solución homogénea.

La solución fue dejada a temperatura ambiente por 5 hr, al final de las cuales se observó la formación de cristales blancos de aspecto brillante en todos los casos, los cuales fueron recristalizados nuevamente con 150 ml. de heptano, filtrados y secados al vacío a una temperatura de 40 ° C por 3 hr.

### **4.2.2 Obtención de la sal cuaternaria de amonio. (salA)**

La obtención del cloruro de N-alil N,N-dimetil N-oxi etil (octenil hidroxil) succinil amonio (sal A) fue realizada de acuerdo al esquema presentado.

La síntesis se llevó a cabo de la siguiente forma. Cantidades equimolares de Cloruro de alilo (0.5 mol) y N, N dimetil etanol amina (0.5 mol) fueron colocadas en un reactor de vidrio acompañadas de 80 g. de acetonitrilo como disolvente. La mezcla de reacción fue mantenida con agitación constante a una temperatura de 25 ° C. por un tiempo de 25 hr. Al final de las cuales se observó la formación de cristales blancos sumamente solubles en agua, correspondientes al cloruro de N,N dimetil N-etanol N -alil amonio. En este punto fueron agregados 0.5 moles de Anhídrido 2-octenil succínico. La mezcla de reacción fue mantenida a 60 ° C por 5 hr. Se obtuvo una solución viscosa color ámbar. Finalmente, el disolvente fue retirado de la mezcla de reacción mediante destilación al vacío.

4.3 CARACTERIZACION DE LOS EMULSIFICANTES POLIMERIZABLES OBTENIDOS

4.3.1 Caracterización estructural.

La estructura de los Surfmers obtenidos fue verificada utilizando las técnicas de FTIR y NMR con un equipo Nicolet 730 y Varian 500 respectivamente; las tablas de asignación en cada caso aparecen a continuación (tablas 4.2 y 4.3), mientras que los espectros completos se encuentran en el anexo I de este trabajo. (figuras 4.7 a 4.13)

En ellas se observan las bandas características de la doble ligadura propia de los maleatos situada entre 1620 y 1650  $\text{cm}^{-1}$ , la banda característica de los carbonilos de los ésteres del anhídrido maléico, situadas entre 1720 y 1740, y finalmente la banda correspondiente a la doble unión con el oxígeno en los carbonilos, cerca de 1175  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabla 4.2 Asignación de grupos en FTIR para los productos obtenidos

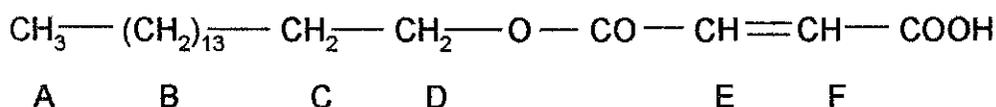
Grupo	MOM	MDM	MDDM	MHDM	Sal A	
Numero de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )						
C=C	Doble ligadura	1635	1635	1653	1650	1638
COOR	Ester	1168	1189	1175	1162	1188
C=O	Ester	1733	1728	1745	1715	1731

En lo que respecta a los espectros de resonancia, los valores de los desplazamientos calculados que se muestran en la tabla, corresponden a las estructuras de los compuestos sintetizados, que concuerdan también con los valores encontrados por otros investigadores (Abele, 1999)

Tabla 4.2 Asignación de grupos en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del mono hexadecil maleato.

Grupo	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm (Abele, 1999)
A (3H, $\text{CH}_3$ );	0.857	0.88
B (26 H, $(\text{CH}_2)_{13}$ );	1.25	1.26
C (2H, $\text{CH}_2$ );	1.712	1.72
D (2H, $\text{CH}_2\text{O}$ );	4.247	4.28
E (1H, =CH),	6.35	6.35
F (1H, =CH)	6.42	6.5

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



La pureza de cada producto fue determinada mediante la titulación del grupo ácido remanente en cada molécula, utilizando para ello un titulador automático Mettler Toledo 40RC, en donde se implemento una técnica de titulación potenciométrica. El electrodo utilizado fue el DG111 LS que es un electrodo combinado capaz de realizar lecturas de potencial en medios en donde se tienen presentes solventes orgánicos, ya que para poder solubilizar los monoésteres obtenidos fue necesario utilizar una mezcla 70/30 de agua e isopropanol. Los resultados en cada caso se muestran en la tabla 4.4.

**Tabla 4.4** Resultados de la pureza de los emulsificantes sintetizados

	MOM	MDM	MDDM	MHDM	salA
Pureza %	96.45	97.51	96.78	93.52	93.05
	95.0 <sup>2</sup>		93.0 <sup>1</sup>	90.0 <sup>3</sup>	

1 (Guyot, 1997), 2 (Zicmanis,1997), 3 (Abele,1999)

Como podemos observar, las purezas determinadas en todos los casos fueron superiores a 92 %, en el mejor de los casos el MDM registro una pureza de 97.5 %, considerando que los emulsificantes que se utilizan a escala industrial tienen una pureza muy similar a la de los compuestos sintetizados se definió que los niveles alcanzados son adecuados en la utilización de estos compuestos como emulsificantes.

La temperatura de fusión de cada material fue determinada utilizando un analizador térmico DSC marca Dupont DSC 910, los resultados aparecen en la tabla 4.5., mientras que los termogramas correspondientes se encuentran en el anexo I en las figuras 4.1 a 4.6

**Tabla 4.5** Resultados del Pf de los emulsificantes sintetizados

	MOM	MDM	MDDM	MHDM	salA
T <sub>f</sub> °C	35	44	60	74	-
	33-34 <sup>1</sup>	43-44 <sup>1</sup>	58-59 <sup>1</sup>	71-72 <sup>1</sup>	

1 (Abele,1999)

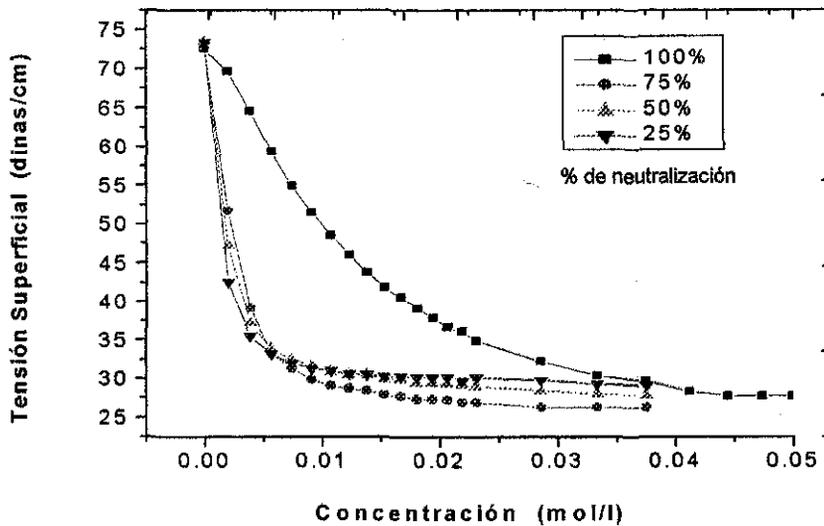
TESIS CON FALLA DE ORIGEN

4.3.2 Determinación de la CMC.

La concentración micelar crítica de cada material fue determinada midiendo la tensión superficial de soluciones con diferentes grados de neutralización, ya que los compuestos sintetizados no fueron totalmente solubles en agua debido a su naturaleza hidrofóbica. (Los valores determinados aparecen en el anexo IV)

Las determinaciones se realizaron en un tensiometro capilar (Sensadyne 6000) utilizando N<sub>2</sub> como gas de arrastre, a la misma temperatura. El comportamiento de la tensión superficial con respecto al grado de neutralización de todos los productos aparece en las Figuras 4.3 a 4.7.

Figura 4.3 .- Comportamiento de la tensión superficial del Mono octilmaleato con el porcentaje de neutralización.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 4.4.- Comportamiento de la tensión superficial del Mono decil maleato con el porcentaje de neutralización.

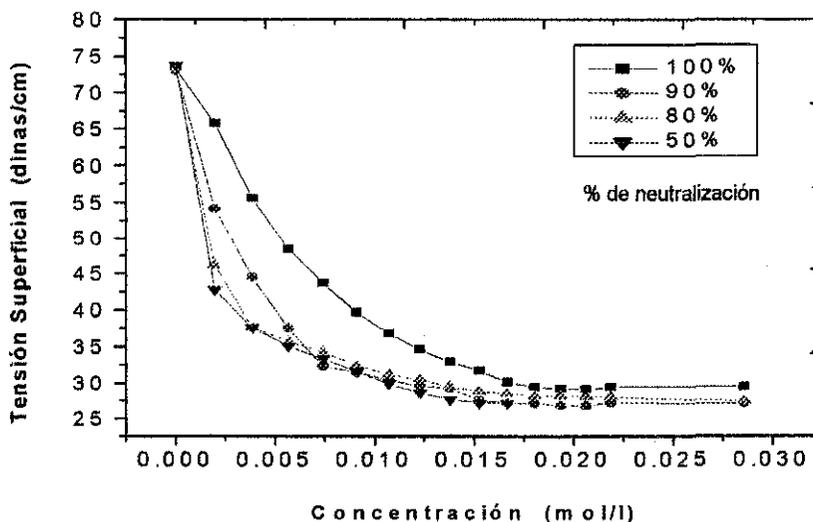
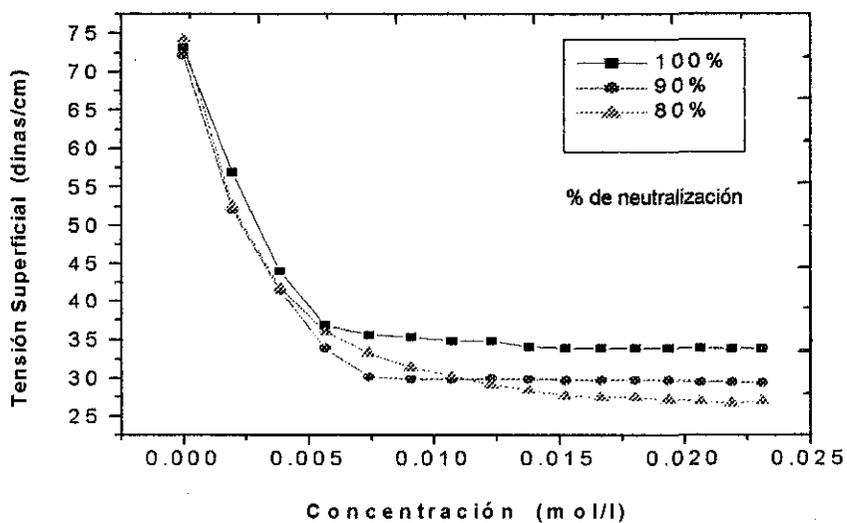


Figura 4.5.- Comportamiento de la tensión superficial del Mono dodecil maleato con el porcentaje de neutralización.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.6.- Comportamiento de la tensión superficial del Mono hexadecil maleato con el porcentaje de neutralización.

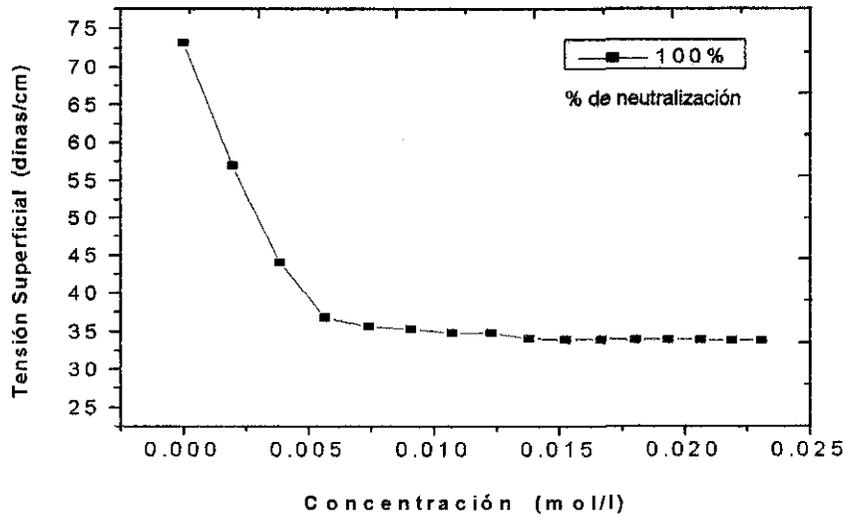
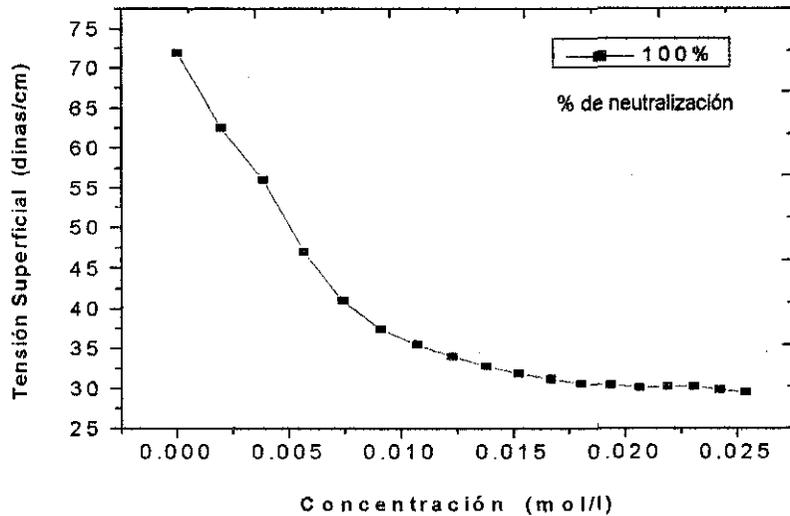


Figura 4.7.- Comportamiento de la tensión superficial de la salA con el % de neutralización.



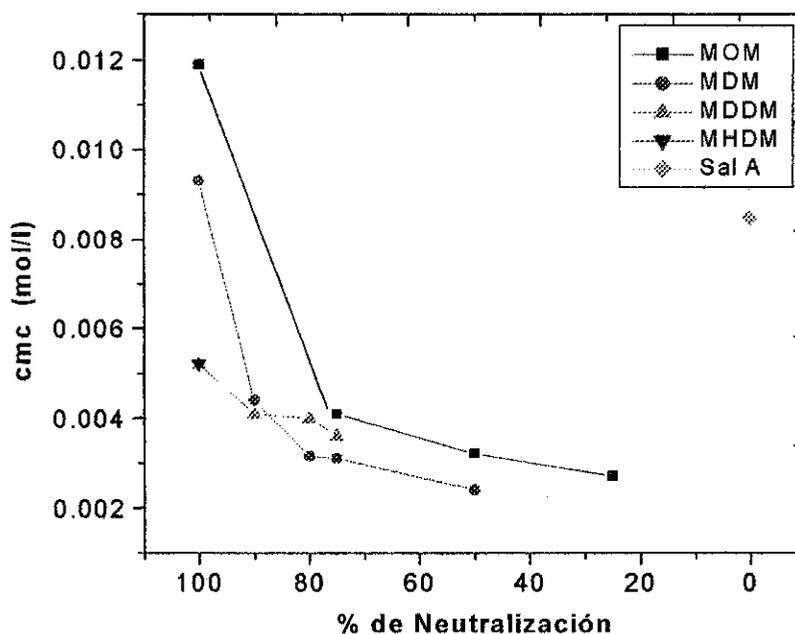
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La concentración micelar crítica en todos los casos fue calculada utilizando el método de las tangentes en las gráficas de tensión superficial contra la concentración, para ello es necesario trazar una tangente en la primera sección de la curva de tensión superficial (sección de alta variación de la tensión superficial con la concentración) y una tangente en la porción final de la curva (meseta de baja variación de la tensión superficial con la concentración), la cmc se obtiene al interceptar las dos tangentes. Los resultados del cálculo de la concentración micelar crítica para cada emulsificante se resumen en la Tabla 4.6 y la figura 4.8

Tabla 4.6.- Resultados de la determinación de la cmc a 19 °C

% Neutralización	MOM	MDM	MDDM	MHDM	salA
100	0.0119	0.0093	0.0052	0.0052	0.0085
90		0.0044	0.0041		
80		0.0031	0.0040		
75	0.0041	0.0031	0.0036		
50	0.0032	0.0024			
25	0.0027				

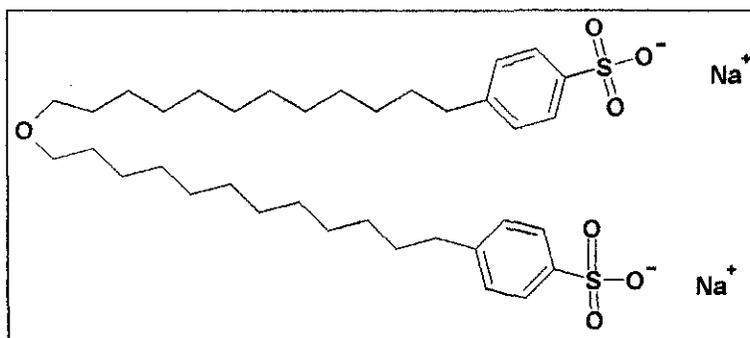
Figura 4.8.- Comportamiento de la cmc de los emulsificantes sintetizados con el porcentaje de neutralización.



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Como podemos observar los valores de tensión superficial son adecuados, ya que por ejemplo el Dodecil sulfato de sodio (SDS) y el DPOS45 (Emulsificante comercializado por Cytec, que es ampliamente utilizado en la industria), cuya estructura se muestra a continuación (figura 4.10), muestran niveles de concentración micelar crítica de 0.007 y 0,008 molar respectivamente, lo cual nos permite concluir que la actividad superficial mostrada por los compuestos sintetizados será adecuada para su aplicación en polimerización en emulsión.

Figura 4.9 .- Estructura del DPOS45, emulsificante contra el cual se realizaron las comparaciones en polimerización en emulsión.



Factores como la rapidez de descomposición del iniciador (en este caso el persulfato de potasio) pueden variar con respecto al pH del medio, por lo que fue necesario verificar el pH de los emulsificantes obtenidos, la medición fue hecha en disoluciones acuosas con una concentración 0.1 M con diferentes grados de neutralización, esto con el objetivo de seleccionar la condición a utilizar en los sistemas de polimerización en emulsión, los resultados aparecen a continuación (tabla 4.7)

Tabla 4.7.- Resultados de la determinación de pH a 20 °C

% Neutralización	MOM	MDM	MDDM cmc (mol/l)	MHDM	salA
100	5.69	6.52	4.40	3.7	3.98
90		4.39	2.99		-
80		3.99	2.67		-
75	4.81	3.59	2.63		2.26
50	4.29	3.00			1.88
25	3.73	2.89			1.67

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Como podemos observar, el pH de los emulsificantes con bajos niveles de neutralización (por ejemplo 25 % de neutralización) es demasiado bajo, lo cual, provocaría un aumento en la rapidez de descomposición del persulfato de potasio, por ello, se decidió que los emulsificantes a utilizar serian neutralizados al 100% al aplicarlos en la polimerización en emulsión de estireno.

#### 4.4 BIBLIOGRAFIA

1. Bengough W.I., Goldrich D., *Polymer J.*, 3, 117 (1967).
2. Guyot A., Goux A., *Journal of applied polymer science*, 65,2289 (1997).
3. H. Schoonbrood, *Journal of Polymer Science, part A, Polymer Chemistry*, 35,2561 (1997).
4. H. Schoonbrood, *Macromolecules*, 30,6024 (1997).
5. H. Schoonbrood, *Macromolecules*, 30,6034 (1997).
6. Hen J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 49, 3 (1974).
7. K. Urushido, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 19,245 (1981).
8. M. Dreja, *Macromol. Rapid Commun.*, 17, 825 (1996).
9. M. Dreja, *Macromolecules*, 31, 272 (1998).
10. S. Âbele, A. Zicmanis *Langmuir*, 15, 1033 (1999).
11. S. Âbele, A. Zicmanis *Langmuir*, 15, 1045 (1999).
12. S. Âbele, *Polymers for advanced technologies, Polym. Adv. Techn.*, 10, 1 (1999).
13. Sadtler, "*Infrared Spectra Atlas*" Sadtler Research Laboratories (1980).
14. Tauer K., *Makromol Chem. Macromol. Symp.*, 3, 107 (1990).
15. Toyoda N. Yoshida *Polymer J.* 15, 225 (1983).
16. Trivedi, Culbertson, "*Maleic anhydride*" 1 ed., Plenum Press. N.Y. (1982).

**CAPITULO 5**

**SINTESIS Y RESULTADOS DE EMULSIONES DE POLIESTIRENO**

En este capítulo se describe el procedimiento experimental seguido para la evaluación de los surfactantes reactivos sintetizados, para ello se utilizó un sistema de polimerización en emulsión convencional como lo es la polimerización en emulsión de estireno, además se presenta la metodología seguida para la caracterización analítica de los látex obtenidos.

**5.1 PROPUESTA DE EVALUACIÓN**

Al diseñar los sistemas de polimerización, se decidió trabajar con un pH inicial entre 4 y 6, por lo que fue necesario neutralizar al 100% todos los surfactantes sintetizados antes de utilizarlos, ya que se debe tomar en cuenta que conforme la reacción procede, el pH del sistema se reduce por la acción de la descomposición del iniciador. Además de que, al tener presente al surfactante completamente soluble en la fase acuosa, favorecemos que se distribuya en la superficie de las partículas.

El esquema experimental planteado (Tabla 5.1) contempla la variación del porcentaje de adición de cada surfactante (2, 4 y 6 % en peso en cada caso), sobre la base de la cantidad total de estireno alimentada al sistema.

**Tabla 5.1.- Esquema experimental aplicado.**

Componente	Corrida		
	1	2	3
		( <b>%</b> )	
H <sub>2</sub> O	69.25	68.65	68.05
Estireno (St)	30	30	30
Iniciador (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	0.15	0.15	.015
Surfactante	0.6	1.2	1.8

- En el caso de la utilización del surfactante SalA el sistema de iniciación consistió en un sistema de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Además de la aplicación de los surfactantes reactivos sintetizados, y con el fin de poder contrastar los resultados se realizó una serie de reacción equivalente a las descritas en la tabla 5.1, sólo que en este caso se utilizó el surfactante DPOS45 (Cytec) como referencia, el cual muestra un desempeño excelente en el sistema elegido (cmc de 0.007 mol/l), además de que no tiene la posibilidad de reaccionar.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

## 5.2 SINTESIS DE LAS EMULSIONES

Todos los experimentos de síntesis fueron realizados en un sistema de polimerización en batch en un reactor de vidrio enchaquetado de 1 litro de capacidad con una configuración similar a la mostrada en la siguiente figura (figura 5.1)

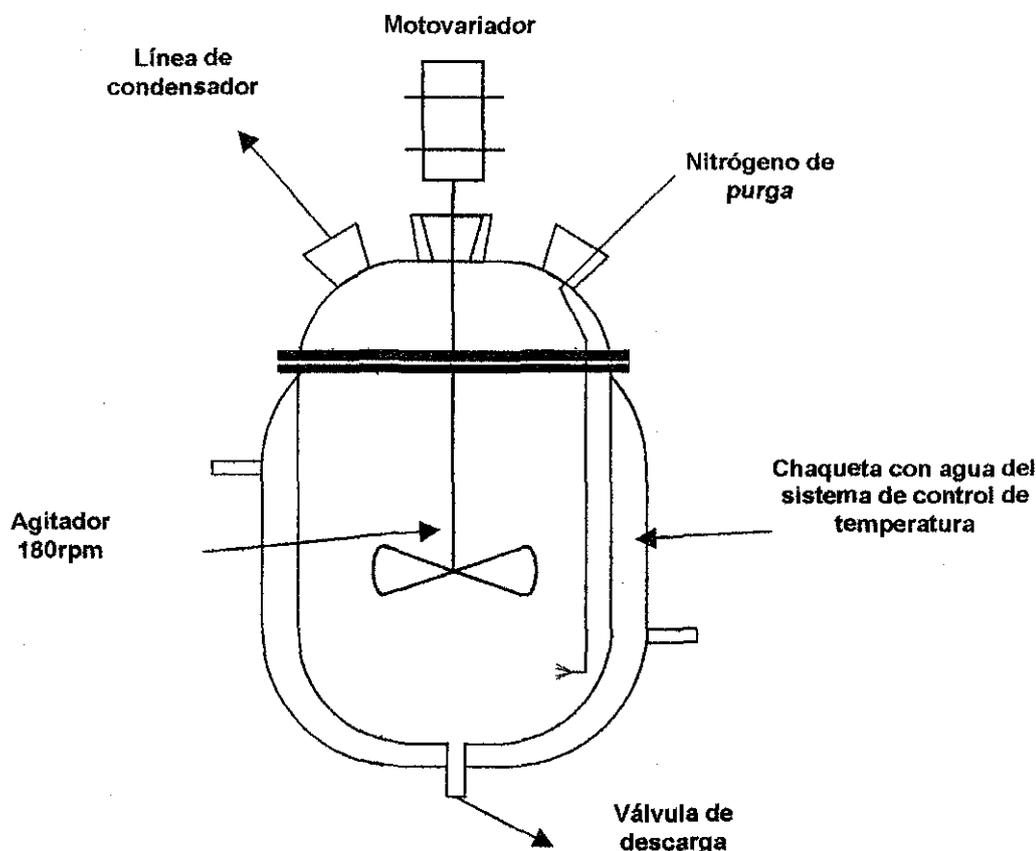


Figura 5.1 Esquema del reactor empleado en la síntesis de los látex propuestos

Los pasos seguidos durante la síntesis fueron los siguientes:

- El surfactante fue neutralizado al 100 % con una solución de hidróxido de sodio 0.5 M. De acuerdo a la pureza determinada para cada surfactante.
- La cantidad de agua se ajustó para considerar la porción utilizada en la neutralización de cada surfactante.
- El agua deionizada, el surfactante y el estireno fueron cargados simultáneamente en el reactor, esta mezcla fue degasificada a 50 ° C durante 15 minutos utilizando una corriente de nitrógeno
- Una vez alcanzada la temperatura de reacción ( 60°C) se procedió a la adición del iniciador (Punto considerado como  $t=0$  para el cálculo de la conversión).
- El seguimiento de la reacción se realizó manteniendo la temperatura constante en todo momento.

### 5.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS LATEX OBTENIDOS

En el transcurso de la polimerización se tomaron muestras del sistema a intervalos de tiempo regulares, con el objeto de seguir la conversión del sistema gravimétricamente y el tamaño de partícula.

#### 5.3.1 Cálculo de la conversión de Estireno a poliestireno

La determinación de la conversión del Estireno durante la reacción de polimerización se realizó por análisis gravimétrico, utilizando el calculando del porcentaje de sólidos en cada punto de muestreo de acuerdo a la siguiente relación:

$$X_{st} = \frac{\%P_i - \%I_0 - \%S_0}{\%M_0}$$

Donde

$\%P_i$  es el porcentaje de polímero en la muestra *i*.

$\%I_0$  es el porcentaje de sólidos asociados al iniciador en el inicio de la reacción.

$\%S_0$  es el porcentaje de sólidos asociados a los surfactantes al inicio de la reacción.

$\%M_0$  es el porcentaje de sólidos asociados al monómero al inicio de la reacción.

El porcentaje de sólidos de polímero en cada punto de muestreo fue calculado a partir del peso del residuo seco obtenido a partir del látex total secado durante 2 horas a 110 °C.

Las gráficas que a continuación se muestran corresponden a la conversión del estireno durante la síntesis de los látex en cada condición. Los resultados en cada caso aparecen en las figuras 5.2 a 5.7.

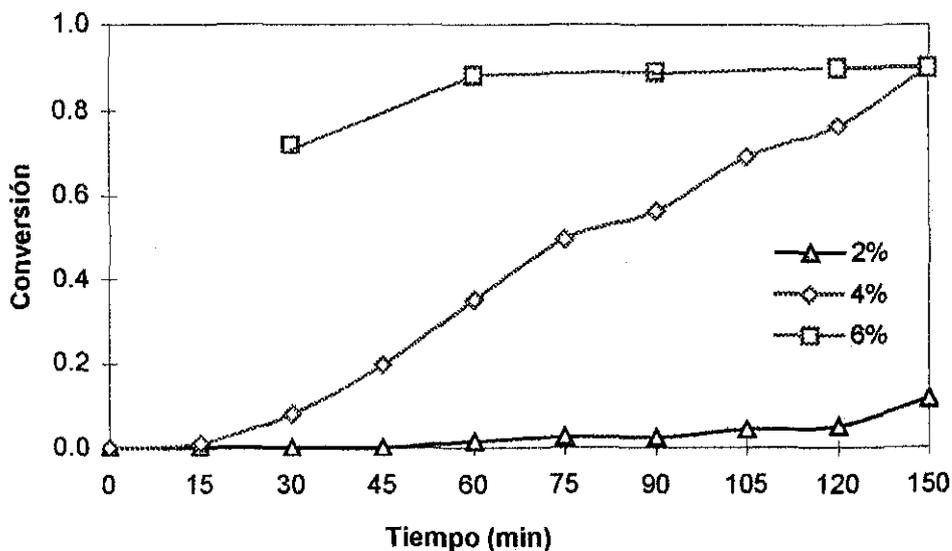


Figura 5.2 Comportamiento de la conversión del estireno con el uso del Mono octil maleato, 2, 4 y 6 % de aplicación en base al estireno.

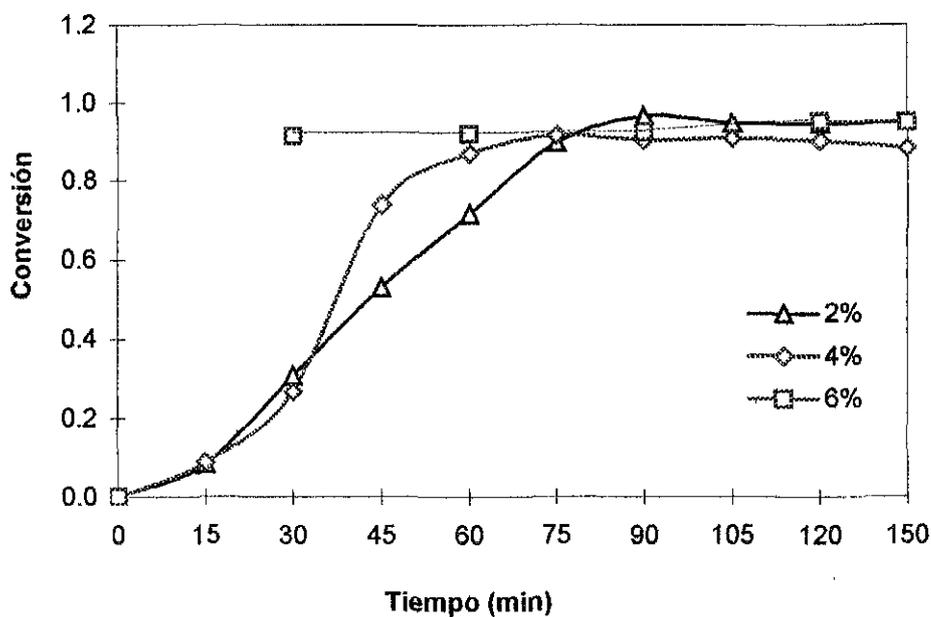


Figura 5.3 Comportamiento de la conversión del estireno con el uso del Mono decil maleato, 2, 4 y 6 % de aplicación en base al estireno.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

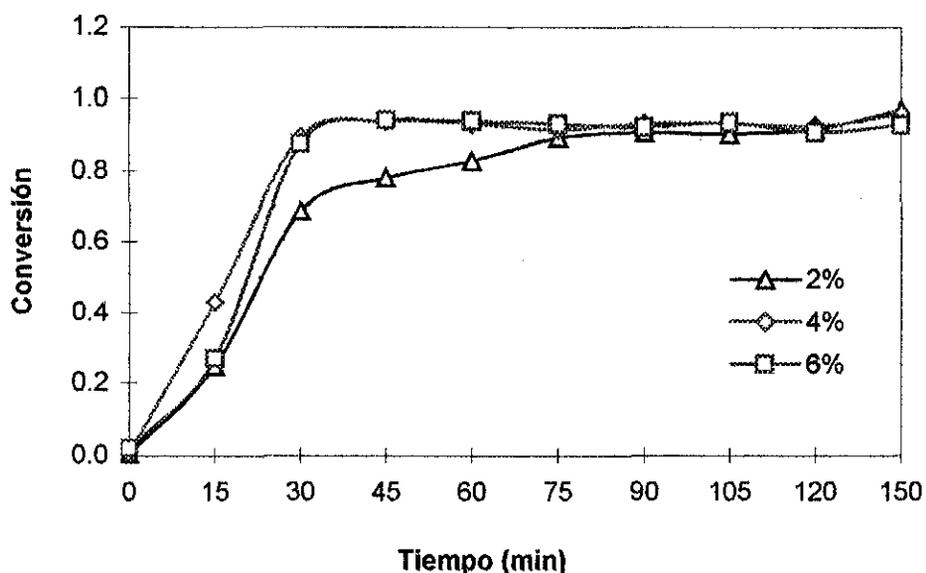


Figura 5.4 Comportamiento de la conversión del estireno con el uso del Mono dodecil maleato, 2, 4 y 6 % de aplicación en base al estireno.

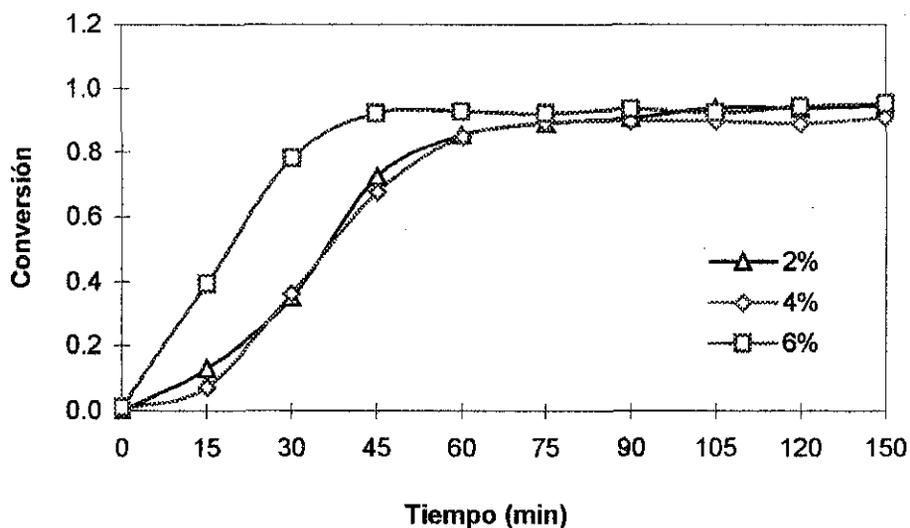


Figura 5.5 Comportamiento de la conversión del estireno con el uso del Mono hexadecil maleato, 2, 4 y 6 % de aplicación en base al estireno.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

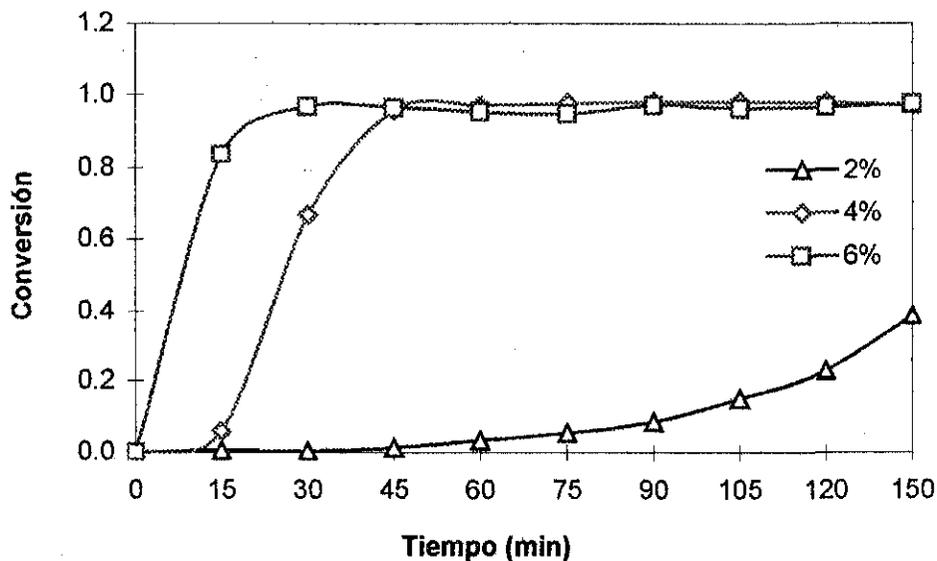
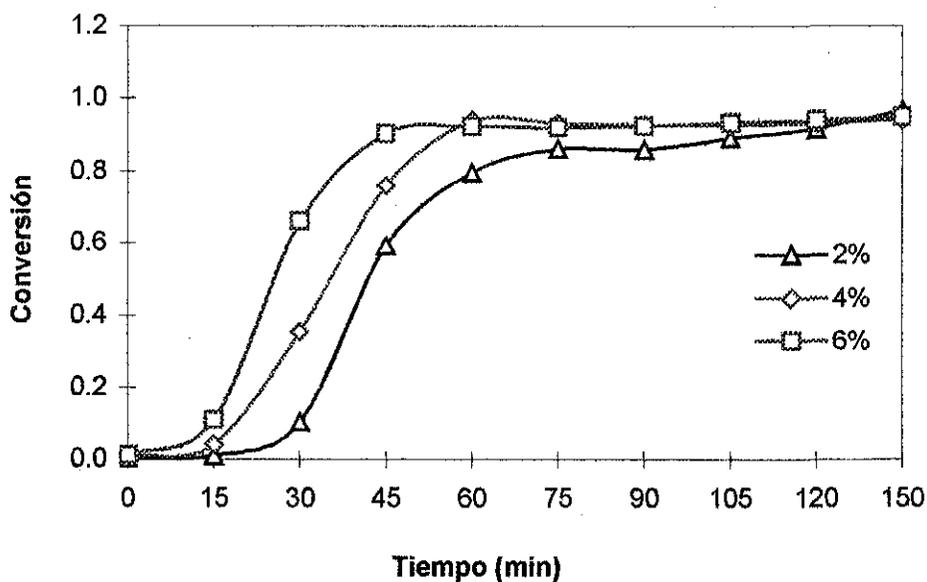


Figura 5.6 Comportamiento de la conversión del estireno con el uso de la sala, 2, 4 y 6 % de aplicación en base al estireno



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

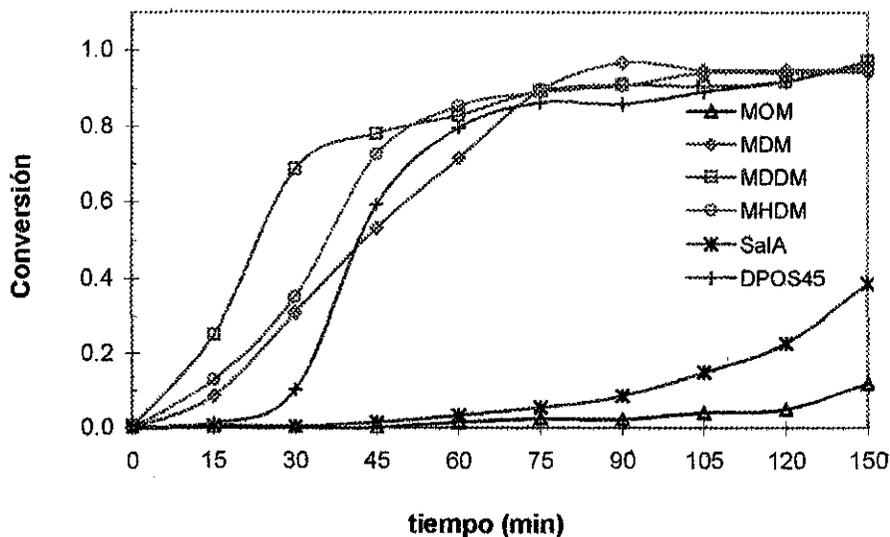
Figura 5.7 Comportamiento de la conversión del estireno con el uso del DPOS45, 2, 4 y 6 % de aplicación en base al estireno

A partir de los resultados mostrados en las figuras 5.2 a 5.7, podemos mencionar que no se observó efecto de la utilización de los surfactantes reactivos sobre la cinética de polimerización del estireno, aún en niveles de uso de 6%, ya que los perfiles de conversión obtenidos son muy similares a los mostrados con el surfactante DPOS45. Unzue (1997) reportó un comportamiento similar al aplicar un surfactante polimerizable derivado del anhídrido maléico (Sodio 3-sulfopropil tetradecil maleato).

En todos los casos, la conversión alcanzada se encuentra entre 90 y 97 %. Excepto en los casos del MOM (2%) y (4%) y la SaIA (2%) en donde no se alcanzaron conversiones adecuadas. Esto pudiera ser provocados por la nucleación de un número de partículas menor que en los otros casos, lo que provoca que en términos globales la conversión del sistema haya sido mucho menor, además de que los tamaños de partícula generados fueron casi del doble de los obtenidos en los demás experimentos.

Al respecto del sistema en el que se utilizó el surfactante de referencia (DPOS45), podemos observar que tuvo un desempeño (conversión vs tiempo) similar al de las corridas realizadas con MHDM. Es importante destacar el hecho, de que en los tres niveles de aplicación estudiados se observó un período de inhibición, lo cual no se observó con ningún otro surfactante, el período de inducción observado puede ser la consecuencia de alguna impureza presente en el surfactante, ya que al ser un surfactante comercial la pureza reportada no se aproxima a 100%.

En las siguientes figuras (figura 5.8 a 5.10) se presenta una comparación del comportamiento de todos los sistemas estudiados con niveles de surfactante similares.



**Figura 5.8 .- Comparación de la cinética de polimerización en emulsión de estireno con 2% de aplicación de surfactante.**

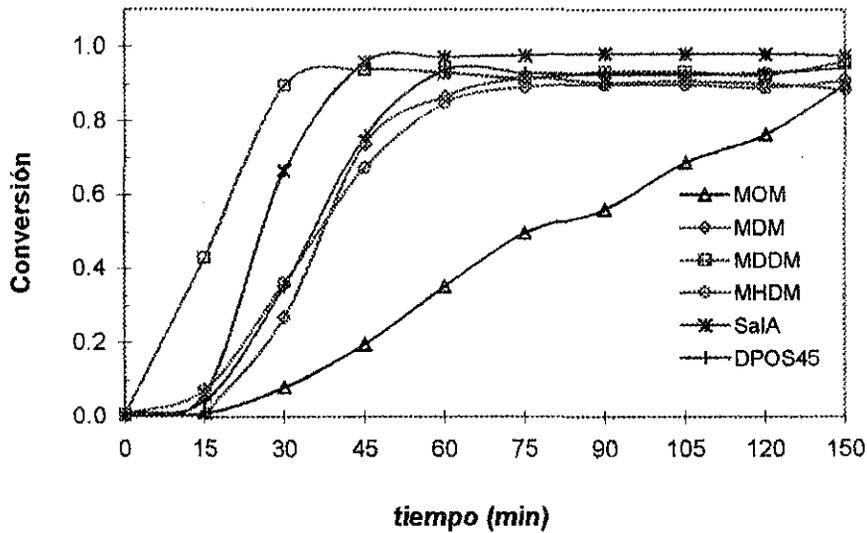


Figura 5.9 .- Comparación de la cinética de polimerización en emulsión de estireno con 4% de aplicación de surfactante.

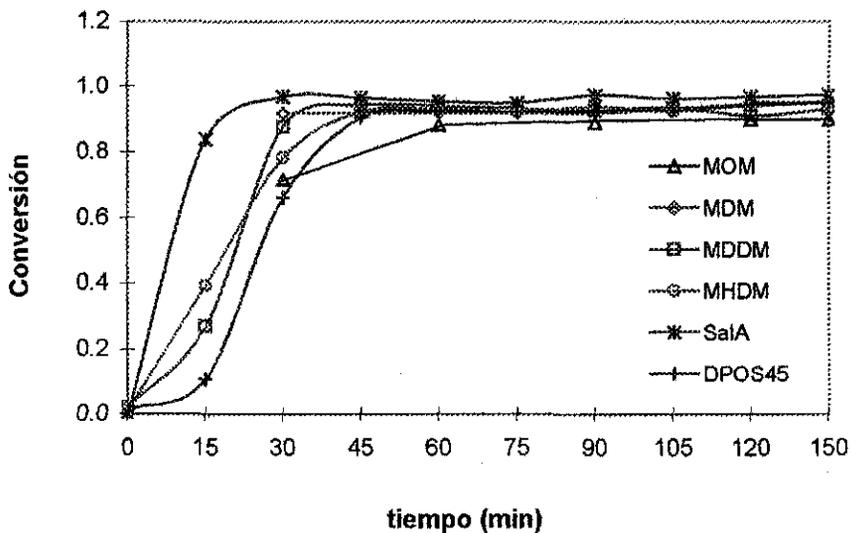


Figura 5.10 .- Comparación de la cinética de polimerización en emulsión de estireno con 6% de aplicación de surfactante.

En general, considerando que el mejor desempeño de los sistemas se observó con porcentajes de aplicación de surfactante de 4 y 6%, podemos decir que el sistema con MDDM mostró mayor reactividad, y que en estos términos la reactividad de los sistemas puede quedar como sigue:

$$MDDM > SaIA > MHDM > MDM > MOM$$

### 5.3.2 Determinación del tamaño de partícula

El seguimiento del desarrollo de la distribución de tamaño de partícula en cada síntesis se realizó utilizando la técnica de dispersión de luz en un equipo Nicomp 370 equipado con un láser de 370 nm.

Las muestras fueron diluidas con agua desionizada para asegurar que no se tendría una contribución significativa de reflexiones múltiples de partículas, las determinaciones se realizaron acondicionando cada muestra a 25°C antes de la determinación.

La variación del número promedio de partículas durante cada síntesis fue calculada utilizando el tamaño de partícula promedio obtenido, de acuerdo a la siguiente relación:

$$N_c = \frac{m_p^0}{\frac{3}{4} \pi r_p^3 \rho_p}$$

Donde

$r_p$  es el radio promedio de las partículas de látex.

$\rho_p$  es la densidad del polímero.

$m_p^0$  es la masa de polímero por el volumen total del sistema (fase discreta + fase continua).

En la siguiente tabla (tabla 5.2) se muestran los resultados de la determinación del diámetro promedio de las partículas final y el número de partículas final en las emulsiones sintetizadas.

**Tabla 5.2.- Resultados del cálculo del número de partículas final en las emulsiones sintetizadas.**

	%	Conv. final	Nc final /ml	Dp final nm		%	Conv. final	Nc final /ml	Dp final nm
DPOS45	2	96.94	7.90E+14	88	MDM	2	95.37	7.87E+14	87
	4	94.38	8.50E+14	85		4	88.58	1.31E+15	72
	6	95.12	9.90E+14	81		6	95.11	2.60E+15	59
MHDM	2	94.48	6.11E+14	95	MOM	2	11.89	1.69E+13	155*
	4	91.16	9.10E+14	82		4	90.03	6.80E+13	133
	6	95.4	1.80E+15	66		6	90.03	1.00E+15	78
MDDM	2	97.08	1.20E+15	77	SalA	2	38.72		
	4	96.13	1.43E+15	72		4	97.66	2.50E+15	60
	6	93.22	1.38E+15	72		6	97.61	7.30E+15	42

Las gráficas de las figuras 5.11 a 5.16 corresponden al comportamiento del tamaño promedio de partícula y al número de partículas durante la síntesis de los látex en cada condición.

Con respecto a la evolución del tamaño promedio de las partículas y al número de partículas en función del tiempo, los resultados mostraron la misma tendencia en todos los experimentos realizados, es decir, no se observaron diferencias significativas en el comportamiento de estas dos características entre los diferentes surfactantes utilizados, un ejemplo de esto lo tenemos en los resultados correspondientes a la aplicación del MHDM, que sirve para ejemplificar el comportamiento que se observó de forma general (Tabla 5.3 y Figura 5.14).

**Tabla 5.3.- resultados de Conv., Dp, y Nc para el MHDM**

t (min)	2%			4%			6%		
	conv.	dp (nm)	Nc/ml	conv.	dp (nm)	Nc/ml	conv.	dp (nm)	Nc/ml
15	0.1289	85	1.11E+14	0.0728	57	2.08E+14	0.3935	59	1.03E+15
30	0.3505	86	2.96E+14	0.3632	71	5.45E+14	0.7837	65	1.57E+15
45	0.7260	90	5.45E+14	0.6749	76	8.39E+14	0.9234	68	1.63E+15
60	0.8543	93	5.86E+14	0.8505	80	9.16E+14	0.9306	67	1.71E+15
90	0.9083	95	5.86E+14	0.8999	82	9.02E+14	0.9378	68	1.65E+15
120	0.9399	97	5.71E+14	0.8922	83	8.62E+14	0.9447	67	1.74E+15
150	0.9448	95	6.11E+14	0.9116	82	9.14E+14	0.9540	66	1.84E+15

**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**

En donde podemos observar que al haberse obtenido un número de partículas grande a lo largo de la polimerización, y como consecuencia tamaños de partícula pequeños, no es posible observar categóricamente la tendencia que ambas deberían mostrar; es decir, no se observó un incremento marcado en el número de partículas ni en su tamaño al incrementarse la conversión. Lo que en principio es lógico, ya que al tener un número de partículas muy grande, la posibilidad de que incrementen su tamaño es limitada, lo cual puede ser el resultado de un periodo de nucleación muy rápido.

Por otro lado; esta serie de resultados nos permite observar claramente el efecto de la variación en la cantidad de emulsificante, encontrándose que el incremento en la cantidad de surfactante se traduce directamente en un aumento en el número de partículas presentes en el sistema, lo que en principio provoca un incremento marcado en la velocidad de reacción, además de una disminución en el tamaño promedio de partícula.

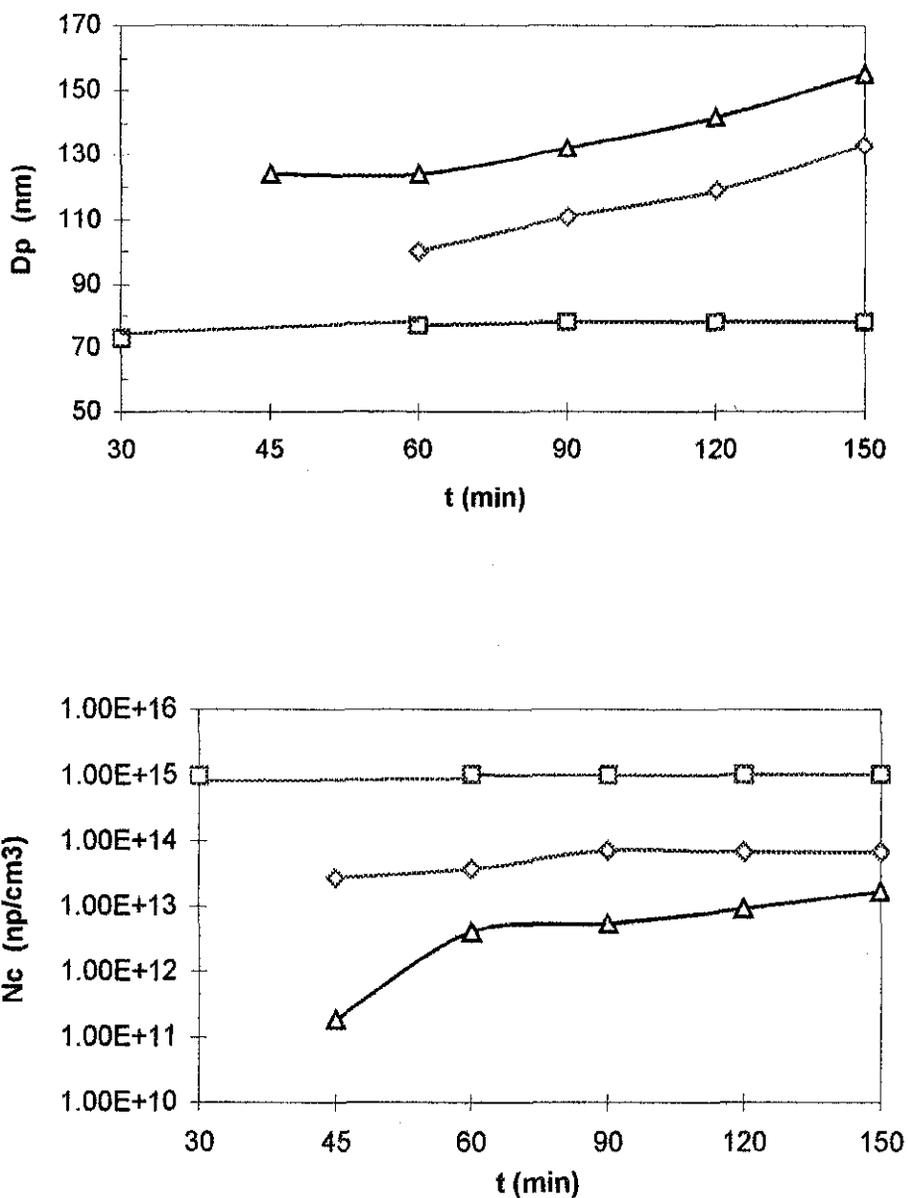


Figura 5.11 Comportamiento del tamaño y número de partícula con el uso del Mono octil maleato .  
 (▲) 2%, (◆) 4% y (■) 6% de aplicación base estireno.

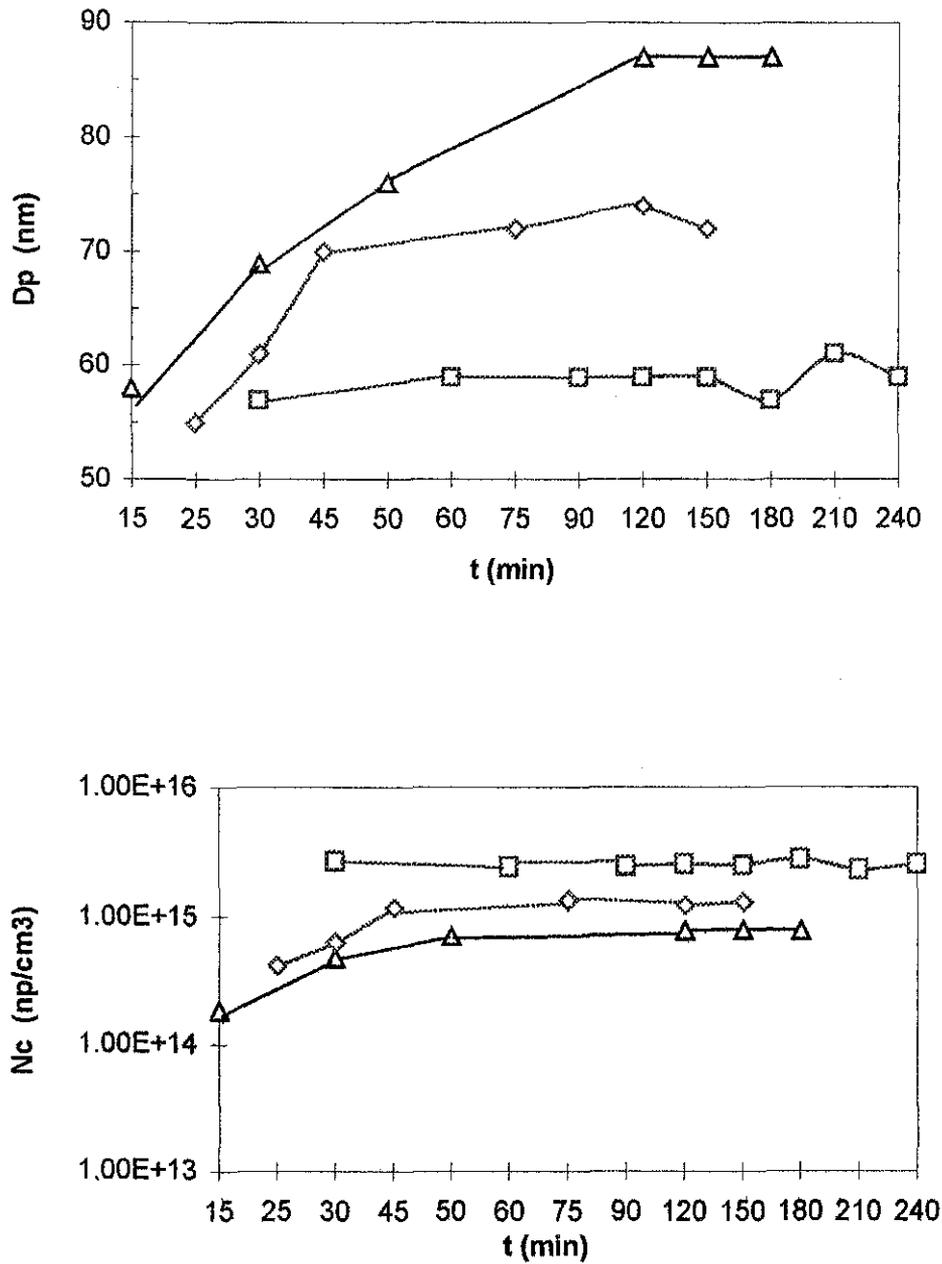


Figura 5.12 Comportamiento del tamaño y número de partícula con el uso del Mono decil maleato. (▲) 2%, (◆) 4% y (■) 6% de aplicación base estireno.

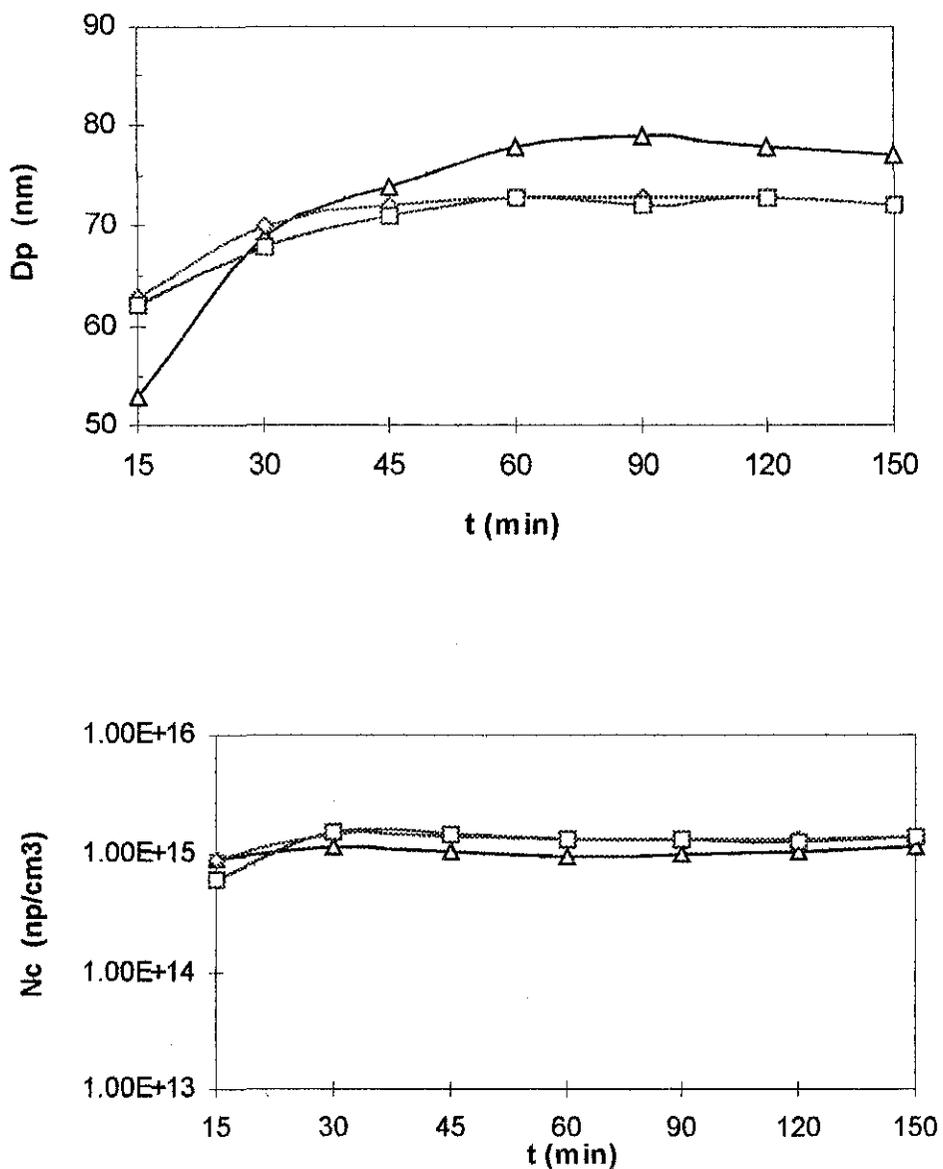


Figura 5.13 Comportamiento del tamaño y número de partícula con el uso del Mono dodecilo maleato. (▲) 2%, (◆) 4% y (■) 6% de aplicación base estireno.

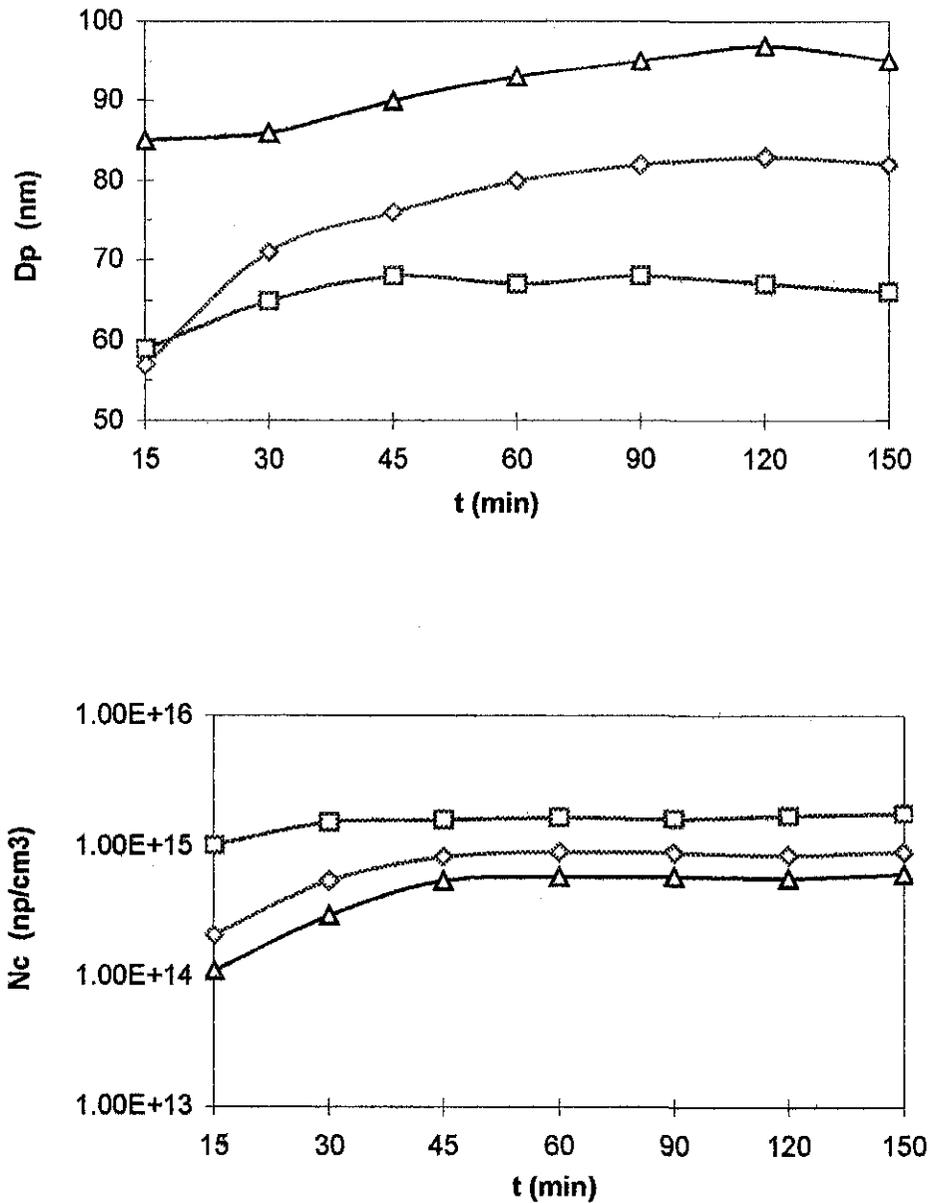


Figura 5.14 Comportamiento del tamaño y número de partícula con el uso del Mono hexadecil.  
 (▲) 2%, (◆) 4% y (■) 6% de aplicación base estireno.

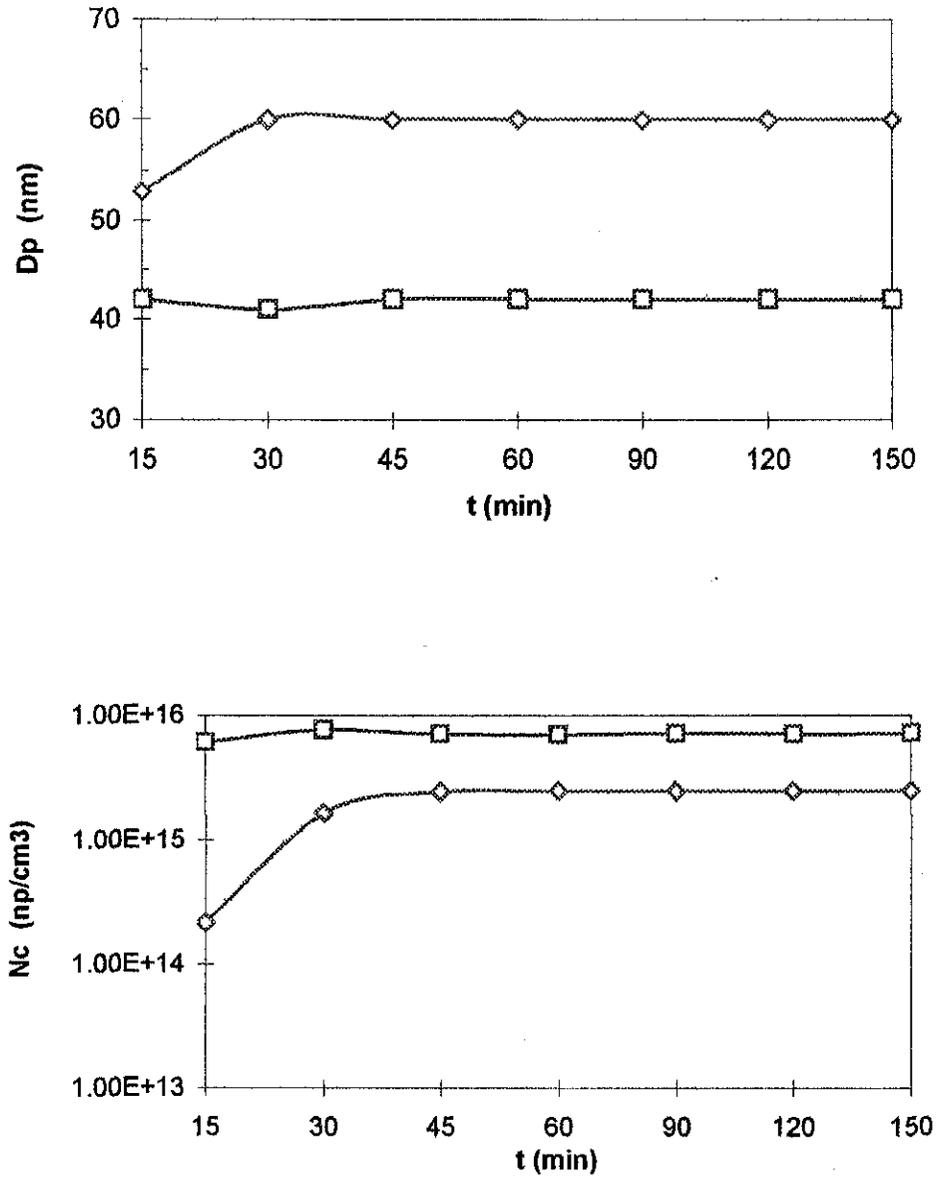


Figura 5.15 Comportamiento del tamaño y número de partícula con el uso de la sala.  
 (◆) 4% y (■) 6% de aplicación base estireno.

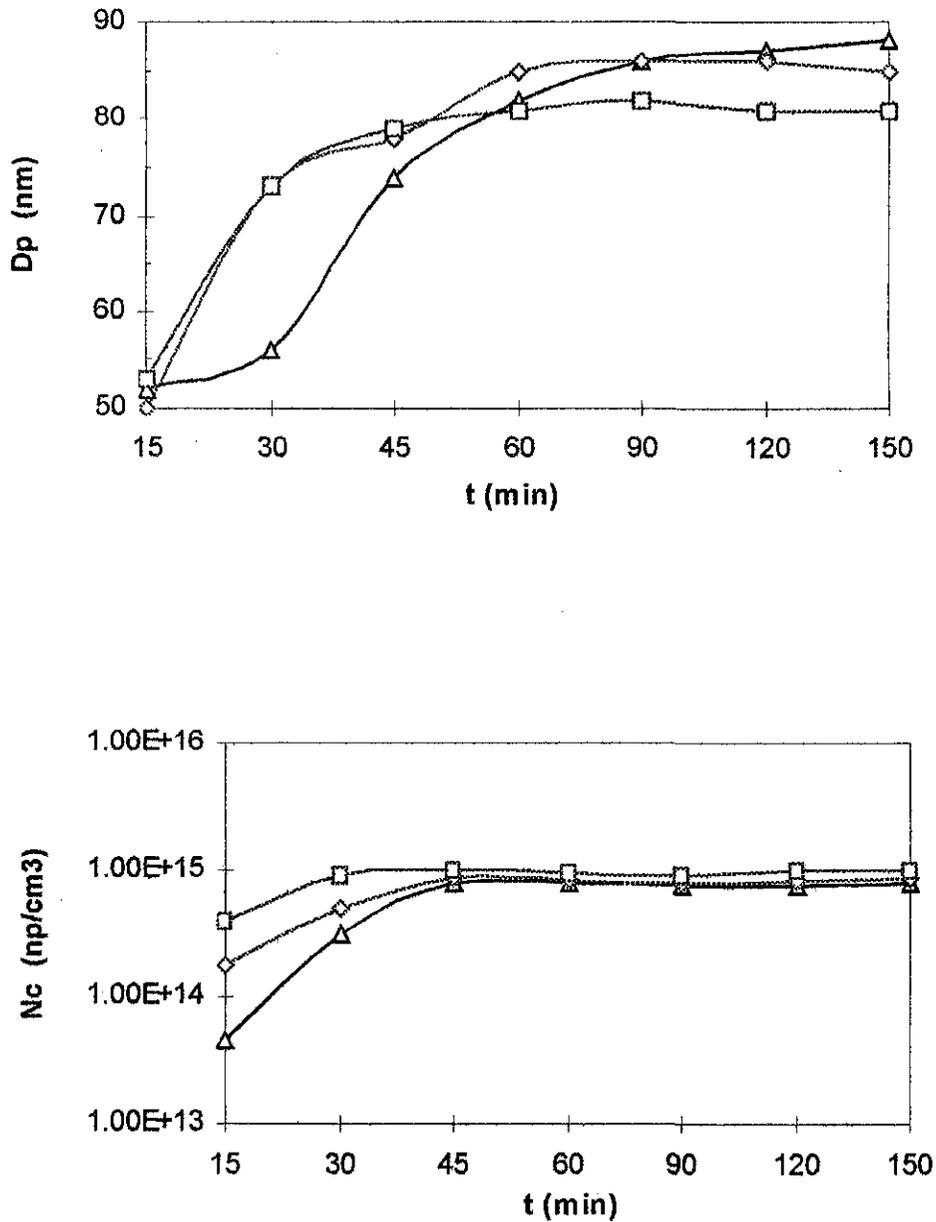


Figura 5.16 Comportamiento del tamaño y número de partícula con el uso del DPOS45. (▲) 2%, (◆) 4% y (■) 6% de aplicación base estireno.

### 5.3.3 Determinación de la tensión superficial

Adicionalmente, a la emulsión final de cada reacción se le determinó tensión superficial, utilizando para ello un tensiometro capilar Sensadyne 6000, las determinaciones fueron realizadas a 25 °C utilizando capilares de vidrio recubiertos de teflón para minimizar la adherencia de las emulsiones sobre las paredes de los capilares. Tabla 5.3.

**Tabla 5.4.- Tensión superficial final de las emulsiones sintetizadas.**

	%	$\gamma$ dinas		%	$\gamma$ dinas
DPOS45	2	72.0	MDM	2	72.7
	4	69.4		4	66.0
	6	70.2		6	61.3
MHDM	2	70.5	MOM	2	40.1*
	4	71.5		4	53.0
	6	70.5		6	56.4
MDDM	2	72.8	SalA	2	63.8*
	4	70.4		4	72.1
	6	64.9		6	69.8

\*tensión superficial de la fase acuosa, ya que se presento separación de fases.

A partir de la tabla 5.4 y la figura 5.17 en donde aparecen los resultados de la tensión superficial final de las emulsiones sintetizadas, podemos notar que en todos los casos (excepto MOM) la tensión superficial de los látex finales es muy cercana a la del agua (72 dinas), evidencia que nos lleva a concluir que la cantidad de moléculas de surfactante libres en la fase acuosa es mínima; lo que puede ser el resultado de la eficiente adsorción de las moléculas en la superficie de las partículas o de que el grado de injercción de las moléculas de surfactante (unión química) es elevado.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

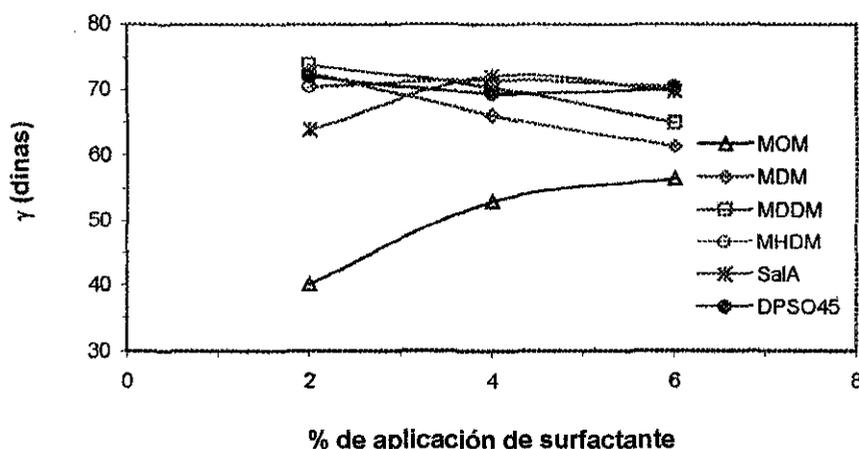


Figura 5.17.- Tensión superficial final de las emulsiones sintetizadas con los surfactantes reactivos utilizados.

Los resultados observados en la gráfica anterior adquieren mayor relevancia si observamos las concentraciones de surfactante utilizadas en cada síntesis (tabla 5.5), como podemos ver se obtuvieron emulsiones con tensión superficial alta aún con la utilización de hasta 12 veces la concentración micelar crítica.

A este respecto Unzué (1997), también realizó copolimerizaciones de estireno/acrilato de butilo/ácido acrílico en emulsión al 55% de sólidos en las que utilizó SDS (dodecil sulfato de sodio, cmc=1.15g/l) al 2% en base a los monómeros y encontró que las emulsiones resultantes tenían tensión superficial baja (42 mN/m), con respecto al valor de la tensión superficial del agua que determinó (67 mN/m).

Esto nos lleva a observar que el surfactante utilizado como testigo, el DPO45 fabricado por Cytec es un surfactante que se desempeña óptimamente en un sistema como el del estireno. Los resultados de la tensión superficial final de las emulsiones preparadas sugieren que este surfactante se adsorbe fuertemente en la superficie de las partículas, por lo cual, a pesar de no poder unirse químicamente a las cadenas poliméricas no se desorbe, lo que permite obtener también altos niveles de tensión superficial al final de la polimerización.

Tabla 5.5.- Concentraciones de surfactante utilizadas en cada síntesis.

	cmc (mol/l)	2%	4%	6%
	100% neutralización	N° de veces la cmc		
MOM	0.0119	2.2	4.4	6.6
MDM	0.0093	2.5	5.0	7.5
MDDM	0.0052	4.0	8.0	12.0
MHDM	0.0052	3.3	6.6	9.9
SalA	0.0085	2.6	5.2	7.8

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

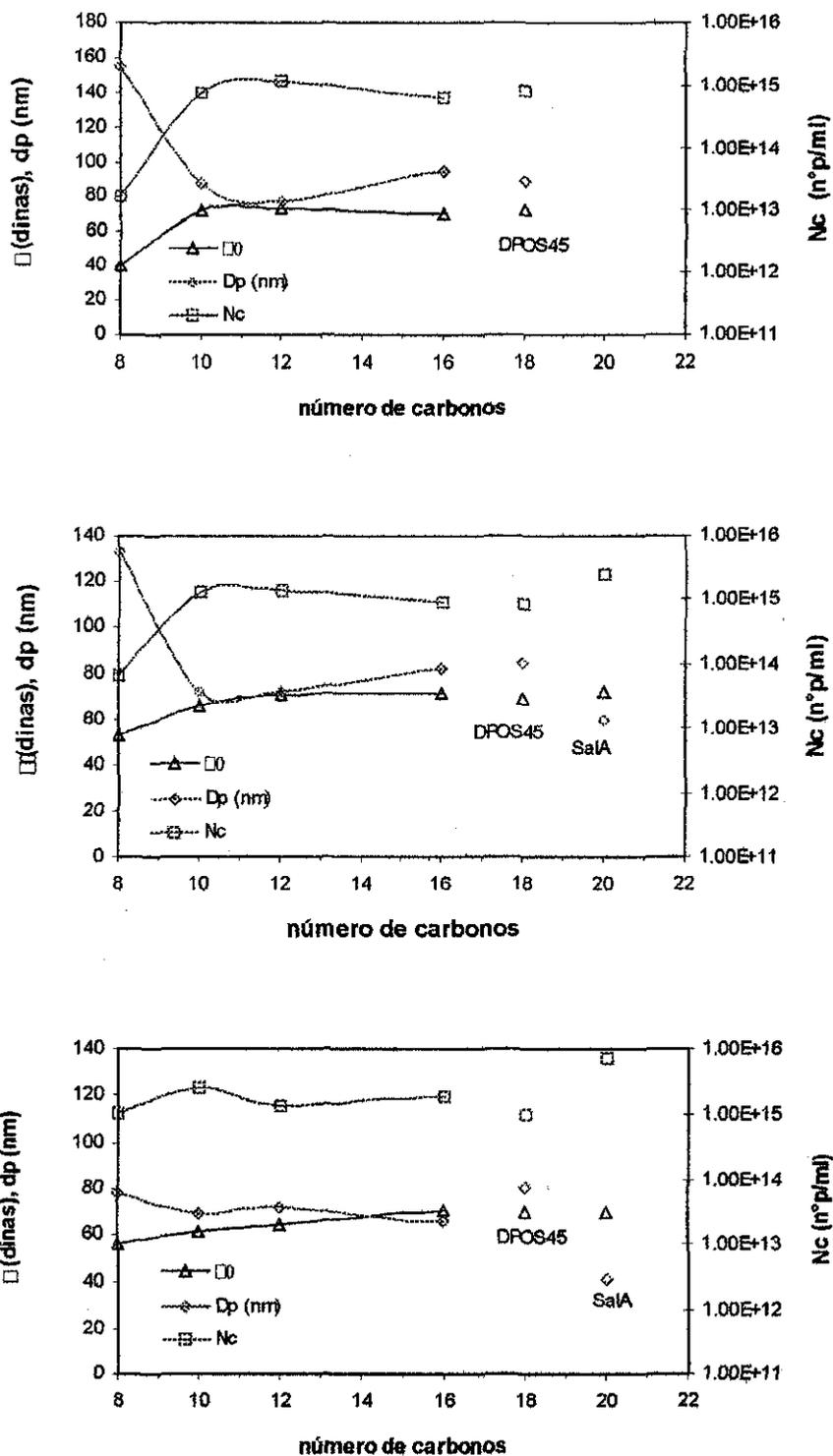


Figura 5.18.- Comparación del comportamiento de la tensión superficial ( $\gamma$ ), el diámetro de partícula final ( $dp$ ) y el número de partícula final ( $N_c$ ) de las emulsiones sintetizadas. Sobre la base del porcentaje de surfactante aplicado 2, 4 y 6% respectivamente.

Con los resultados de los estudios realizados no fue posible analizar si existe un efecto de la longitud de cadena hidrofóbica en los mono alquilmaleatos empleados, debido a que en todos los casos se adicionó el mismo porcentaje de surfactante basándose en el total de monómeros, y a que cada especie empleada tiene un peso molecular muy diferente, por lo que de forma neta se utilizó menor cantidad (número de moles) de los surfactantes con mayor peso molecular.

Al analizar los resultados mostrados en la figura anterior (figura 5.18) podemos observar que el MHDM (que se empleo en promedio en una proporción molar 33% menor que el MOM) tuvo muy buenos resultados, dando lugar a tamaños de partícula menores a 100 nm y los valores de tensión superficial más elevados de las emulsiones obtenidas, lo cual puede indicarnos que al ser mayor la sección hidrofobica de la molécula de surfactante estamos mejorando la adsorción sobre la superficie de las partículas y, quizás, mejorando la posibilidad de que estas moléculas reaccionen.

Los comentarios anteriores y el comportamiento de la tensión superficial en las gráficas de la figura 5.18 pueden sugerir que la tensión superficial menor en los casos del mono octil y mono decil maleato es sólo el resultado del empleo de una concentración de surfactante mayor; pero si analizamos el comportamiento mostrado en la ultima gráfica (6% de aplicación), podremos ver que aunque el MHDM se empleó en una concentración muy elevada (mas de 9 veces su cmc) su desempeño es mejor que el de todos los demás mono alquilmaleatos empleados, lo cual apoya la hipótesis de que se adsorbe mas eficientemente y que probablemente reaccione mas cuantitativamente que los otros.

El que el MDM y MDDM (con pesos moleculares del mismo orden de magnitud, de 256 y 284) tuvieran un desempeño bastante similar, ya que se obtuvieron tamaños de partícula, tensión superficial y número de partículas final muy semejantes, sugiere que no hubo efecto de la longitud de cadena hidrofóbica; esto mientras la longitud no sea mayor a 12 carbonos.

**5.3.4 Estabilidad mecánica**

Se evaluó la estabilidad mecánica de las emulsiones con 6 % de surfactante utilizando un mezclador de alta velocidad, se ajustó la velocidad a 2500 rpm y se registró el tiempo que permaneció estable la emulsión. Al respecto, la aplicación de un esfuerzo mecánico de esta magnitud se considera como una prueba muy drástica de estabilidad de una emulsión. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.6.

**Tabla 5.6.- Tiempos de estabilidad registrados a 2500 rpm.**

	%	Tiempo (minutos)		%	Tiempo (minutos)
DPOS45	6	>10	MDM	6	6
MHDM	6	>10	MOM	6	>10
MDDM	6	8	SaIA	6	>10

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

#### **5.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIMEROS OBTENIDOS**

A los polímeros obtenidos se les determinó el peso molecular promedio utilizando para ello la técnica de GPC, la determinación se llevó a cabo en un equipo Water provisto de un tren de columnas ultrastryragel utilizando como disolvente THF. El tren de columnas fue calibrado con estándares de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha.

La temperatura de transición vítrea de cada material fue determinada por medio de DSC, utilizando un Analizador térmico Dupont DSC 910.

La inclusión de los surfactantes reactivos en la cadena de polímero se verificó por medio de análisis de RMN y IR.

En la preparación de las muestras para determinar la masa molecular, la temperatura de transición vítrea y los espectros de IR y RMN fue muy importante asegurarnos que los materiales tuvieran la menor cantidad posible de monómero residual, surfactante que no reaccionó y restos del iniciador, ya que estos elementos pueden alterar el resultado de las pruebas y llevarnos a conclusiones erróneas.

##### **5.4.1 Separación del polímero.**

Para la recuperación del polímero obtenido se procedió de la siguiente forma:

40 g de emulsión fueron coagulados en 100 ml de una solución de NaCl saturada bajo agitación intensa, de tal forma que los coágulos formados fueran lo más pequeños posible. El material coagulado se filtró al vacío y se lavó 4 veces con 250 ml de agua desionizada, y una vez con 200 ml. de metanol, esto con el objeto de eliminar todos los restos de NaCl y las trazas de surfactante ocluidas en la superficie de los cuagulos. El polímero obtenido se secó a 50 °C por 5 horas; una vez seco fue disuelto en tolueno y precipitado con metanol, rediseuelto, precipitado, filtrado y lavado con metanol dos veces mas. El material recuperado fue secado al vacío a 50 °C por 12 horas y utilizado para la caracterización.

##### **5.4.2 Resultados de Peso molecular y Tg.**

Los resultados correspondientes a las masas moleculares promedio y a la temperatura de transición vítrea para cada uno de los materiales obtenidos se encuentran en la tabla 5.7., En ella podemos observar que los pesos moleculares promedio obtenidos son elevados y comparable en magnitud unos con otros. Se puede observar que el peso molecular se incrementa ligeramente al incrementar la cantidad de surfactante adicionado, esta tendencia es constante con el uso del surfactante DPOS45, el mono hexadecilmaleato y el mono dodecilmaleato; en los casos del mono decilmaleato, mono octilmaleato y la SalA esta tendencia no es muy clara dado que se obtuvieron mayores variaciones.

No es posible atribuir el aumento en el peso molecular observado a la reactividad de los surfactantes, ya que se observó el mismo comportamiento en los sistemas en los que uso DPOS45.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN

La polidispersidad obtenida en todos los casos es mayor a 2 (mayor a la polidispersidad de la distribución mas probable para sistemas de polimerización por radicales libres).

La temperatura de transición vítrea del poliestireno no se vio afectada por la inclusión de una especie que, en principio, puede integrarse a la cadena polimérica por medio de una unión química.

Tabla 5.7.- Masa Molecular y Tg de los polímeros obtenidos.

	% aplicado	Tg °C	Mn	Mw	Pd
DPOS45	2	106.2	315870	1059878	3.35
	4	105.9	656479	1486348	2.26
	6	106.5	982028	2018275	2.05
MHDM	2	104.5	460917	1255669	2.72
	4	103.1	363289	1329748	3.66
	6	101.9	360017	1525641	4.23
MDDM	2	105.4	432854	1395805	3.22
	4	102.4	382061	1477914	3.86
	6	107.2	419617	1550291	3.69
MDM	2	102.7	347001	1150792	3.31
	4	101.4	414917	1334420	3.21
	6	105.1	346720	1047580	3.02
MOM	2				
	4	102.5	273889	1224221	4.46
	6	103.8	183250	812879	4.43
SaIA	2				
	4	97.2	42293	105186	2.48
	6	98.90	34585	79774	2.3

En lo que respecta a los resultados de peso molecular de los polímeros obtenidos con la SaIA, el bajo peso molecular obtenido se debió a que en este sistema se utilizó un sistema de iniciación de oxidación-reducción para generar los radicales, el par oxidante-reductor empleado fue alimentado de forma continua durante toda la reacción, por lo que, la concentración de radicales durante la polimerización fue muy alta, de tal forma que la tasa de mortalidad de las cadenas pudo haber aumentado, lo que disminuyó el peso molecular.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La temperatura de transición vítrea del poliestireno ( $T_g=102-105\text{ }^\circ\text{C}$ ) no se vio afectada por la inclusión de una especie que en principio puede integrarse a la cadena polimérica por medio de una unión química. Es decir, no se observó ningún efecto plastificante con la utilización de los surfactantes reactivos sintetizados, aún en niveles de 6%.

Sólo es posible observar un ligero efecto en el caso de la utilización de la SaIA, lo cual provocó una disminución ligera en la temperatura de transición vítrea, de casi  $5^\circ\text{C}$ ; aunque consideramos que esta diferencia es debida principalmente al peso molecular obtenido en este caso, ya que al haberse utilizado un sistema de oxido reducción para generar los radicales y al haberse obtenido partículas muy pequeñas también los pesos moleculares son menores.

Para verificar esta tendencia y a la vez analizar el comportamiento de los compuestos sintetizados en un sistema de copolimerización diferente se realizaron reacciones de polimerización en masa utilizando como comonomero al acetato de vinilo, y como iniciador AIBN; se consideró una adición de surfactante de 10% y una temperatura de reacción de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Los polímeros obtenidos fueron disueltos en acetona varias veces y precipitados en metanol para eliminar todo el monómero no reaccionado; los materiales fueron secados a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  en estufa de vacío.

Los resultados de la temperatura de transición vítrea se muestran en la tabla 5.8, en ella podemos observar que hubo variación solo en los casos de los copolímeros con MDM y la SaIA, en el caso de la muestra con SaIA, la variación es de casi  $15^\circ\text{C}$  con respecto a la temperatura de transición de poli acetato de vinilo ( $34\text{ a }39\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Tabla 5.8.- Temperatura de transición vítrea de los copolímeros con acetato de vinilo.

Muestra	$T_g\text{ (}^\circ\text{C)}$
VAM-MOM	40.26
VAM-MDM	26.80
VAM-MDDM	35.07
VAM-MHDM	36.84
VAM-SaIA	19.11

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

5.4.3 Estructura de los polímeros obtenidos.

La inclusión de los Surfactantes reactivos aplicados en la cadena de polímero fue verificada utilizando las técnicas de FTIR y NMR, los espectros completos se encuentran en el anexo II de este trabajo.

Aunque no fue posible precisar la fracción de surfactante adicionado que logró unirse químicamente a las cadenas de poliestireno, sí es posible afirmar que en el caso del MOM, MDM, MDDM, MHDM y SalA, al menos una fracción se encuentra injertada en la cadena polimérica, así lo muestran los espectros de IR Y RMN, figuras 5.19 y 5.20 (Anexo II) determinados a los materiales recuperados de los látex preparados con estos surfactantes. (tablas de asignación y espectros que muestran la asignación para los compuestos sintetizados)

Adicionalmente, los experimentos de polimerización en masa con VAM mostraron que los surfactantes sintetizados tienen buena reactividad con otros monómeros de naturaleza totalmente diferente al estireno, en el caso de estas síntesis, los espectros de FTIR (Anexo III) muestran que la banda característica de las dobles ligaduras ( $C = C$  cuya asignación se da entre  $1667 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ ); no aparece en ninguno de los espectros determinados para cada uno de los materiales obtenidos, mientras que sí se observa la banda característica en número de onda 3000 propia de los grupos ácidos, por lo que podemos concluir que la copolimerización de los mono alquil maleatos obtenidos con el acetato de vinilo es cuantitativa.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

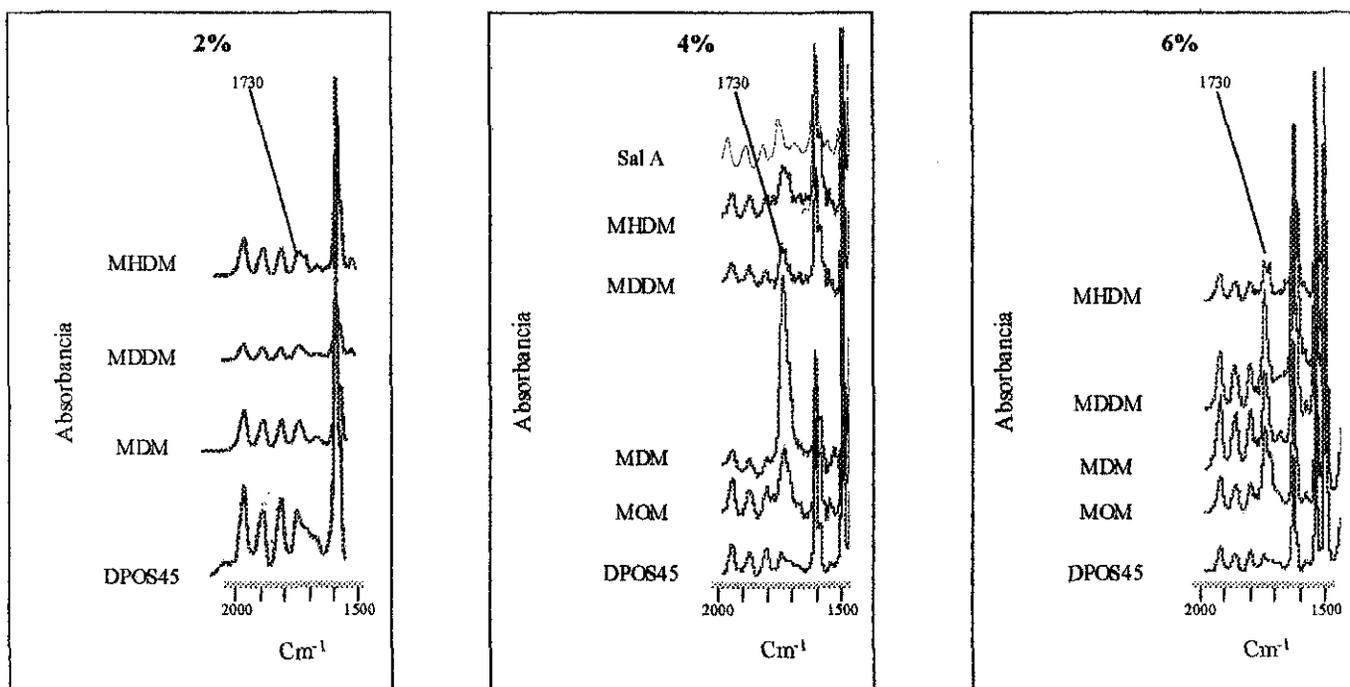


Figura 5.19.- Espectros de FTIR de los polímeros recuperados con 2, 4 y 6 % de surfactante reactivo en la síntesis.

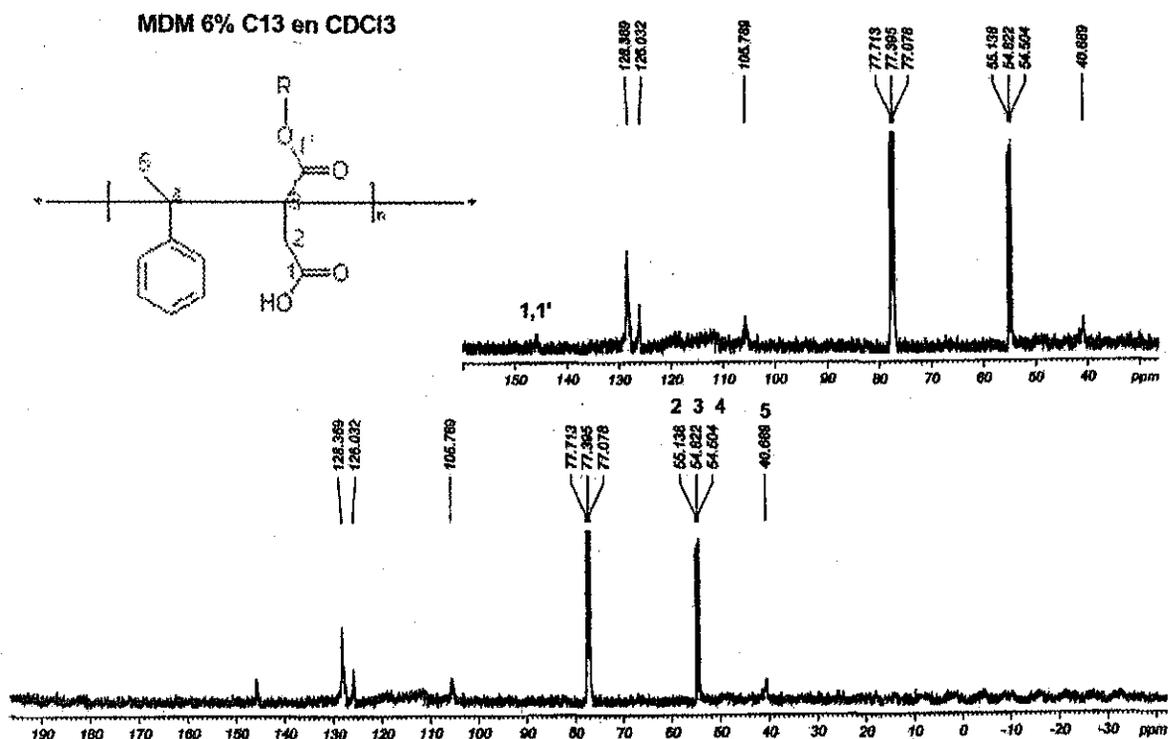


Figura 5.20.- Espectros de RMN C13 del polímero recuperados 6 % de MDM en la síntesis.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

5.5 REACTIVIDAD

Algunos autores, en estudios en polimerización en emulsión, han encontrado que algunos de los derivados del anhídrido maleico mostraron la tendencia a polimerizar en los inicios de la reacción (Cochin, 1997, Lacroix 1996), lo cual provoca que el surfactante quede ocluido en el interior de las partículas al aumentar su tamaño durante la polimerización; observaron que si el surfactante queda ocluido pueden presentarse problemas de estabilidad en estos sistemas, ya que para que el surfactante pueda dar estabilidad al sistema debe estar en la superficie de las partículas. En este sentido se realizaron varias copolimerizaciones en solución utilizando como monómeros el mono dodecilmaleato y el estireno en relación 40:60 con el objetivo de analizar la rapidez con la que ambos monómeros reaccionan y se integran a la cadena polimérica. En estos experimentos la conversión del estireno fue seguida por gravimetría, mientras que la conversión de maleato fue determinada por FTIR. Se decidió analizar de esta forma esta variable, ya que se presentaron muchas dificultades al intentar cuantificar la rapidez de polimerización de los surfactantes reactivos en emulsión, ya que se utilizan cantidades mucho más pequeñas, que no era posible medir con precisión.

Los resultados de la conversión de uno de estos experimentos aparecen en la figura 5.21, en ella podemos observar que en este sistema en masa el mono dodecil maleato alcanza conversiones muy altas, cuando apenas el estireno ha logrado conversiones de 0.30, lo cual puede estar en acuerdo con lo observado por otros autores.

Si los resultados de las polimerizaciones en solución realizadas fueran extrapolables a los sistemas en emulsión que se estudiaron, los surfactantes reactivos empleados hubieran quedado ocluidos en las partículas al crecer éstas, y se hubieran presentado problemas de estabilidad durante la polimerización, efecto que no ocurrió. Esta observación puede deberse a que en la mayoría de los sistemas que se analizaron se generó un número de partículas muy grande, por lo que la variación del tamaño de partícula observado fue mínima, lo que pudo minimizar la fracción de surfactante reactivo ocluido en el interior de las partículas.

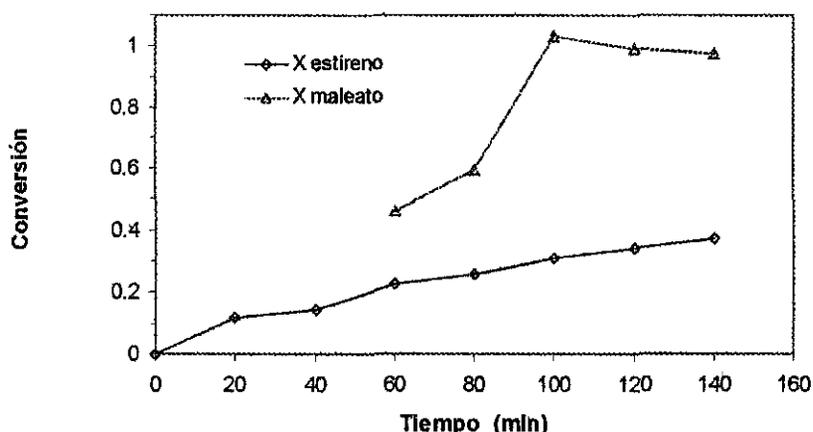


Figura 5.21.- Conversión del estireno y el mono dodecil maleato en solución (Tolueno al 50% de sólidos a 80°C y 0.2% de AIBN).

Este argumento concuerda con resultados obtenidos por Schoonbrood (1997), en donde se realizó la terpolimerización en emulsión entre el estireno/acrilato de butilo y ácido acrílico, utilizando un surfactante reactivo derivado del anhídrido maleico (Sodio 3-sulfopropil tetradecil maleato). En este sistema se pudo validar que la rapidez de reacción depende del tamaño de partícula generado durante la polimerización; sus resultados muestran que la rapidez de reacción se ve seriamente afectada cuando se generan partículas de más de 100 nm de diámetro. Si durante la polimerización no se rebasa este límite se evita este inconveniente.

Esta puede ser la explicación de los resultados obtenidos en el caso de los sistemas en los que se utilizó el mono octil maleato en una proporción del 2% y 4%, cuyo diámetro de partícula fue mayor de 100 nm y, por consiguiente, la conversión durante la polimerización fue baja.

**5.6 BIBLIOGRAFIA**

1. Âbele S., *Polymers for advanced technologies, Polym. Adv. Techn.*, 10, 1 (1999).
2. Âbele S., Sjöberg M., *Langmuir*, 13, 176 (1997).
3. Âbele S., Zicmanis A., *Langmuir*, 15, 1033 (1999).
4. Âbele S., Zicmanis A., *Langmuir*, 15, 1045 (1999).
5. Allcock H.R., "Contemporary polymer chemistry" 2ed. Prentice Hall (1990)
6. Amalvy J. I., Unzué M. J. A., *Macromolecules*, 31, 5631 (1998).
7. Bengough W.I., Goldrich D., *Polymer J.*, 3, 117 (1967).
8. Cochín D., *Macromolecules*, 30,2278 (1997).
9. De la Cal J.C., Asua J.M., *Journal of Polymer Science,Part A: Polymer Chemistry*, 39,585 (2001).
10. Dreja M., *Macromol.Rapid Commun.*, 17, 825 (1996).
11. Dreja M., *Macromolecules*, 31, 272 (1998).
12. Eastoe J., *Chem. Mater*, 12, 3533 (2000).
13. Guyot A.,Goux A., *Journal of applied polymer science*, 65,2289 (1997).
14. Hen J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 49, 3 (1974)
15. Joynes D., *Polymer*, 38, 1427 (1997).
16. Lacroix-Desmazes P., *Macromolecules*, 29, 4508 (1996).
17. Lam S., Hellgren A.C., *Journal of applied polymer science*, 66,187 (1997).
18. Lange D. M., *Polymer Reaction engineering*, 1, 1 (1992).
19. Liu J., Chew C.H., *Langmuir*,13, 4988 (1997).
20. Piirma I., *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 13,2087 (1975).
21. Rios L., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 35/36, 389 (1990).
22. Sadtler, "Infrared Spectra Atlas" Sadtler Research Laboratories (1980)
23. Schoonbrood H., Asua J.M., *Journal of Polymer Science,Part A: Polymer Chemistry*, 35, 2561 (1997).
24. Schoonbrood H., *Macromolecules*, 30,6024 (1997).
25. Schoonbrood H., *Macromolecules*, 30,6034 (1997).
26. Soula O., Guyot A., *Langmuir*, 15, 7956 (1999).
27. Soula O., Pétiard R., *Macromolecules*, 32, 6938 (1999).
28. Takemoto K., "Functional monomers and Polymers" Marcel Dekker (1997).
29. Tauer K., *Makromol Chem. Macromol. Symp.*, 31, 107 (1990).
30. Toyoda N. Yoshida *Polymer J.* 15, 225 (1983).
31. Trivedi, Culbertson, "Maleic anhydride" 1 ed., Plenum Press. N.Y. (1982)

32. Turi E.A., "*Thermal Characterization of polymeric materials*" Academic Press Inc. (1981)
33. U.S. Patent 4051158
34. U.S. Patent 4089828
35. Unzue M.J., Schoonbrood H., *Journal of applied polymer science*, 66,1803 (1997).
36. Urushido K., *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 19,245 (1981).
37. Wendlant W. WM., "*Thermal Methods of analysis*" Jonh Wiley (1974).
38. Zicmanis A., Hamaide T., *Colloid Polym. Sci.*, 275, 1 (1997)

## CAPITULO 6

### CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

En este capítulo se sintetizan las conclusiones generadas por los resultados del trabajo, y además se hacen las proyecciones pertinentes para trabajos futuros.

#### 6.1 CONCLUSIONES

Se sintetizó una serie de emulsificantes reactivos derivados del anhídrido maléico de estructura sencilla, las estructuras planteadas y los métodos de obtención son tales que fue posible obtener cada uno de los emulsificantes de forma cuantitativa.

Todos los emulsificantes sintetizados fueron caracterizados completamente para facilitar su aplicación en sistemas de polimerización en emulsión. Se observó que la concentración micelar crítica disminuye al incrementarse el nivel de neutralización de la función ácida de la molécula de emulsificante.

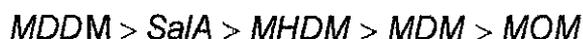
En todos los casos, la cmc al 100% de neutralización es muy similar a la del emulsificante de referencia (DPOS45 Cytex  $cmc=0.007$  mol/l) y menor, a su vez, a la concentración micelar crítica del dodecil sulfato de sodio (SDS  $cmc=0.10$  mol/l), por lo que se espera que los emulsificantes sintetizados se desempeñen adecuadamente en sistemas de polimerización en emulsión.

Se verificó que cuando el tamaño de partícula durante la polimerización es menor de 100 nm, la conversión del sistemas es alta, y que en estas condiciones la utilización de los emulsificantes reactivos sintetizados no afecta la rapidez de polimerización del estireno.

En todos los casos en que se cumplió la observación anterior se obtuvieron emulsiones estables con una concentración de partículas elevada, lo cual provocó que el tamaño de partícula no se incrementara demasiado durante la polimerización, además de que la tensión superficial final de las emulsiones preparadas es muy cercana a la tensión superficial del agua, aun con la utilización de una concentración de emulsificante superior a 10 veces la concentración micelar crítica.

Por otro lado esta serie de resultados nos permite observar claramente el efecto de la variación en la cantidad de emulsificante, encontrándose que el incremento en la cantidad de emulsificante se traduce directamente en un aumento en el número de partículas presentes en el sistema, lo que en principio provoca un incremento marcado en la rapidez de reacción, además de una disminución en el tamaño promedio de partícula.

En general, considerando que el mejor desempeño de los sistemas se observó con porcentajes de aplicación de emulsificante de 4 y 6%, podemos decir que el sistema con MDDM mostró mayor reactividad, y que en estos términos la reactividad de los sistemas puede quedar como sigue :



Los resultados de la caracterización estructural demuestran que los emulsificantes sintetizados sí reaccionan con el estireno durante la polimerización, aunque no fue posible obtener un resultado a nivel cuantitativo.

También se observó que el uso de los emulsificantes no afecta el comportamiento del peso molecular y la temperatura de transición vítrea.

Se demostró que los derivados del anhídrido maléico copolimerizan cuantitativamente con el estireno y con el acetato de vinilo, dos monómeros de naturaleza muy diferente, lo cual abre un espectro amplio de utilización en lo que al tipo de monómero se refiere.

Los resultados de estabilidad mecánica mostrados correspondieron a una prueba extrema, ellos muestran que es posible obtener emulsiones sumamente estables con la utilización de los emulsificantes reactivos sintetizados, emulsiones tan estables como las obtenidas con el DPOS45, que resultó ser un emulsificante sumamente eficiente en el caso de la polimerización en emulsión de estireno.

### 6.2 PROYECCIONES

Conjuntamente, los resultados de la velocidad de reacción, la tensión superficial, el número de partículas generado y los resultados estructurales apoyan la tesis de que los emulsificantes sintetizados realmente reaccionan y se unen químicamente con las cadenas poliméricas, aunque es necesario realizar un estudio cuantitativo completo y específico en polimerización en emulsión con el fin de validar estos resultados.

Es evidentemente que la problemática se ve incrementada debido a que los niveles de concentración de emulsificante son mucho más pequeños, lo cual incrementa la importancia de la validez y precisión de los métodos analíticos empleados.

Durante este trabajo se realizaron experimentos preliminares para determinar la cantidad de emulsificante que reacciona en una polimerización en solución, estos experimentos se realizaron con una proporción de emulsificante de 40%, en este sistema fue sencillo realizar el seguimiento de la reacción del mono alquilmaleato empleado, los resultados mostraron que las especies como los mono alquilmaleatos sintetizados reaccionan durante las primeras etapas de la polimerización.

Por lo que los estudios en polimerización en emulsión subsecuentes deberán esclarecer el efecto de variables como el número de partículas y su tamaño en la velocidad de reacción de los emulsificantes reactivos sintetizados en este trabajo.

Los resultados de estabilidad mecánica no permitieron realizar un análisis para discriminar el efecto de los diferentes emulsificantes reactivos utilizados, para ello es necesario por ejemplo llevar a cabo estudios de estabilidad con electrolitos.

**ANEXO I**

**Caracterización de los emulsificantes sintetizados.**

Figura 4.3 .- DSC del Mono Octilmaleato sintetizado

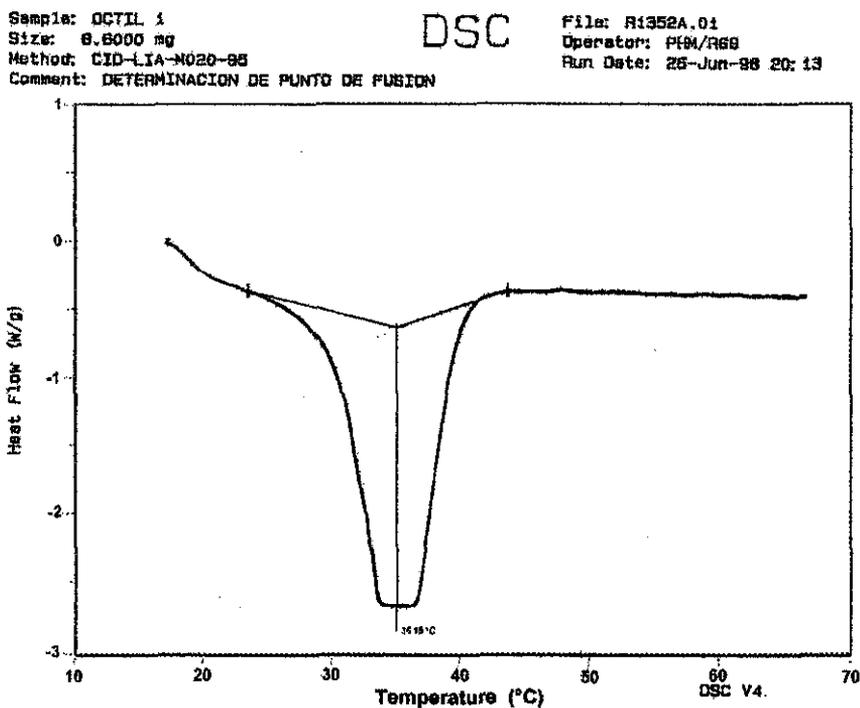
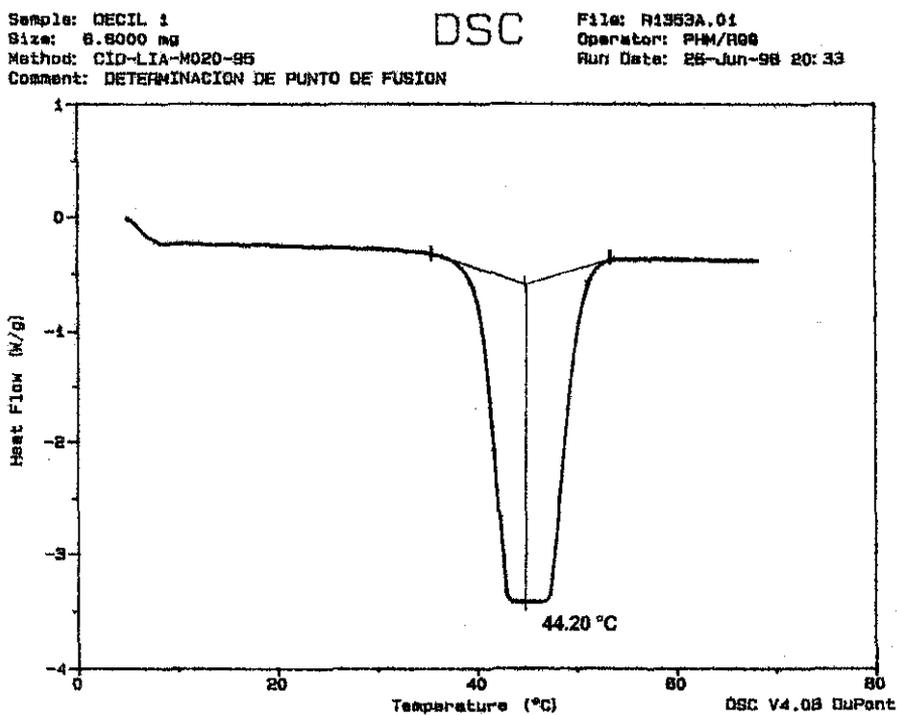


Figura 4.4 .- DSC del Mono Decilmaleato sintetizado



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.5.- DSC del Mono Dodecilmaleato sintetizado

Sample: DODECIL1  
 Size: 3.8000 mg  
 Method: CID-LIA-M020-95  
 Comment: DETERMINACION DE PUNTO DE FUSION

DSC

File: R1354A.01  
 Operator: PHM/RGG  
 Run Date: 26-Jun-98 20:53

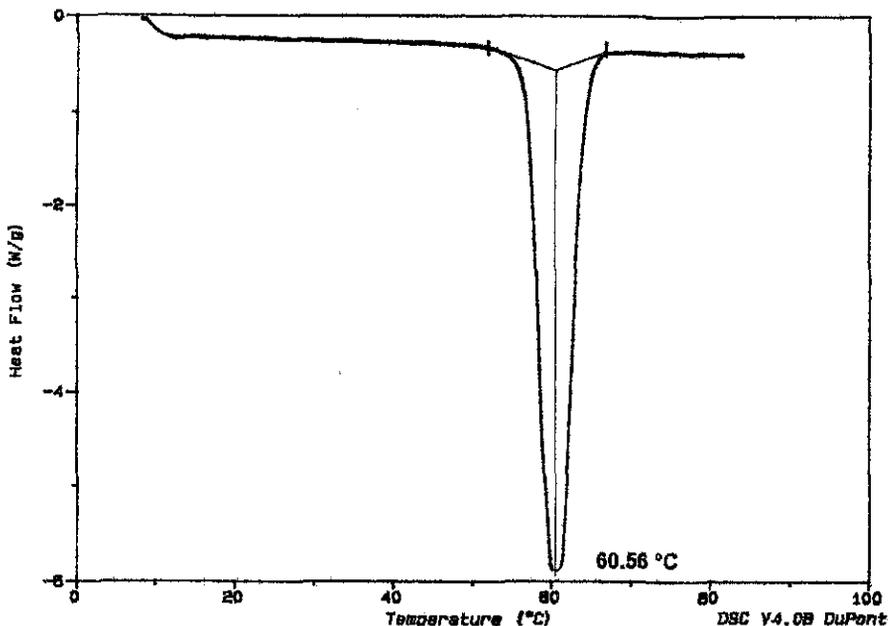
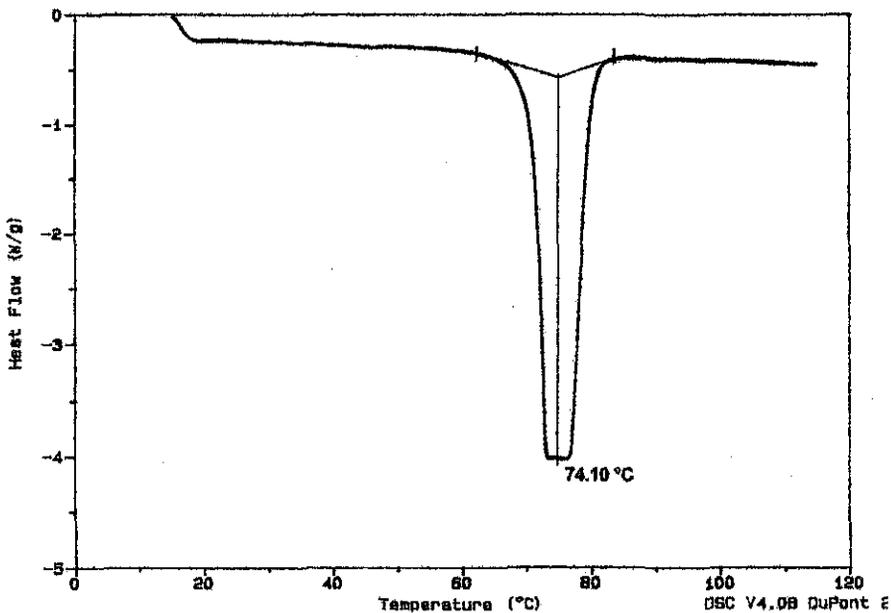


Figura 4.6.- DSC del Mono Hexa decil maleato sintetizado

Sample: HEXADECIL1  
 Size: 5.8000 mg  
 Method: CID-LIA-M020-95  
 Comment: DETERMINACION DE PUNTO DE FUSION

DSC

File: R1355A.02  
 Operator: PHM/RGG  
 Run Date: 26-Jun-98 21:18



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.7.- Espectro de FTIR del Mono Octil maleato sintetizado

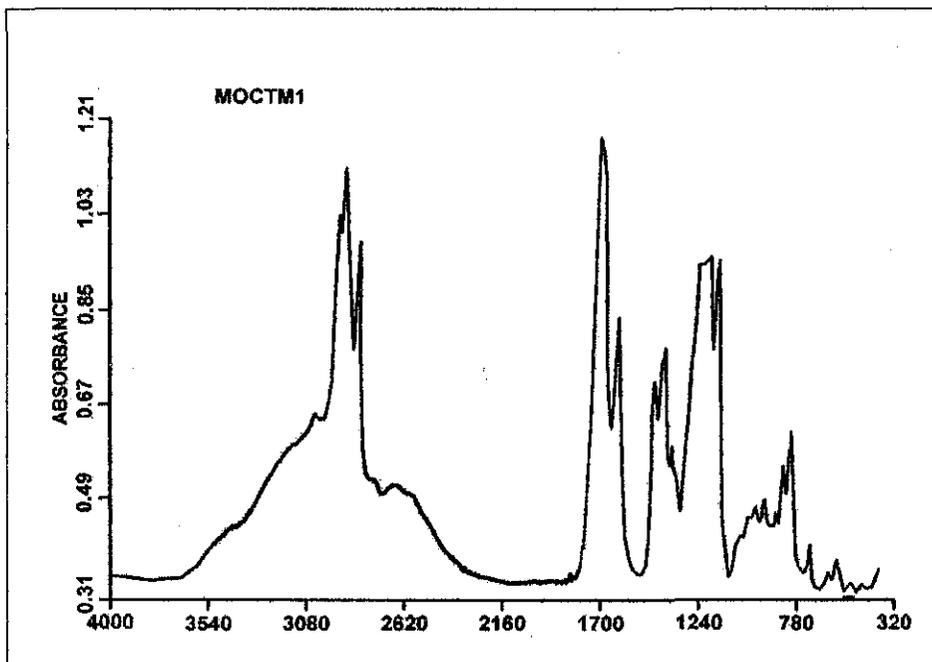
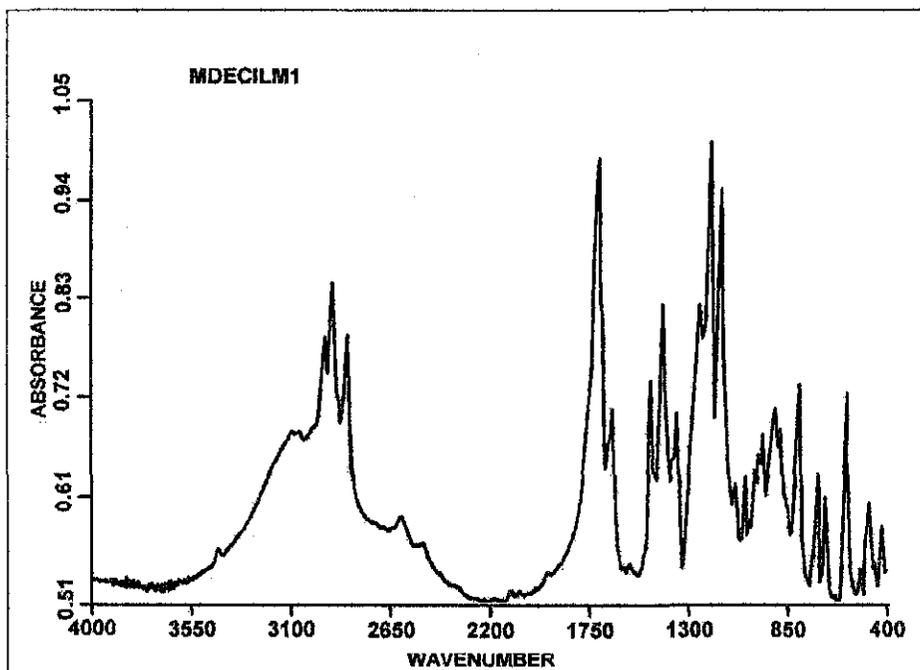


Figura 4.8.- Espectro de FTIR del Mono Decil maleato sintetizado



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.9 .- Espectro de FTIR del Mono Dodecil maleato sintetizado

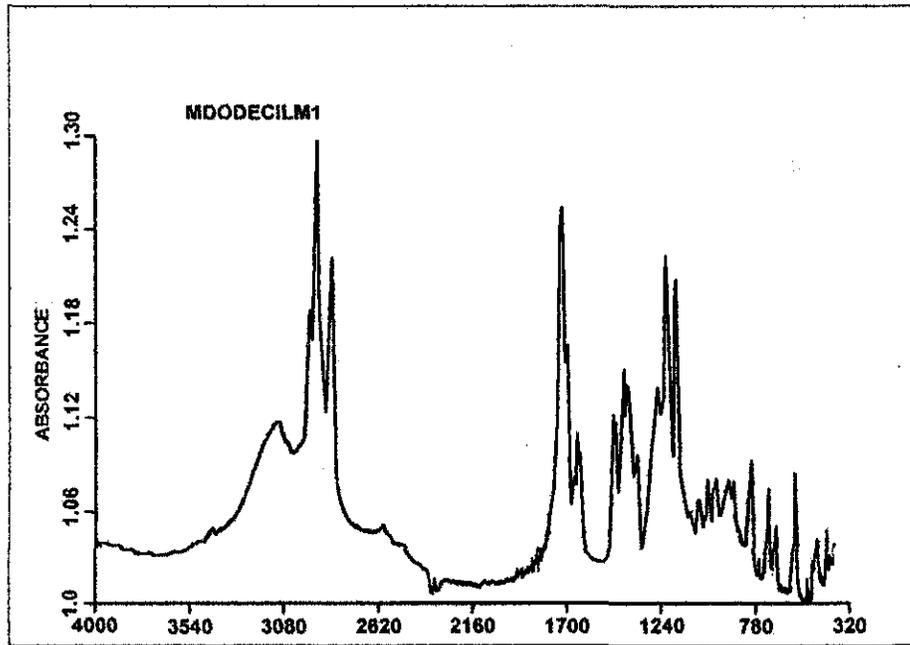
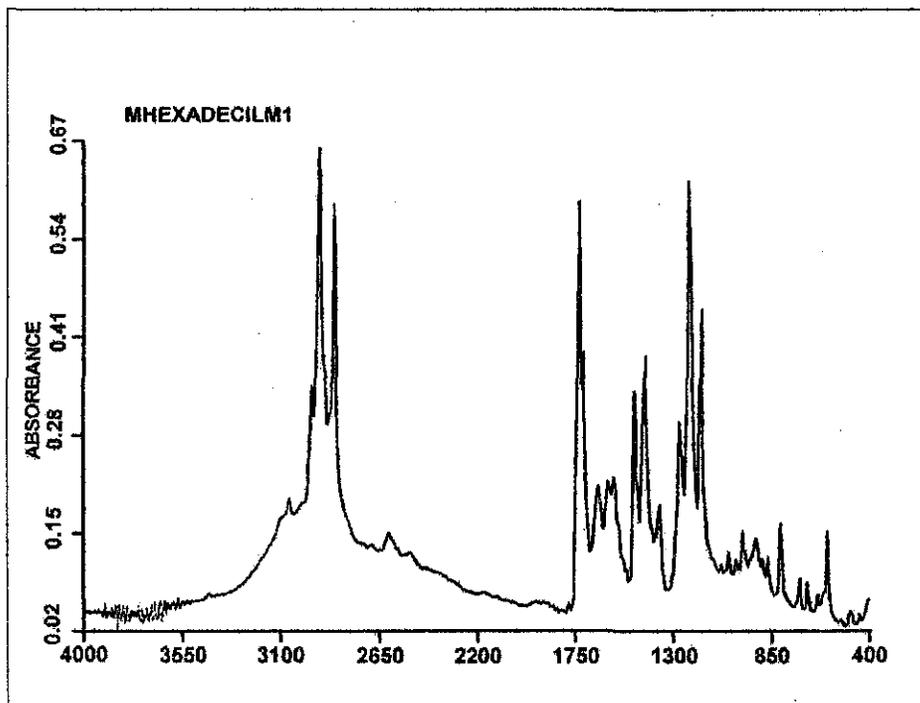
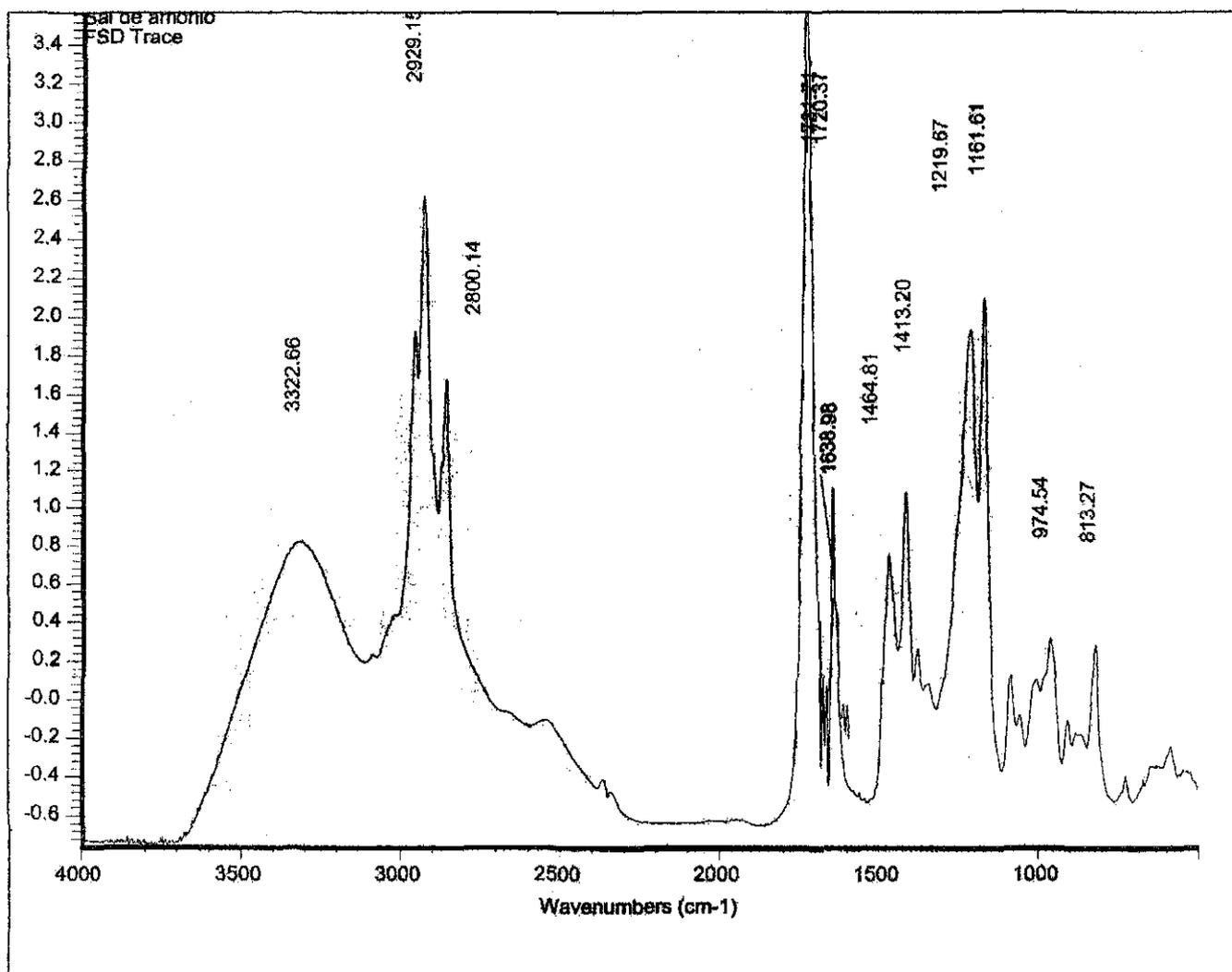


Figura 4.10 .- Espectro de FTIR del Mono Hexadecil maleato sintetizado



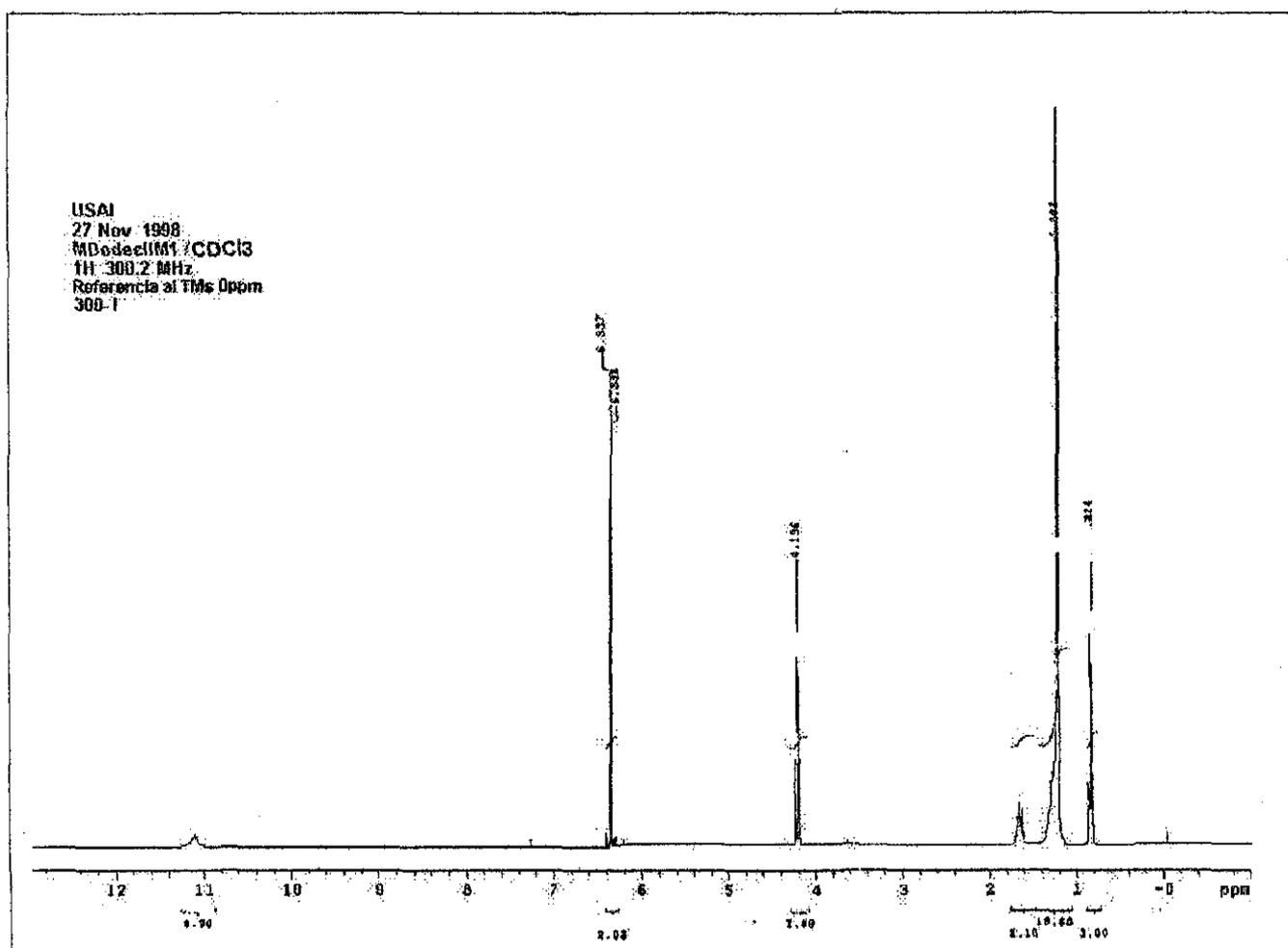
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.11 .- Espectro de FTIR de la SaIA



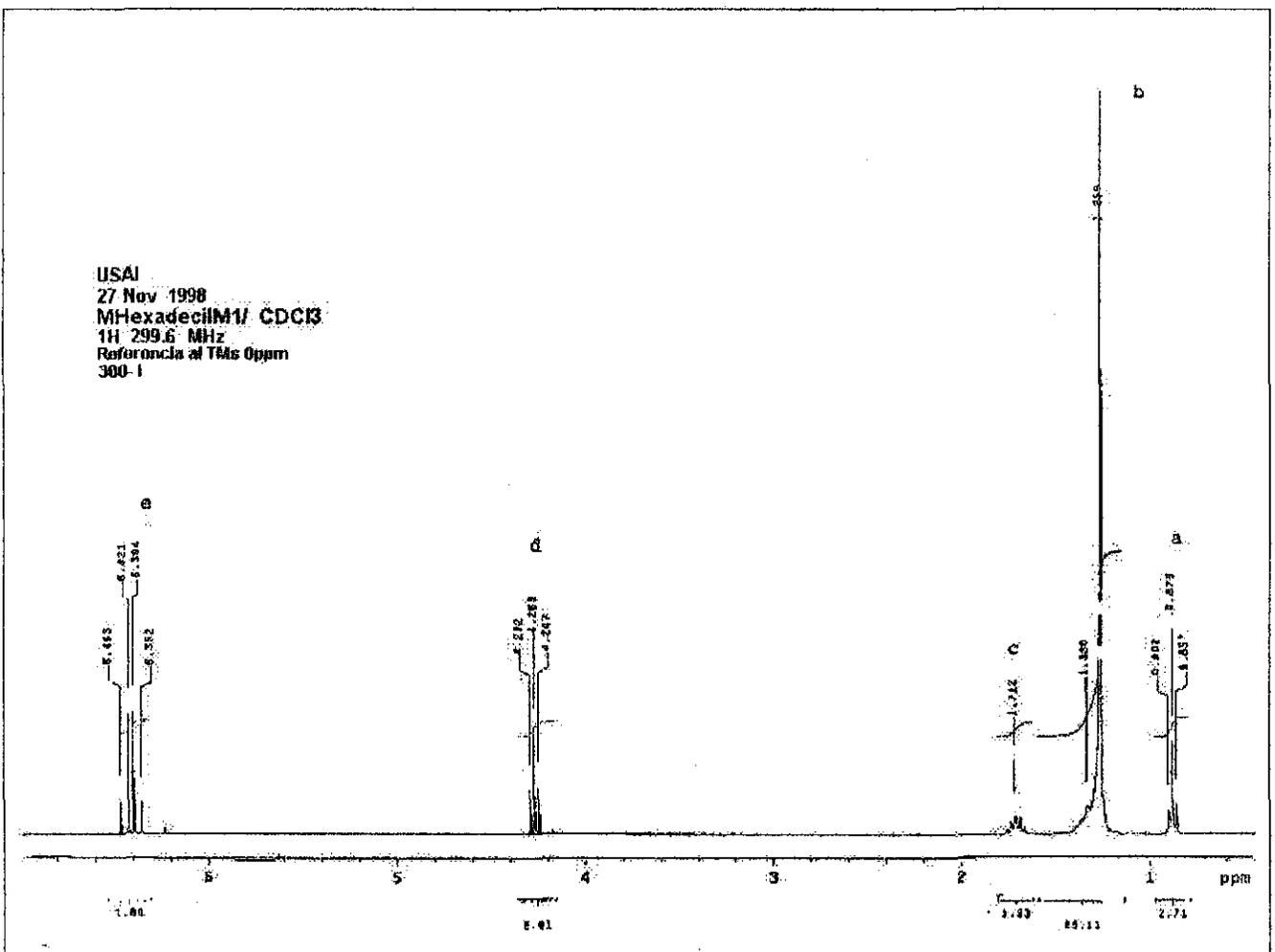
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.12.- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del mono dodecil maleato



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.13.- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del mono Hexadecil maleato



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**ANEXO II**  
**Caracterización de los polímeros obtenidos**

### I.1 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es un método que se utiliza para separar, purificar y analizar las mezclas de sustancias poliméricas. Se emplea principalmente, en la determinación de pesos moleculares y la relación de polidispersidad.

El proceso de separación dentro de las columnas empacadas con el material poroso es el resultado de las diferencias en tamaño y del grado de penetración de las moléculas en solución dentro de los poros del empaque.

Los pesos moleculares fueron determinados utilizando una curva de calibración de poliestireno, en un cromatógrafo de líquidos marca Waters con detector de índice de refracción. Para realizar la determinación, se disolvieron aproximadamente 10 mg de material seco en 10 ml de tetrahidrofurano (THF), el cual fue usado como eluyente.

### I.2 PROPIEDADES TÉRMICAS

A continuación se describe la temperatura de transición vítrea, que es la más utilizada para efectos de análisis y fue la única propiedad térmica que se determinó experimentalmente en este trabajo.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se define como la temperatura debajo de la cual un determinado polímero se comporta como un material vítreo, y por arriba de la cual, se comporta como un líquido viscoso.

Para efectuar una interpretación molecular de la  $T_g$ , se considera que a temperaturas muy bajas (cerca del cero absoluto) los átomos que constituyen la cadena polimérica solamente pueden vibrar alrededor de posiciones determinadas y el material es vítreo. A medida que se eleva la temperatura de la muestra el movimiento es mayor hasta llegar a la  $T_g$ , es posible que se muevan secciones de la cadena y el material presente un comportamiento viscoso.

Las determinaciones de la  $T_g$  dependen tanto de la rapidez de calentamiento como de la historia térmica del material; es decir, de las condiciones de temperatura a las cuales haya sido sometida la muestra previamente. Debido a esto la  $T_g$  no es una transición termodinámica verdadera.

Todas las muestras fueron analizadas bajo las siguientes condiciones:

Equipo DSC, Dupont, Modelo DSC 910  
Rampa de calentamiento de 10°C/min.

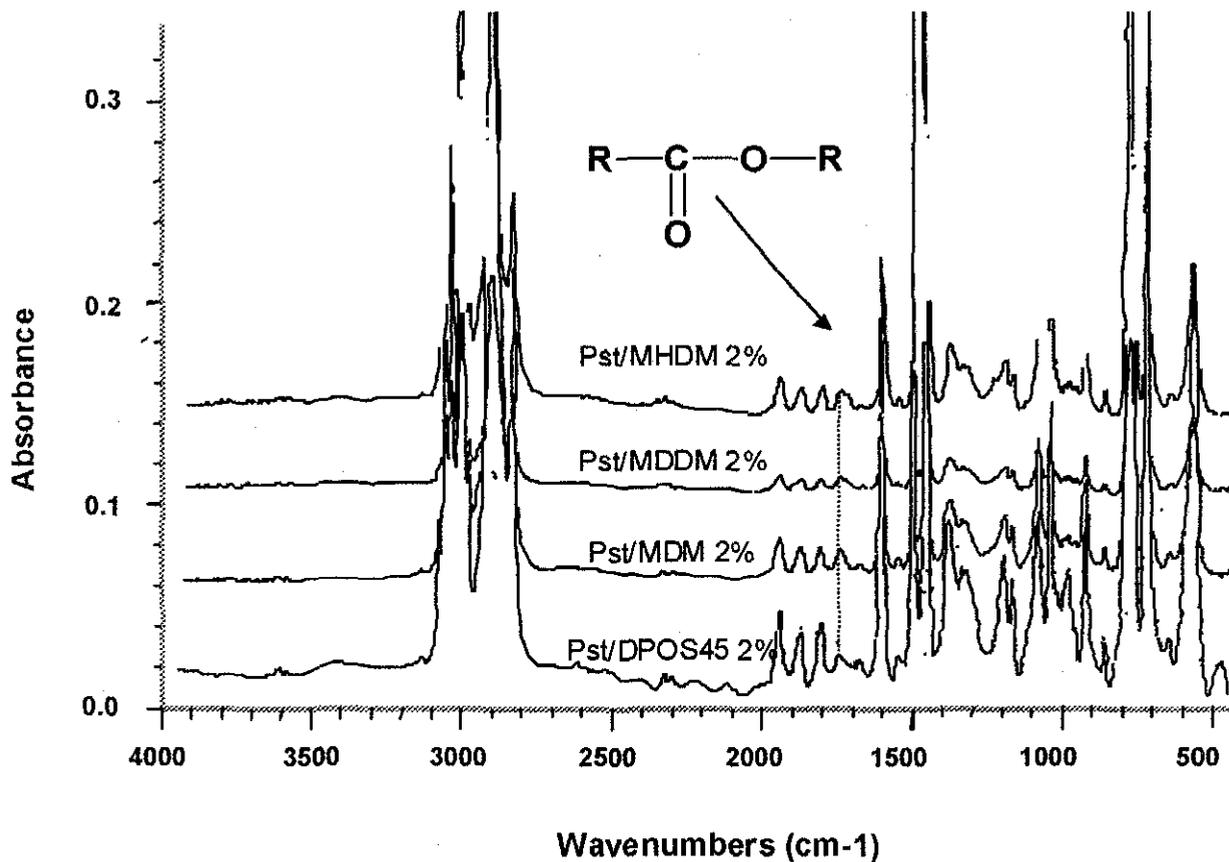


Figura 5.15 .- Espectros De FTIR de los polímeros recuperados de las síntesis en donde se utilizo 2 % de surfactante reactivo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

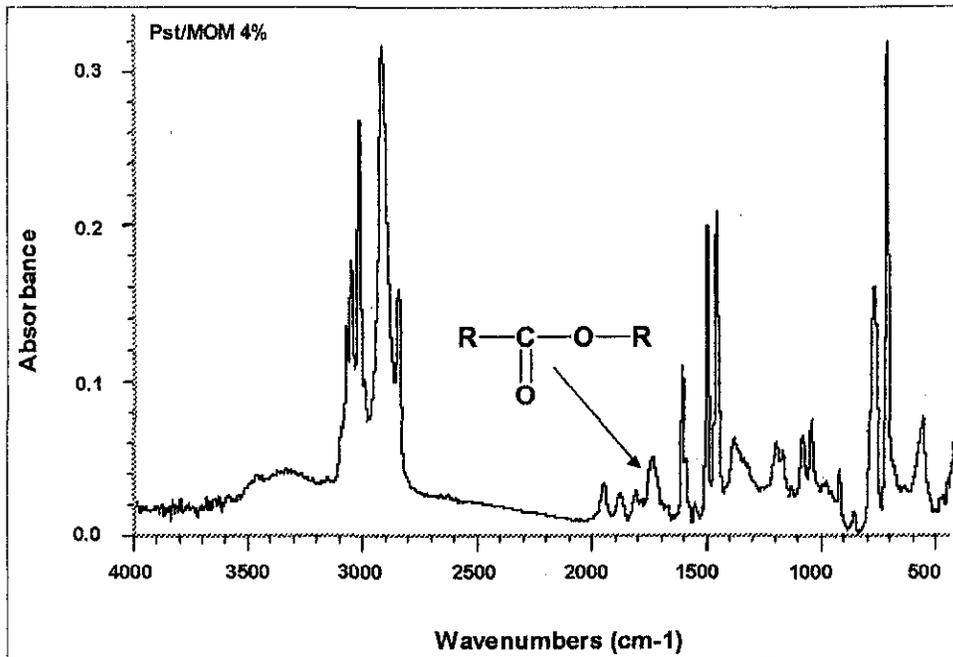


Figura 5.16 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 4 % de mono Octil maleato.

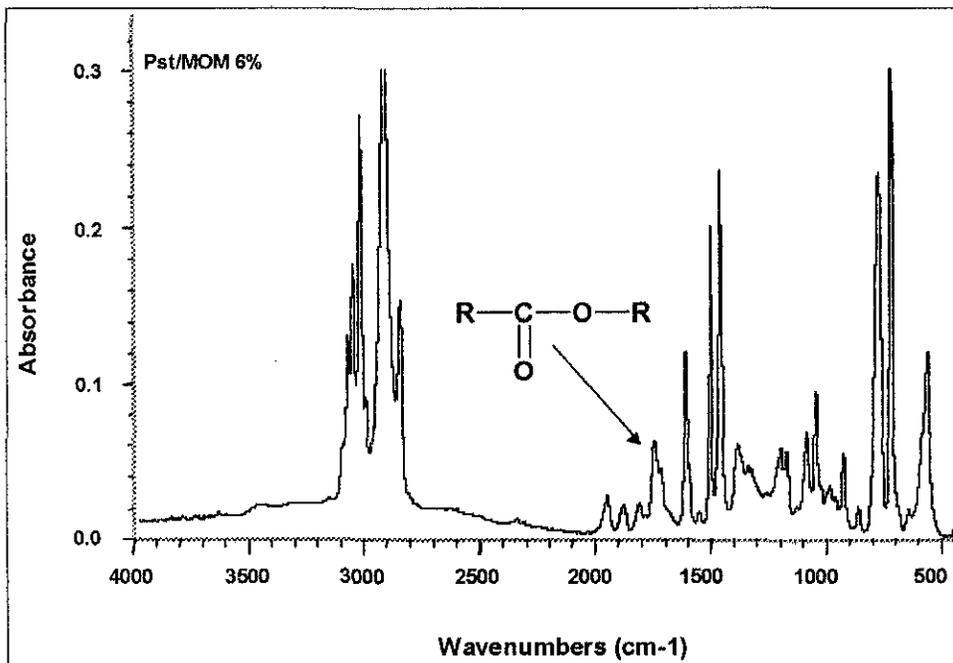


Figura 5.17 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 6 % de mono Octil maleato.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

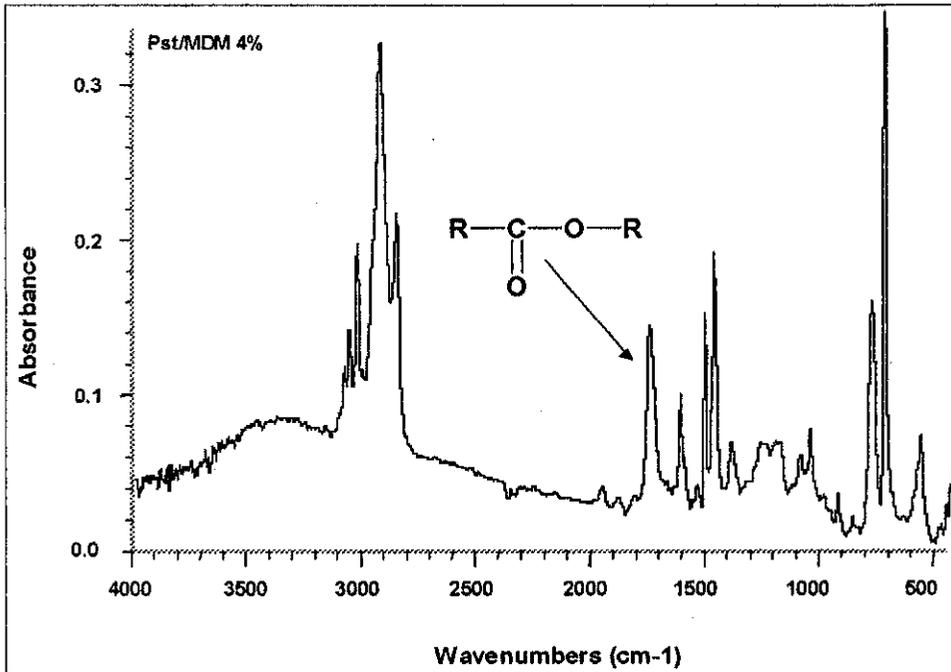


Figura 5.18 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 4 % de mono Decil maleato.

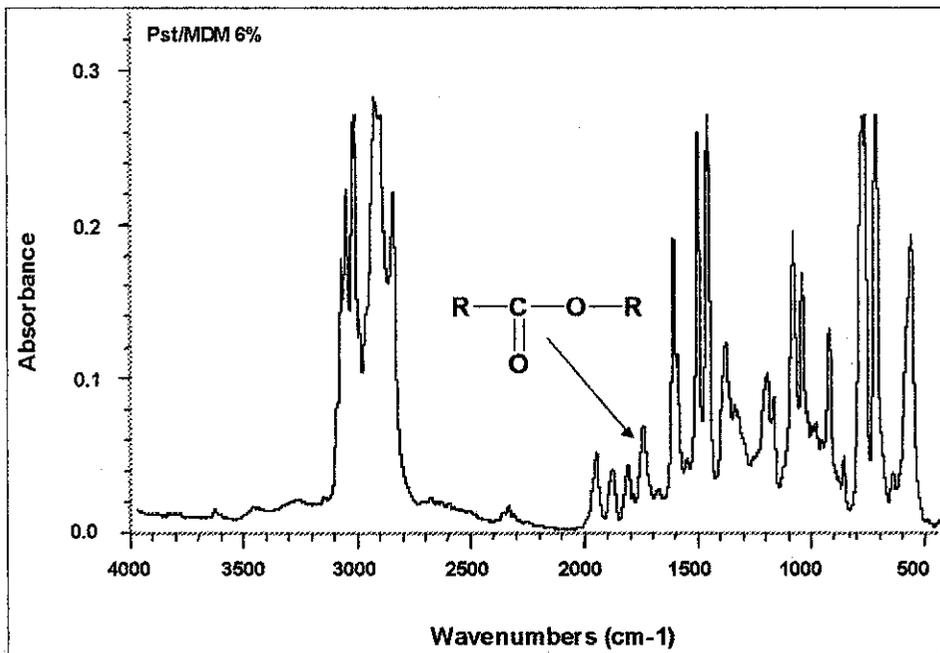


Figura 5.19 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 6 % de mono Decil maleato.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

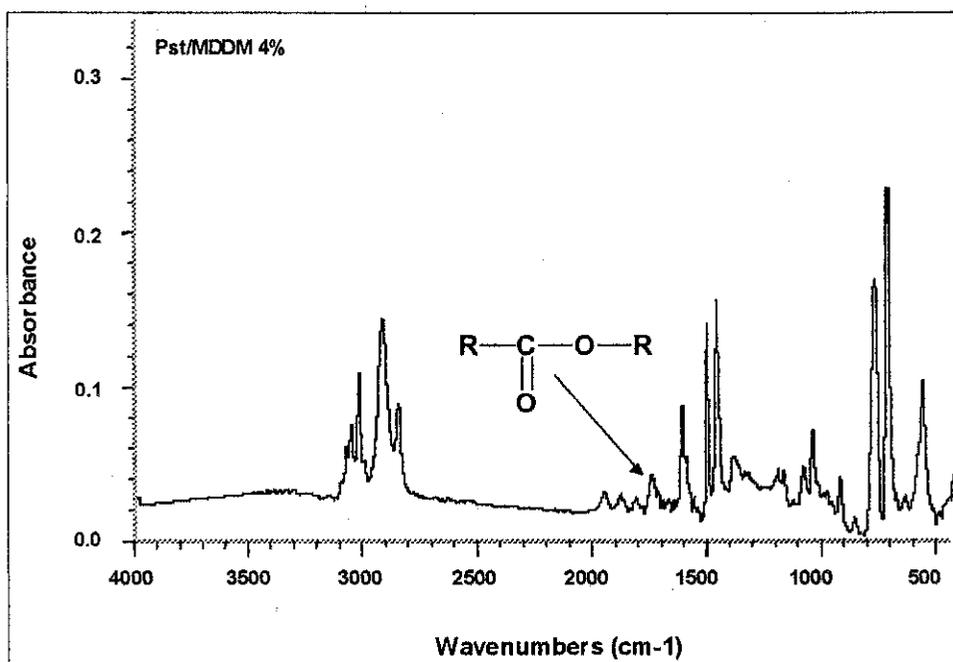


Figura 5.20 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 4 % de mono Dodecil maleato.

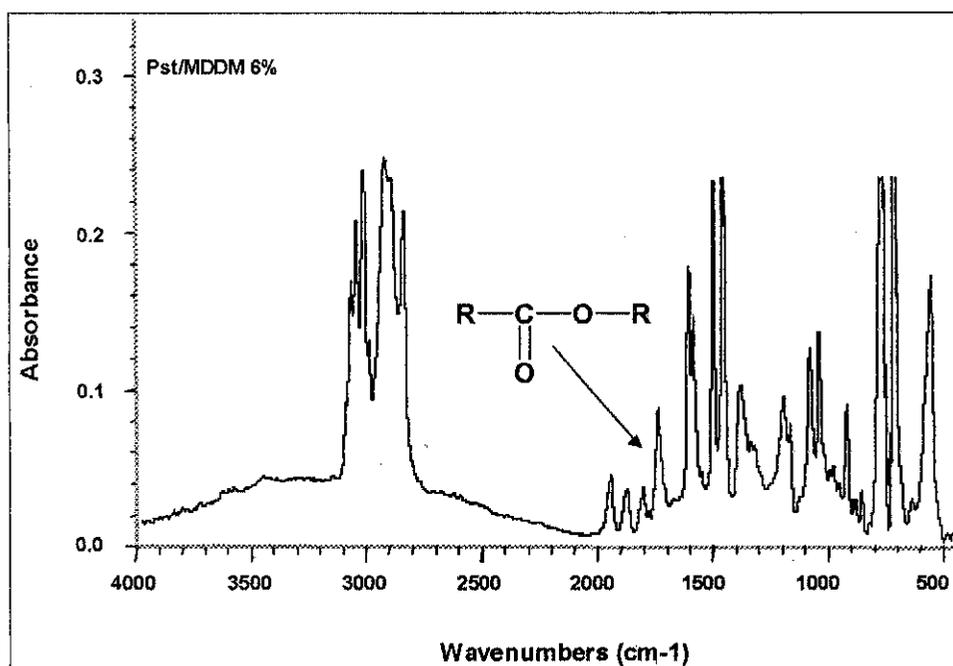


Figura 5.21 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 6 % de mono Dodecil maleato.

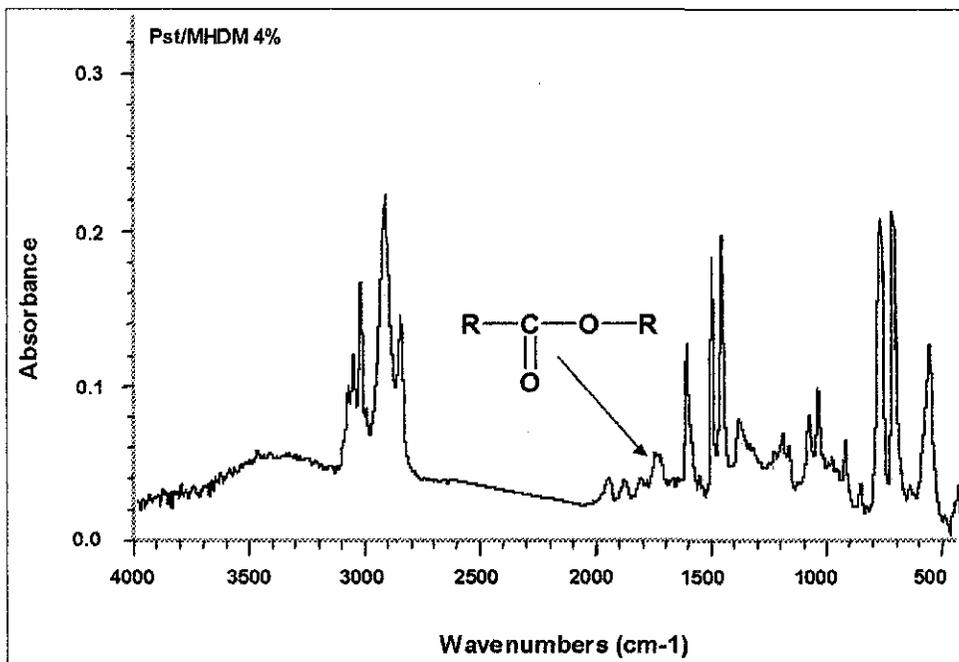


Figura 5.22 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 4 % de mono Hexadecil maleato.

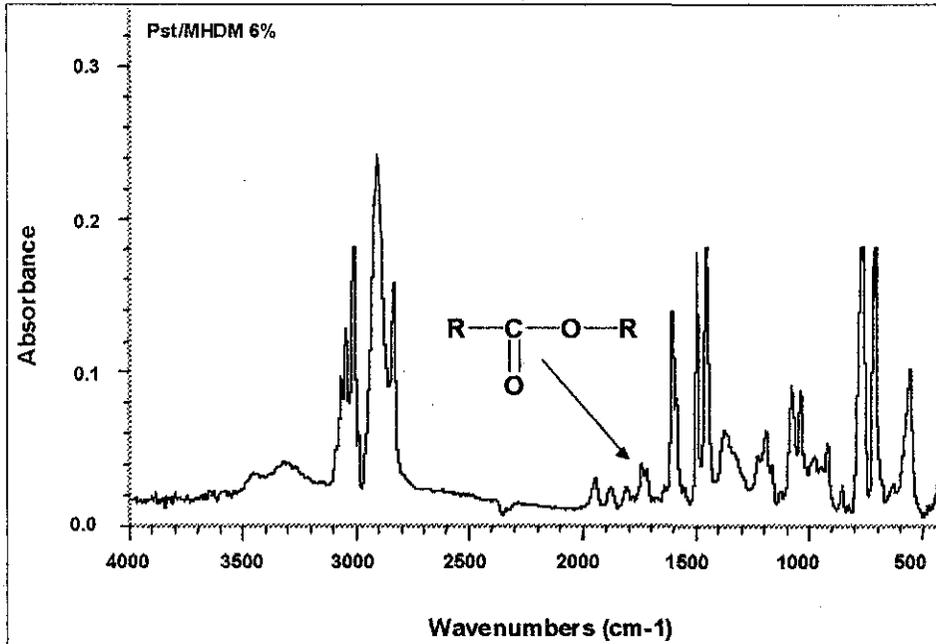


Figura 5.23 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 6 % de mono Hexadecil maleato.

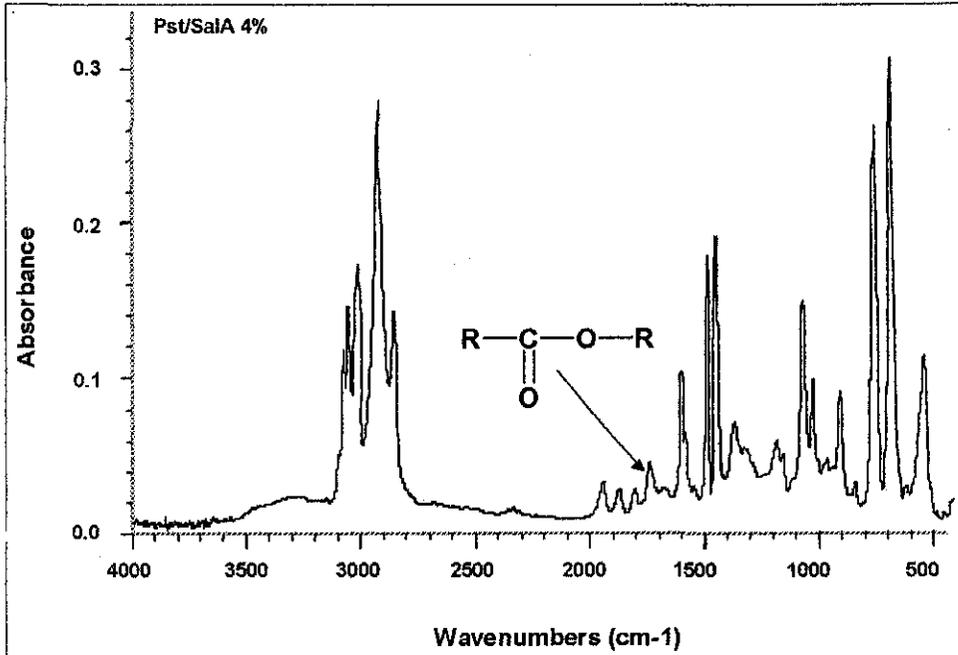


Figura 5.24 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 4 % de Sal A.

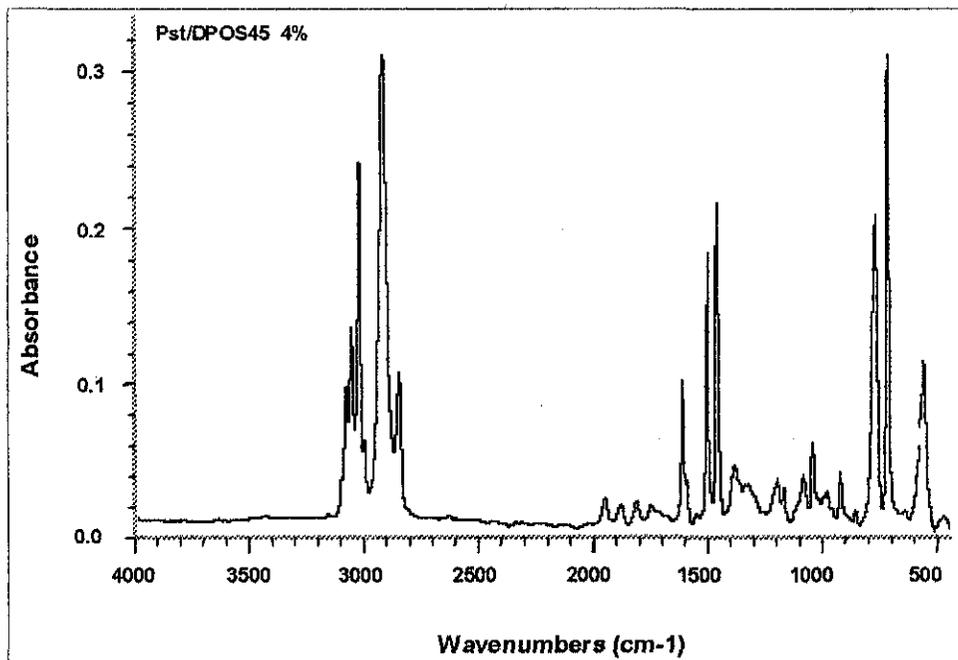


Figura 5.25 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 4 % de DPOS45.

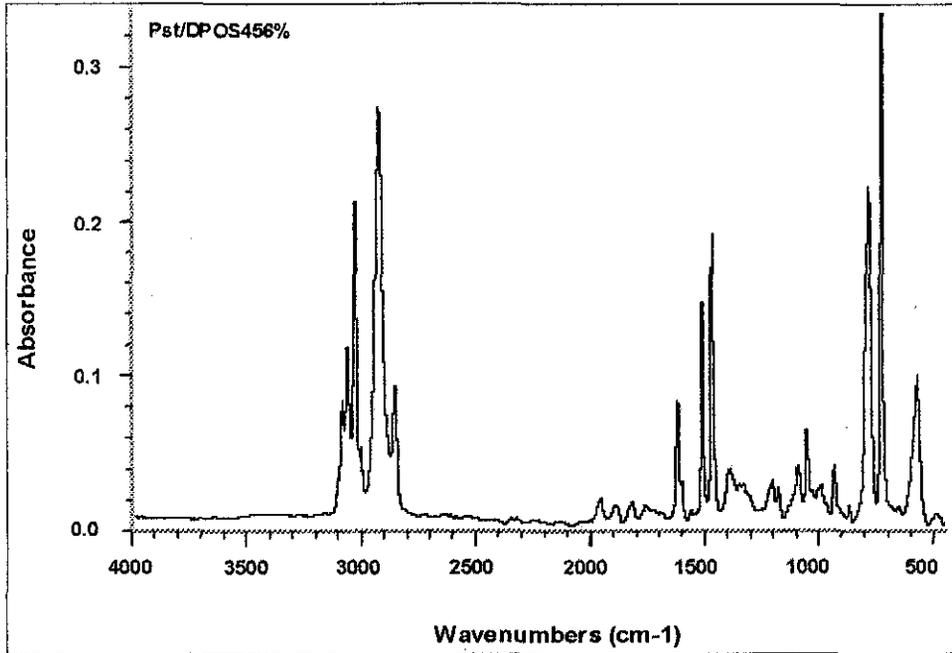


Figura 5.26 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 6 % de DPOS45.

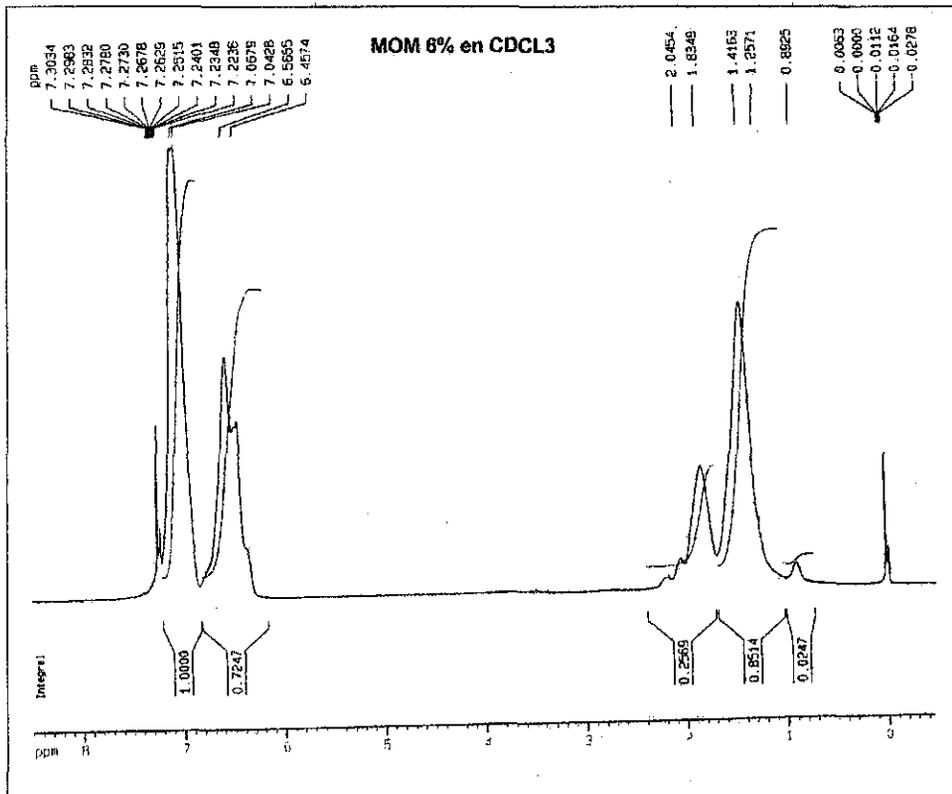


Figura 5.27 .- Espectro de RMN  $H^1$  del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 6 % de MOM.

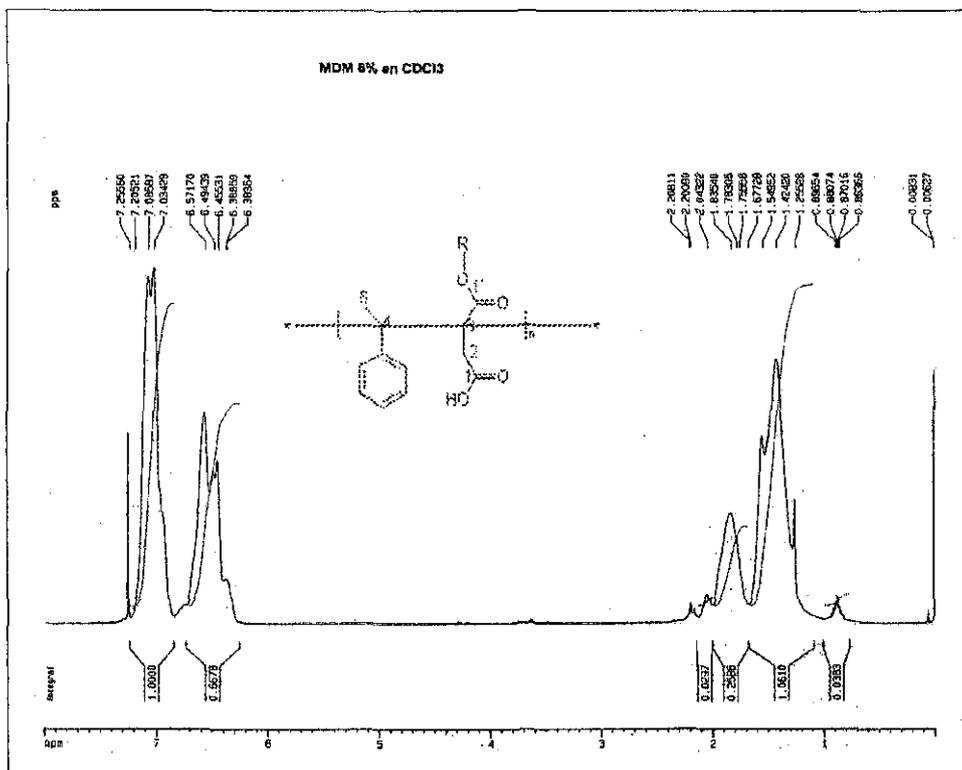


Figura 5.28 .- Espectro de RMN H<sup>1</sup> del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 6 % de MDM.

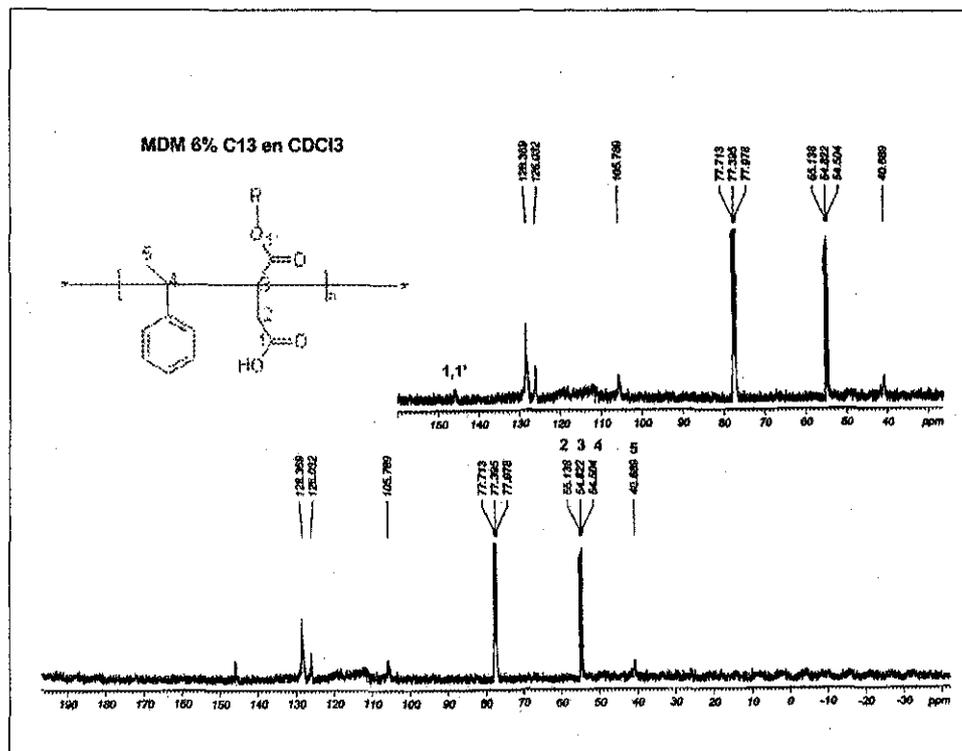


Figura 5.29 .- Espectro de RMN C<sup>13</sup> del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 6 % de MDM.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

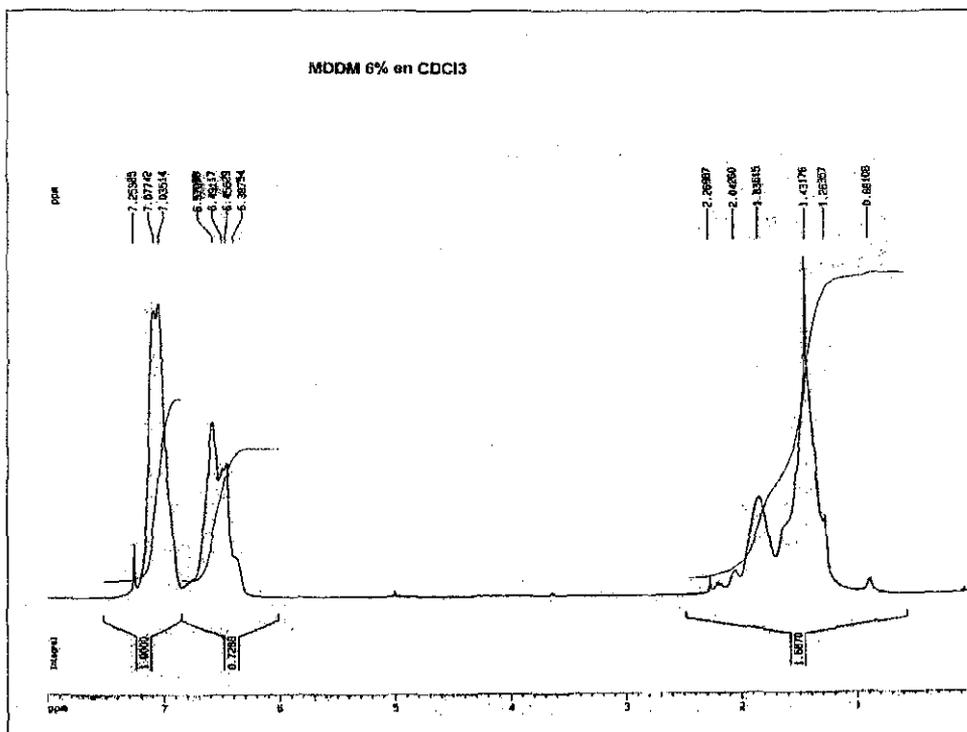


Figura 5.30 .- Espectro de RMN H<sup>1</sup> del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 6 % de MDDM.

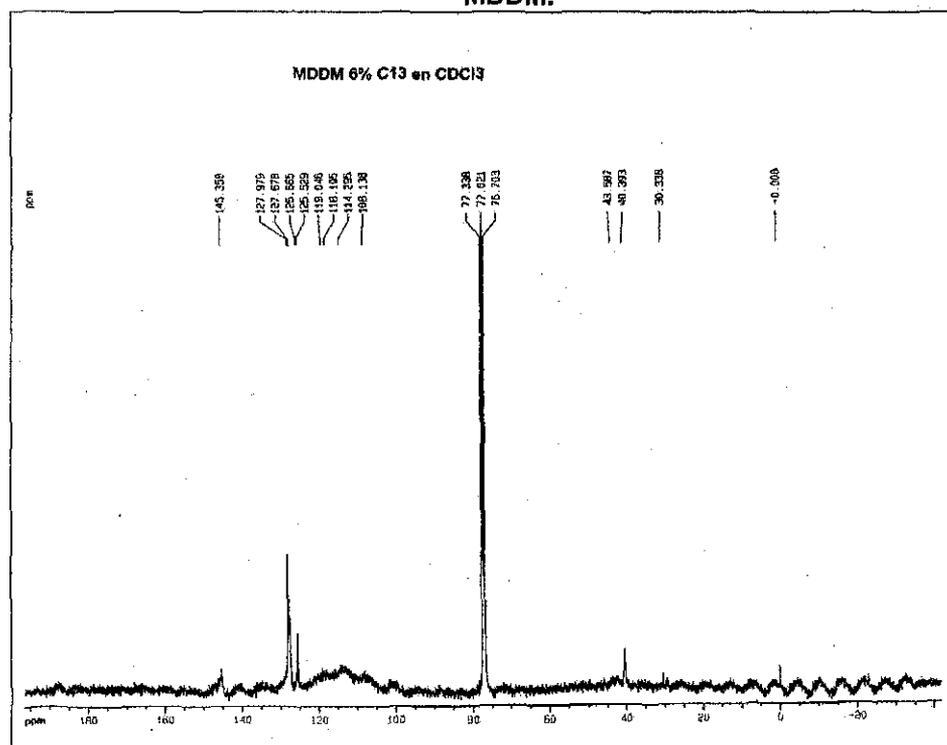


Figura 5.31 .- Espectro de RMN C<sup>13</sup> del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 6 % de MDDM.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

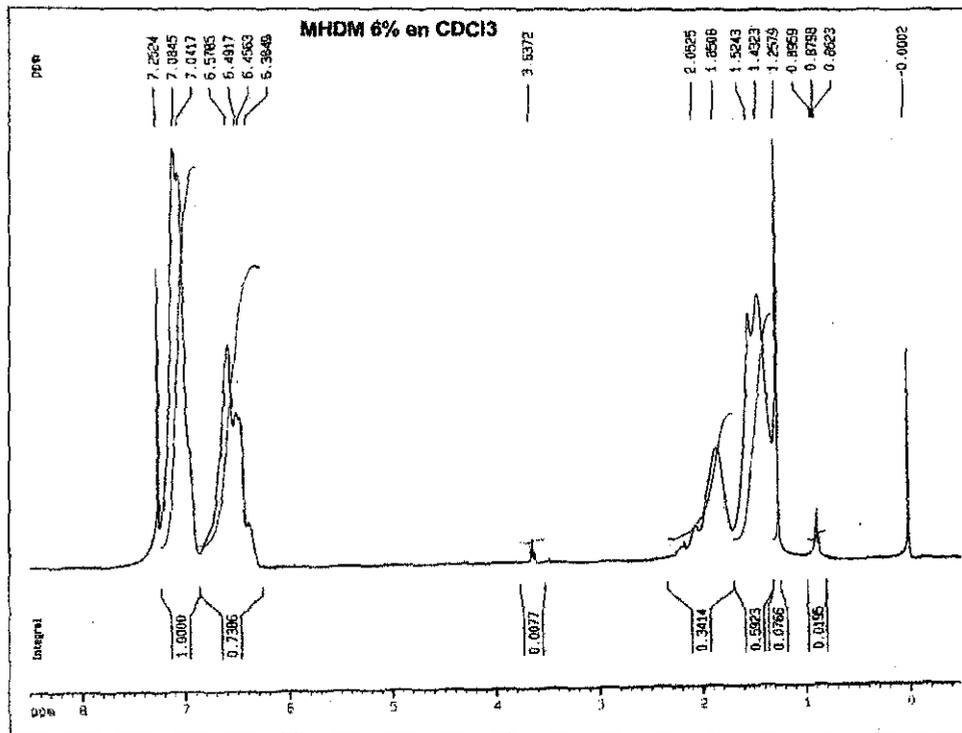
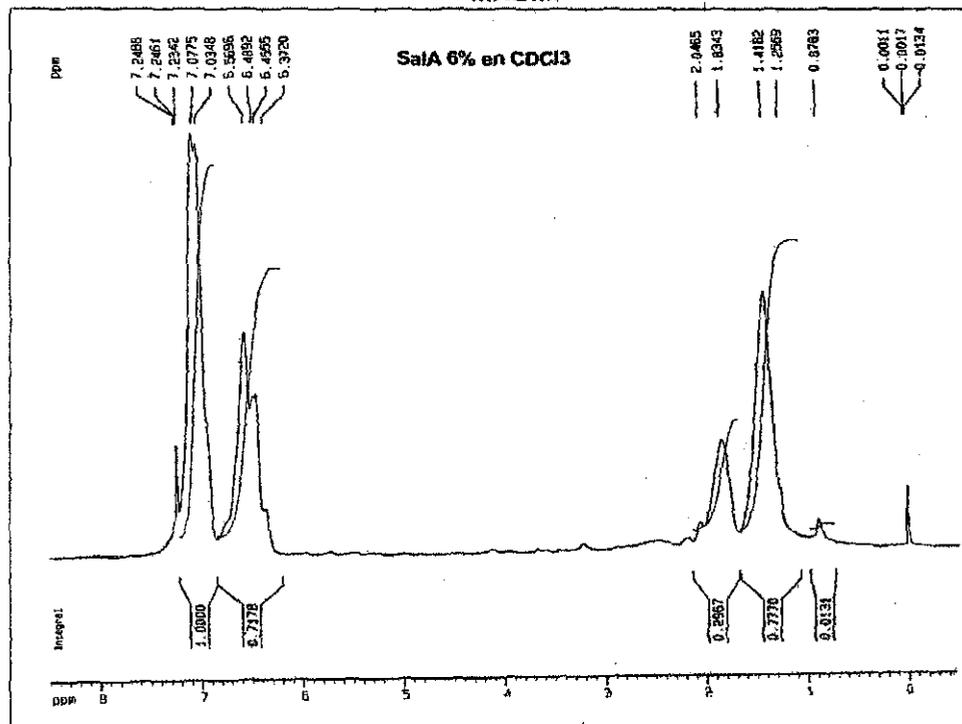


Figura 5.32.- Espectro de RMN H<sup>1</sup> del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 6 % de MHDM.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 5.33.- Espectro de RMN H<sup>1</sup> del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó 6 % de SaIA

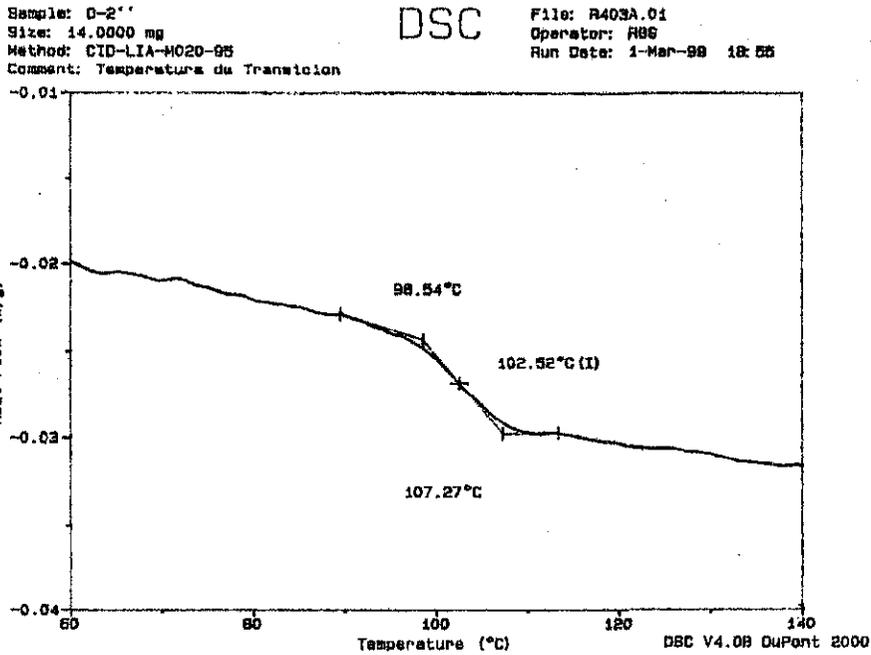
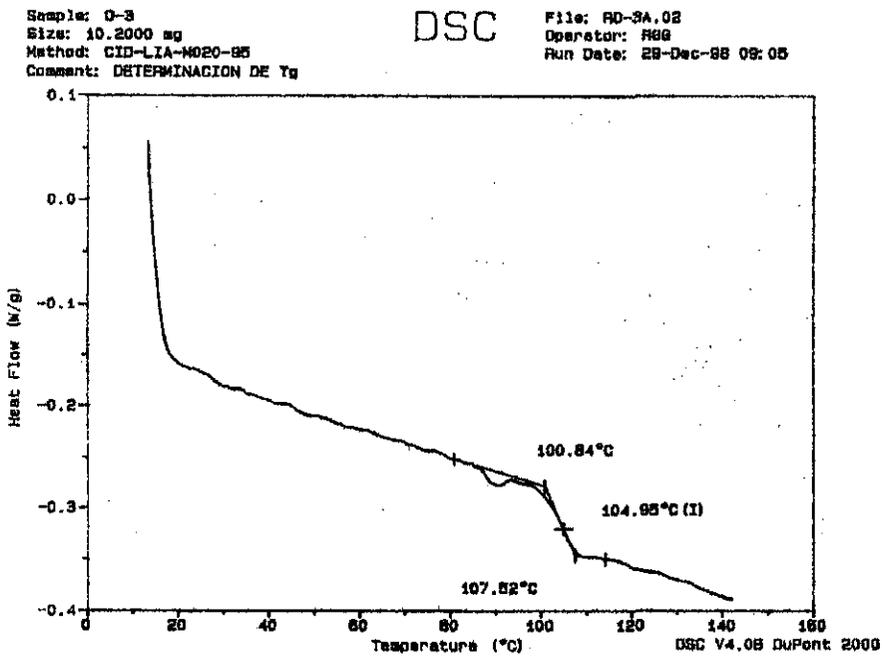


Figura 5.34 .- Determinación de Tg del polímero con 4% de aplicación de Mono Octil maleato



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 5.35 .- Determinación de Tg del polímero con 6% de aplicación de Mono Octil maleato

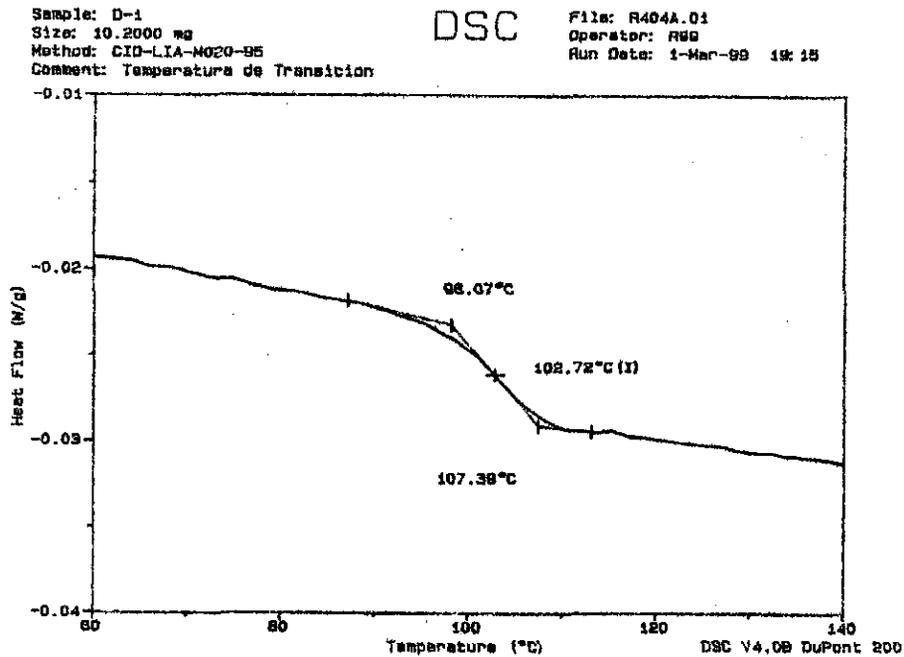
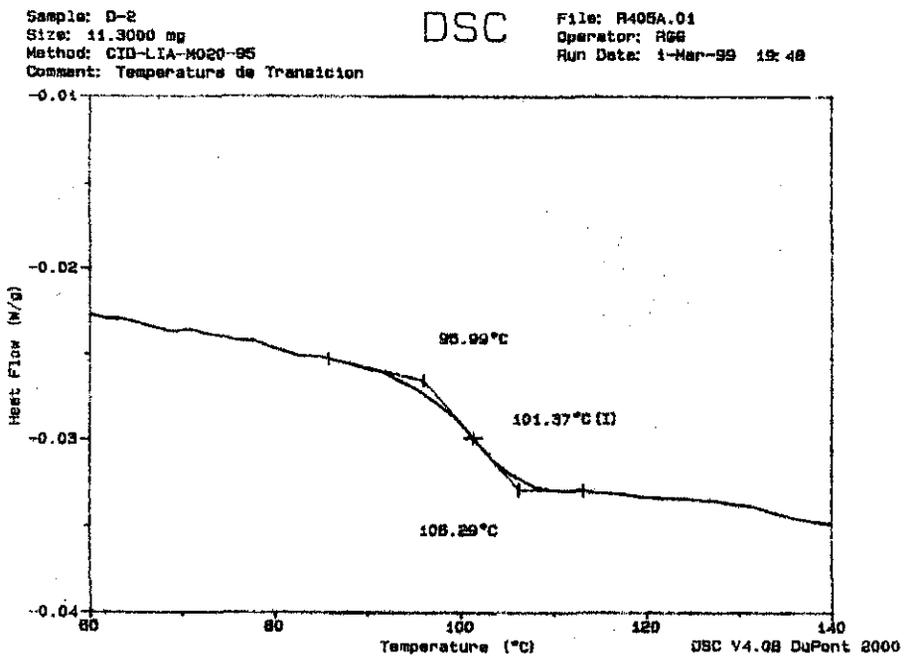


Figura 5.36.- Determinación de Tg del polímero con 2% de aplicación de Mono Decil maleato



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 5.37.- Determinación de Tg del polímero con 4% de aplicación de Mono Decil maleato

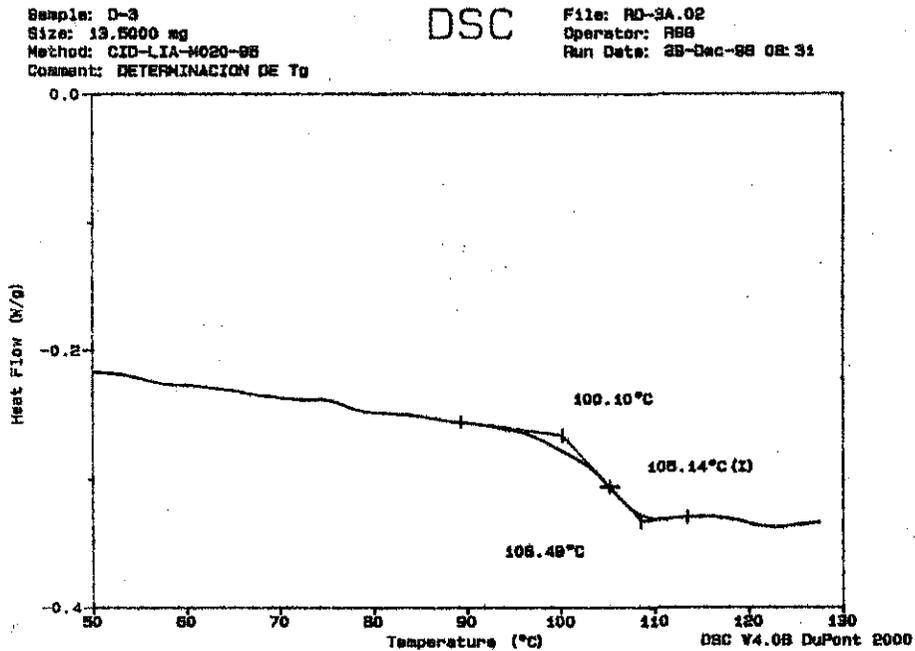


Figura 5.38.- Determinación de Tg del polímero con 6% de aplicación de Mono Decil maleato.

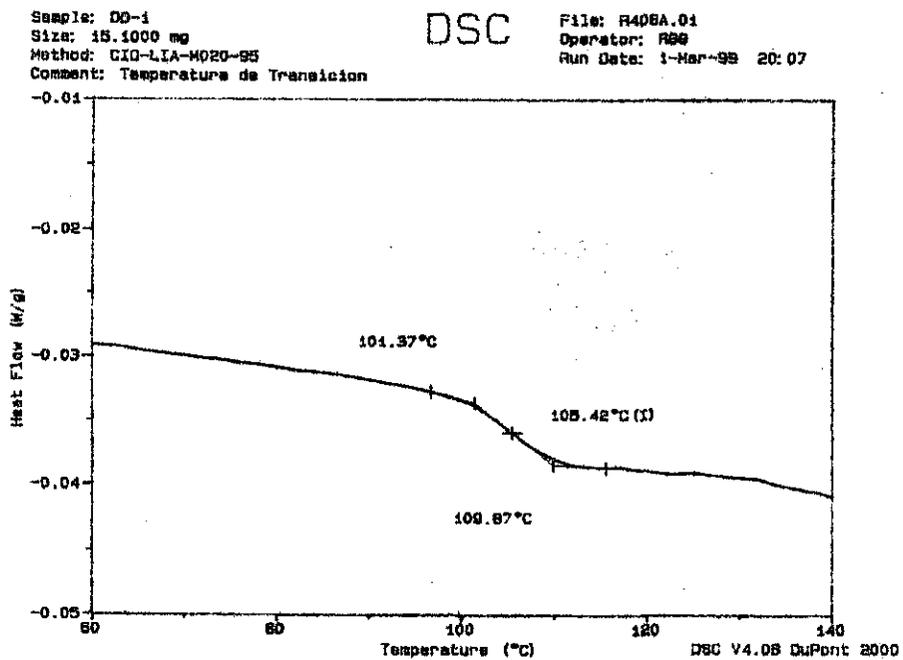


Figura 5.39.- Determinación de Tg del polímero con 2% de aplicación de Mono Dodecil maleato.

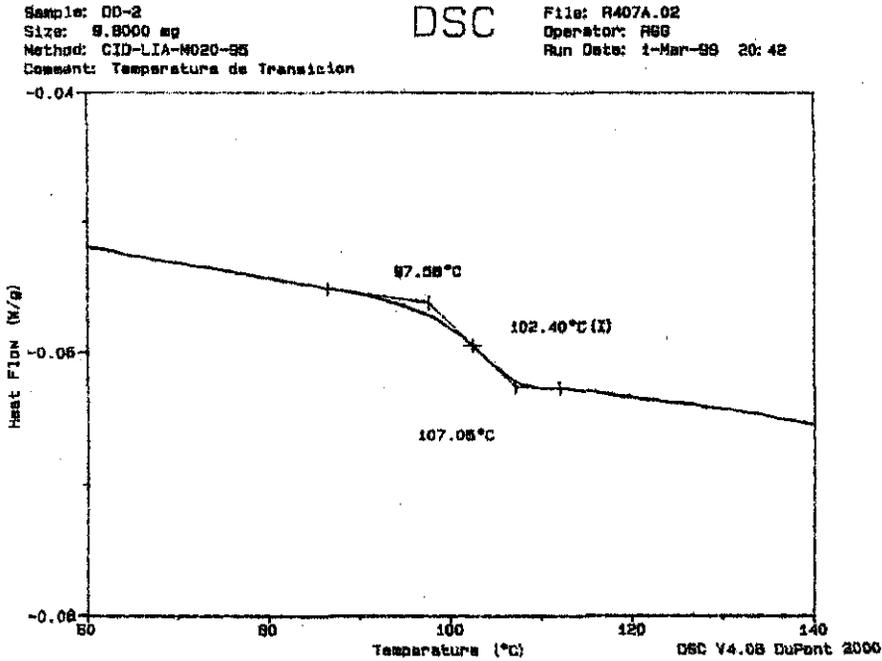


Figura 5.40.- Determinación de Tg del polímero con 4% de aplicación de Mono Dodecil maleato.

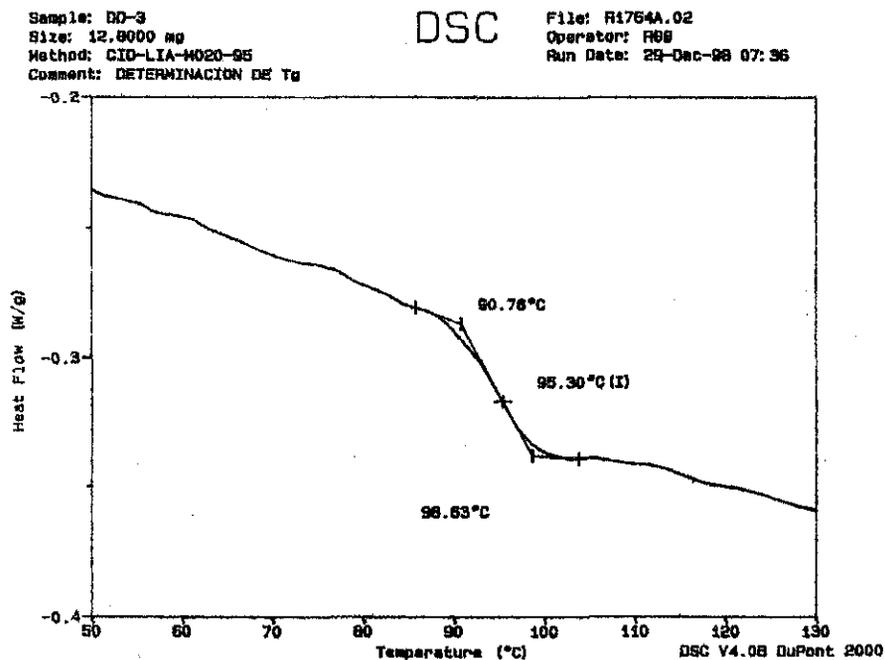


Figura 5.41.- Determinación de Tg del polímero con 6% de aplicación de Mono Dodecil maleato.

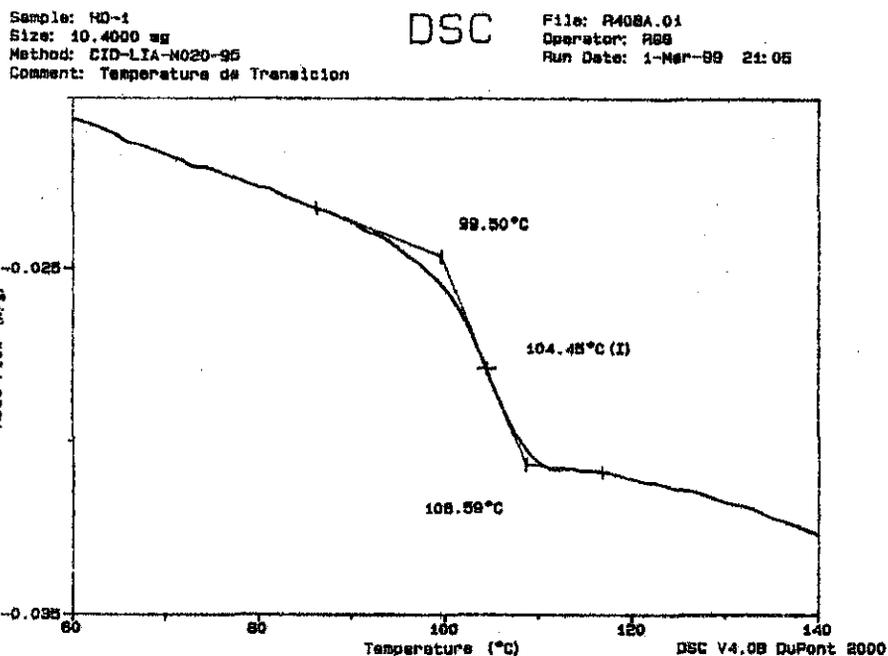


Figura 5.42 .- Determinación de Tg del polímero con 2% de aplicación de Mono Hexa decil maleato.

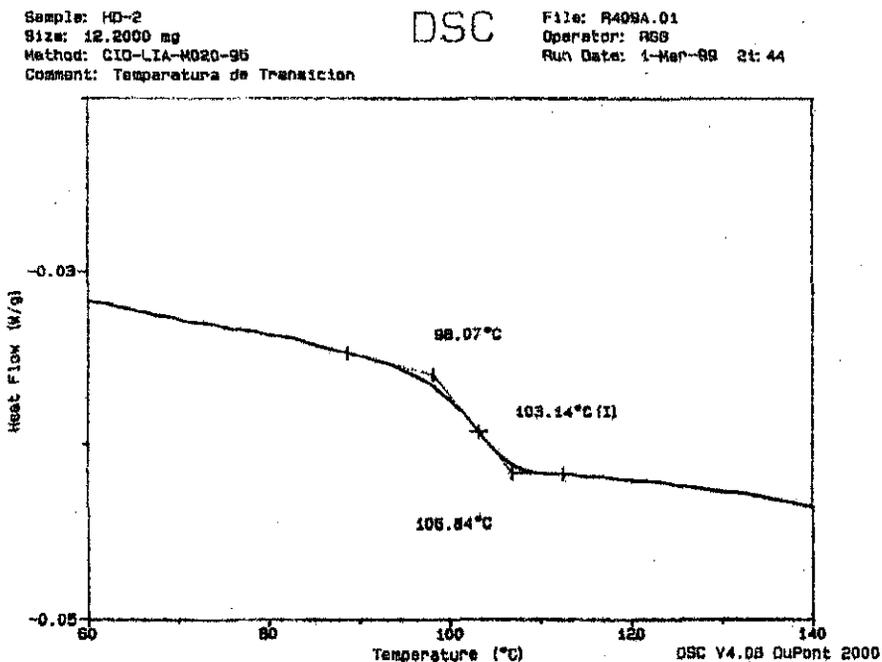


Figura 5.43 .- Determinación de Tg del polímero con 4% de aplicación de Mono Hexa decil maleato.

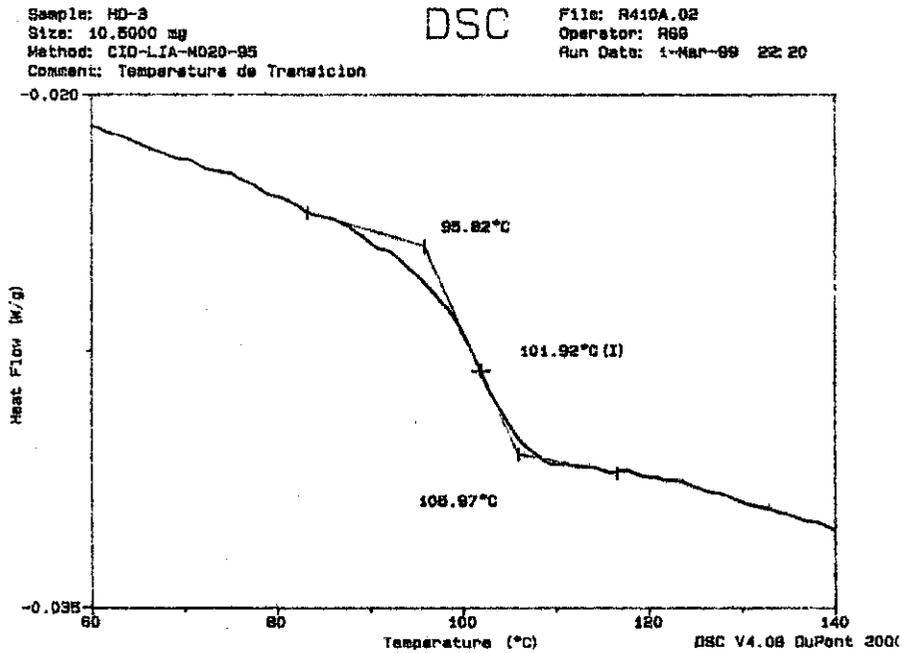


Figura 5.44 .- Determinación de Tg del polímero con 6% de aplicación de Mono Hexa decil maleato.

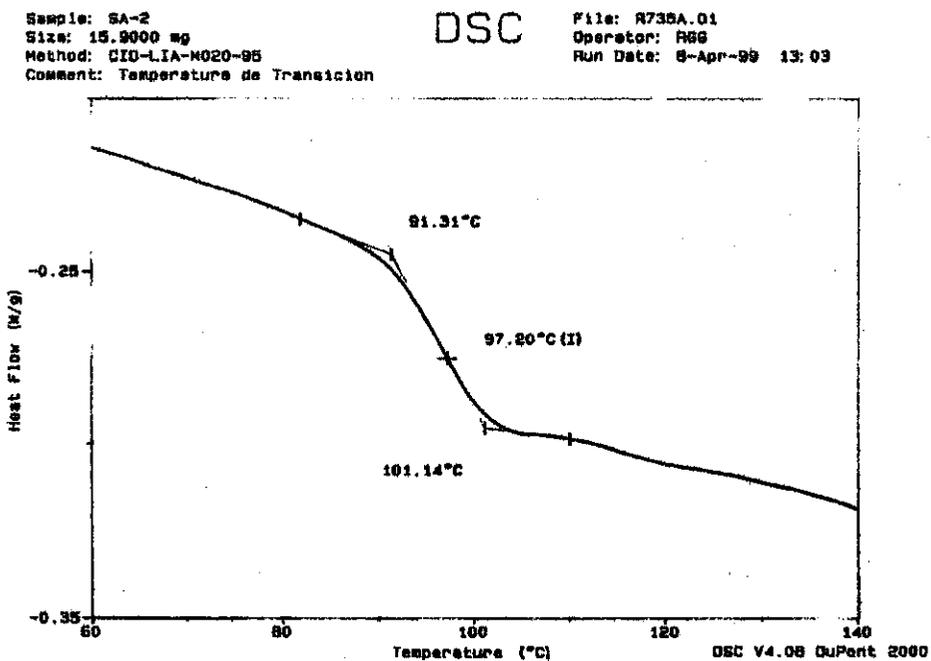


Figura 5.45 .- Determinación de Tg del polímero con 4% de aplicación de Sal A.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

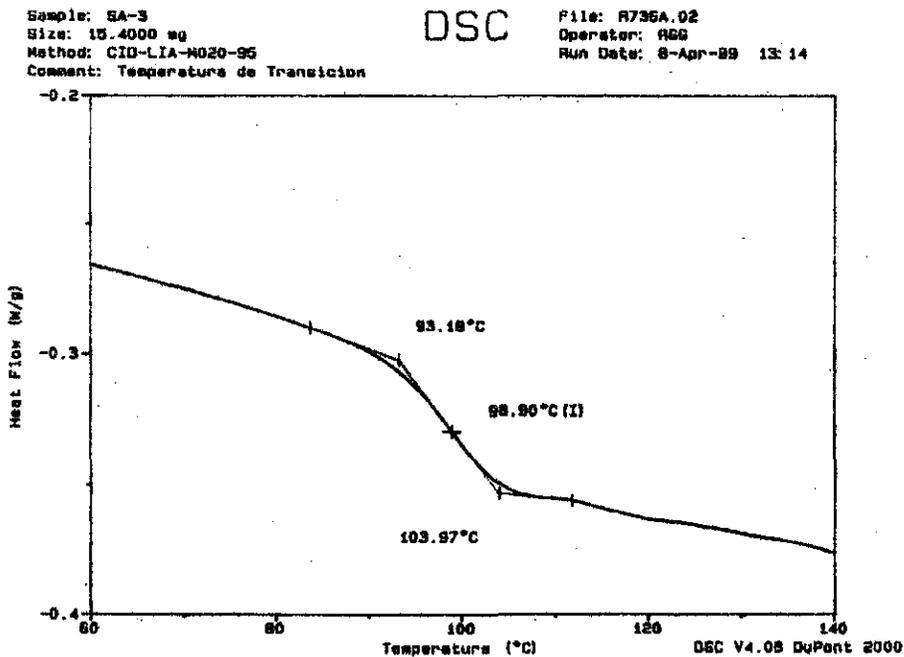


Figura 5.46.- Determinación de Tg del polímero con 6% de aplicación de Sal A.

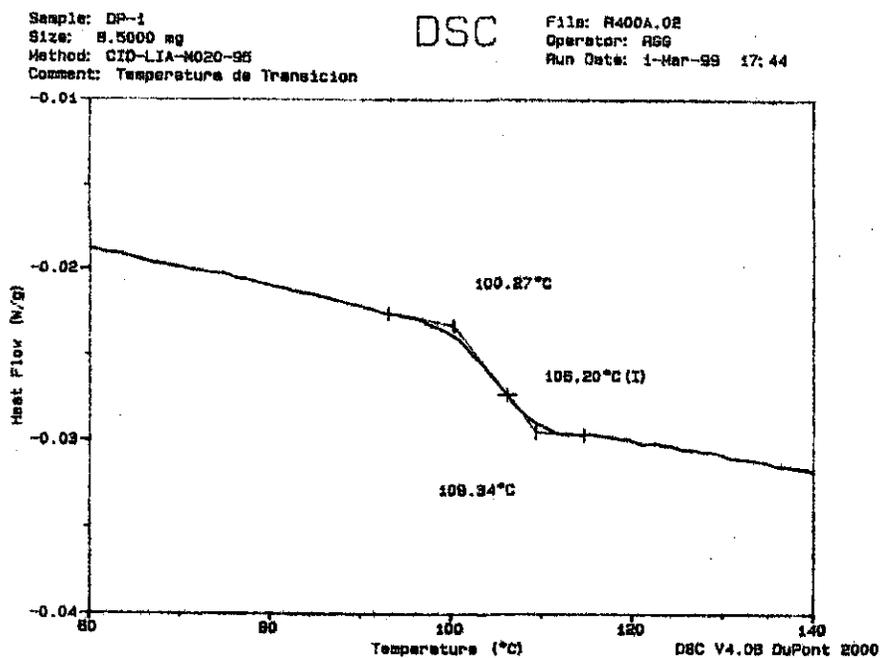


Figura 5.47.- Determinación de Tg del polímero con 2% de aplicación de DPOS45.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

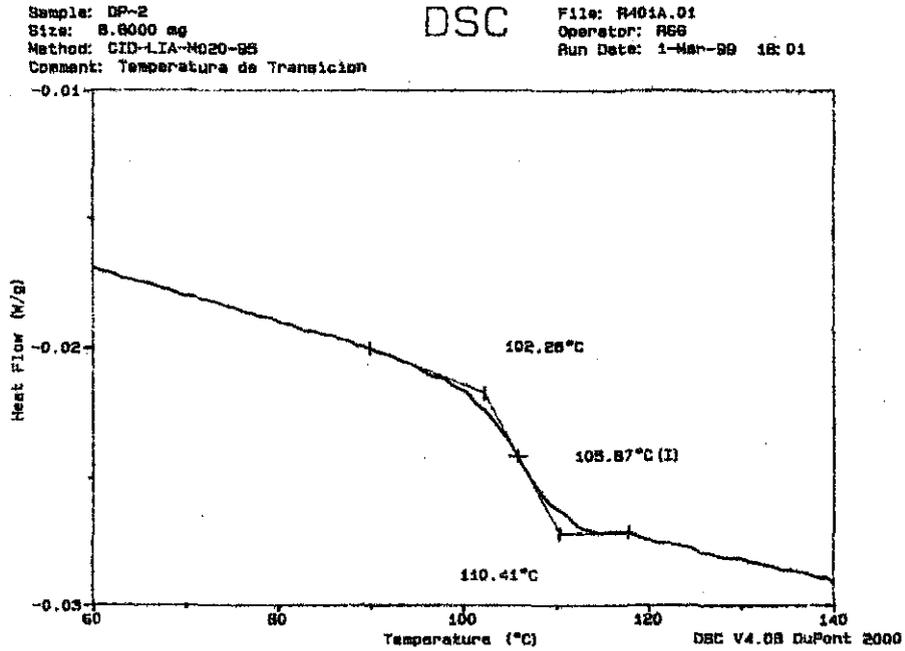


Figura 5.48.- Determinación de Tg del polímero con 4% de aplicación de DPOS45.

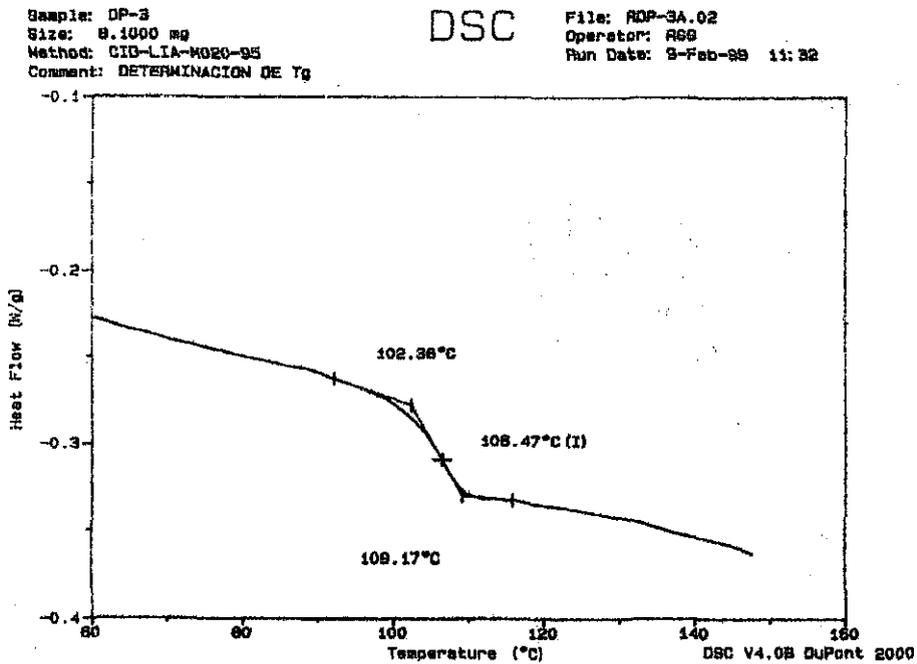


Figura 5.49.- Determinación de Tg del polímero con 6% de aplicación de DPOS45.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

**ANEXO III**  
**Caracterización de los copolímeros con VAM**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

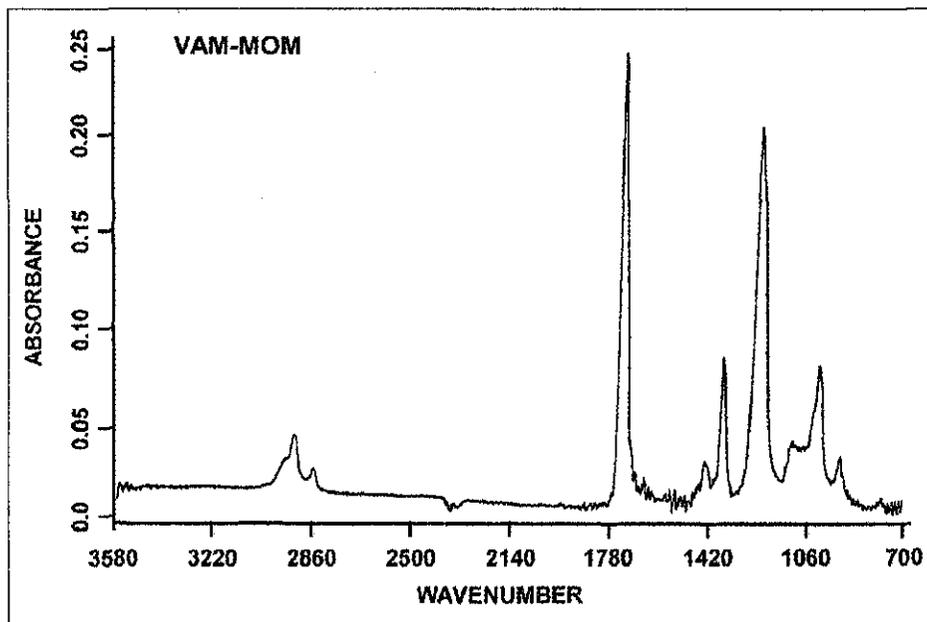
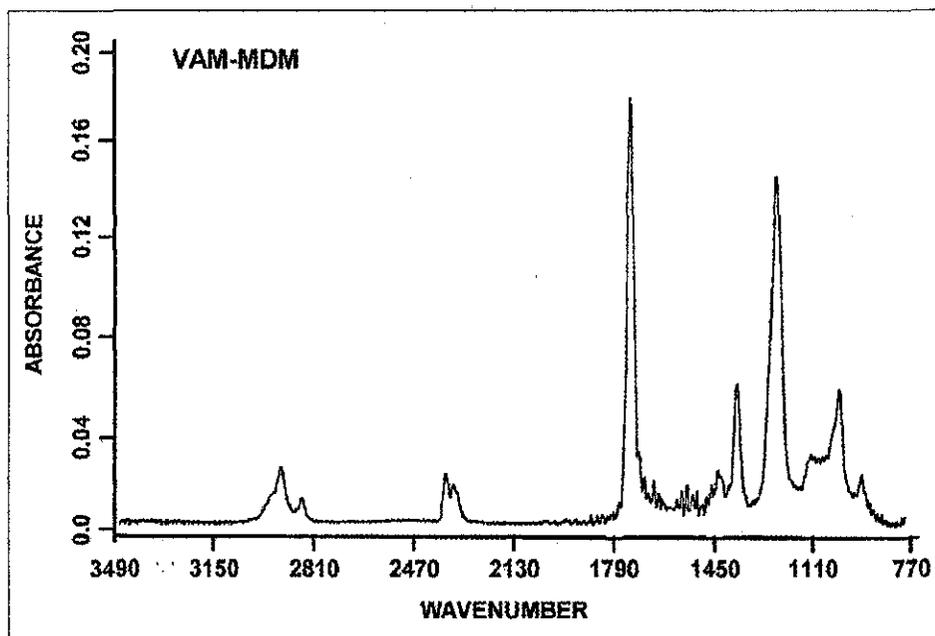


Figura 5.50 .- Espectros De FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó MOM.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.51 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó MDM.

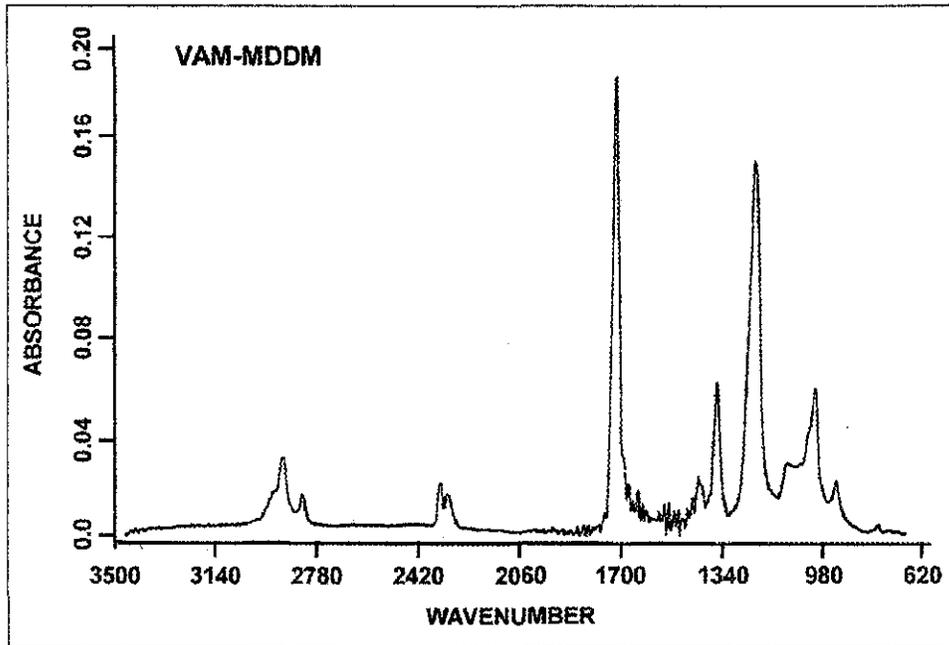
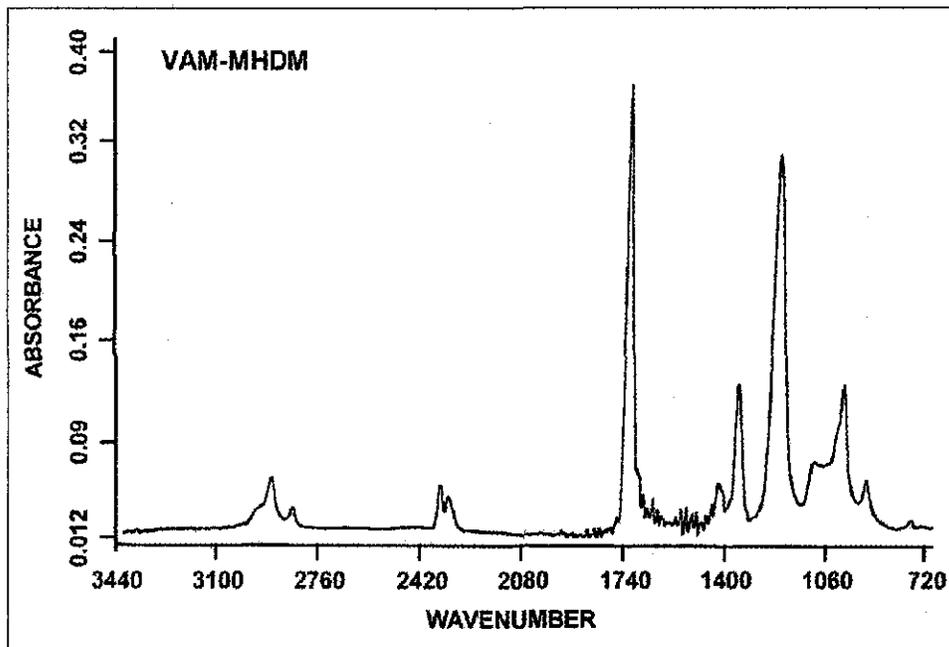


Figura 5.52 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó MDDM.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.53 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó MHDM.

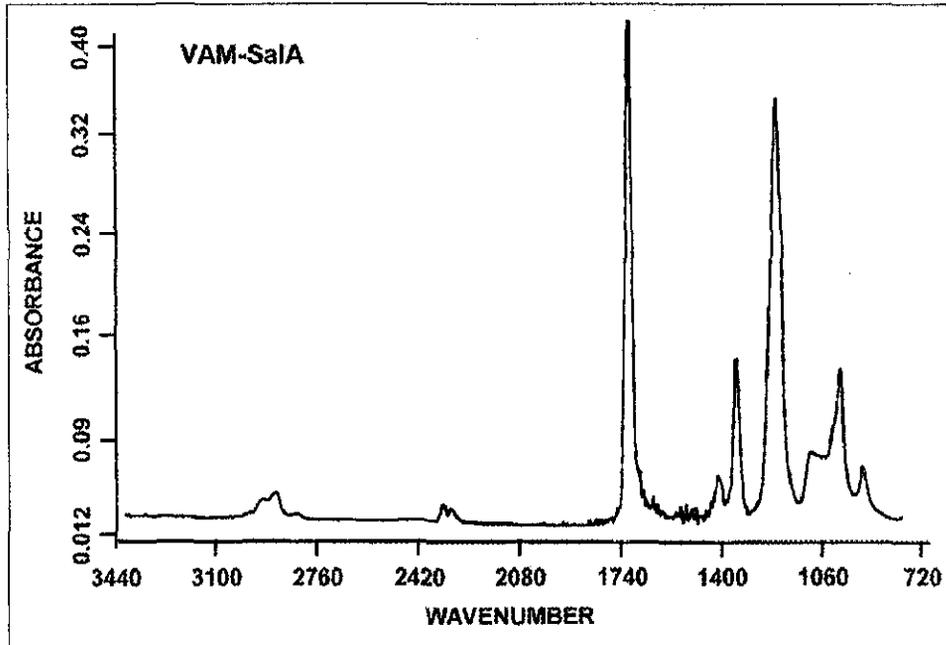
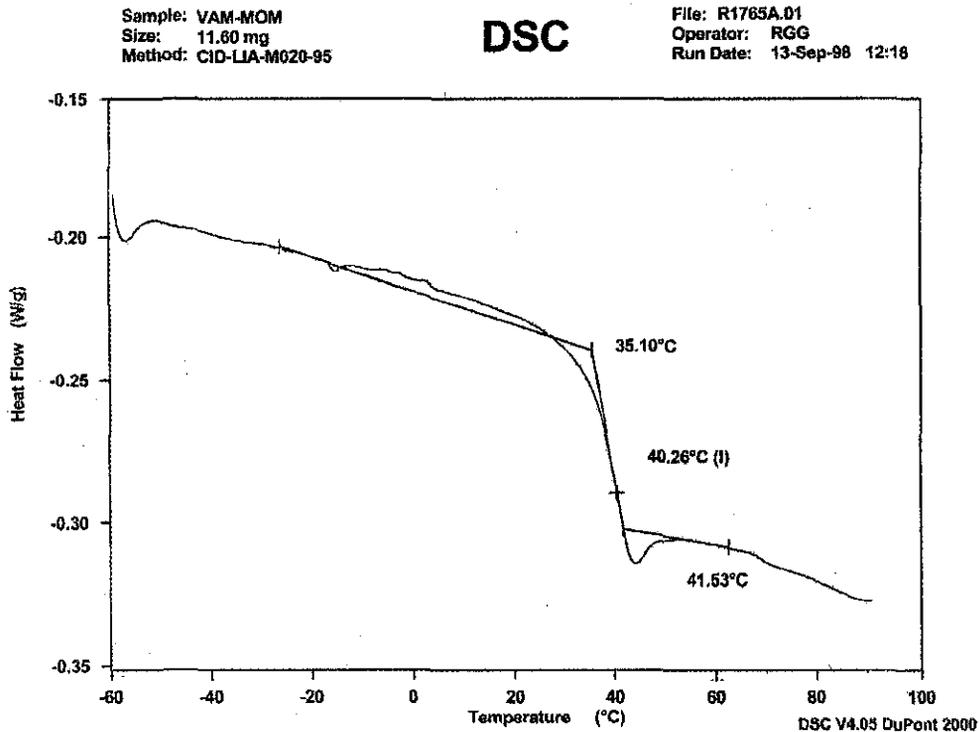


Figura 5.54 .- Espectro de FTIR del polímero recuperado de la síntesis en donde se utilizó la Sala.



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 5.55 .- Determinación de Tg del copolímero con de aplicación de Mono Octil maleato

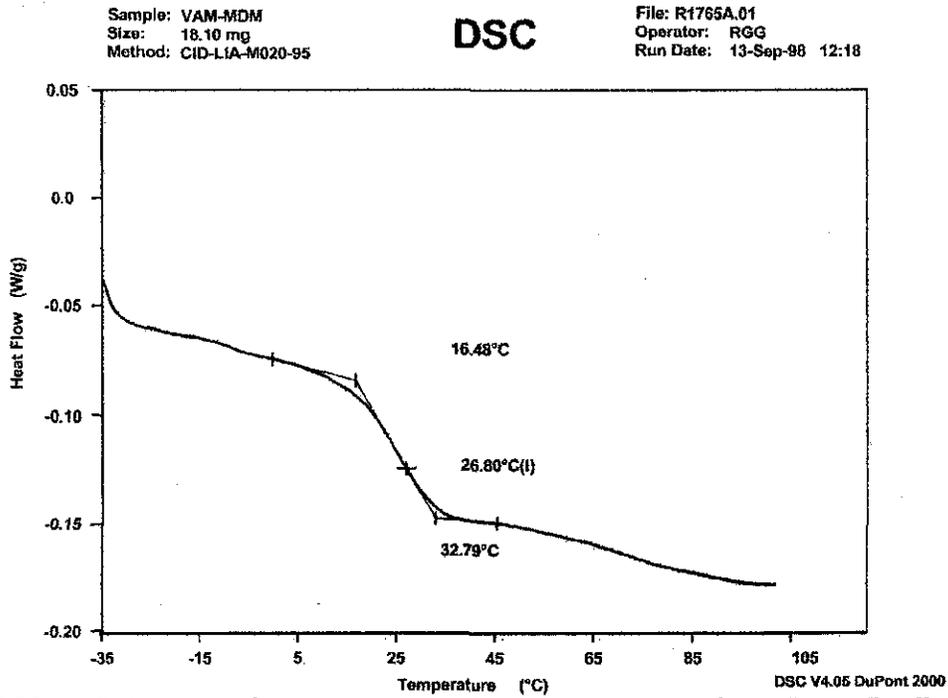


Figura 5.56 .- Determinación de Tg del copolímero con aplicación de Mono Decil maleato.

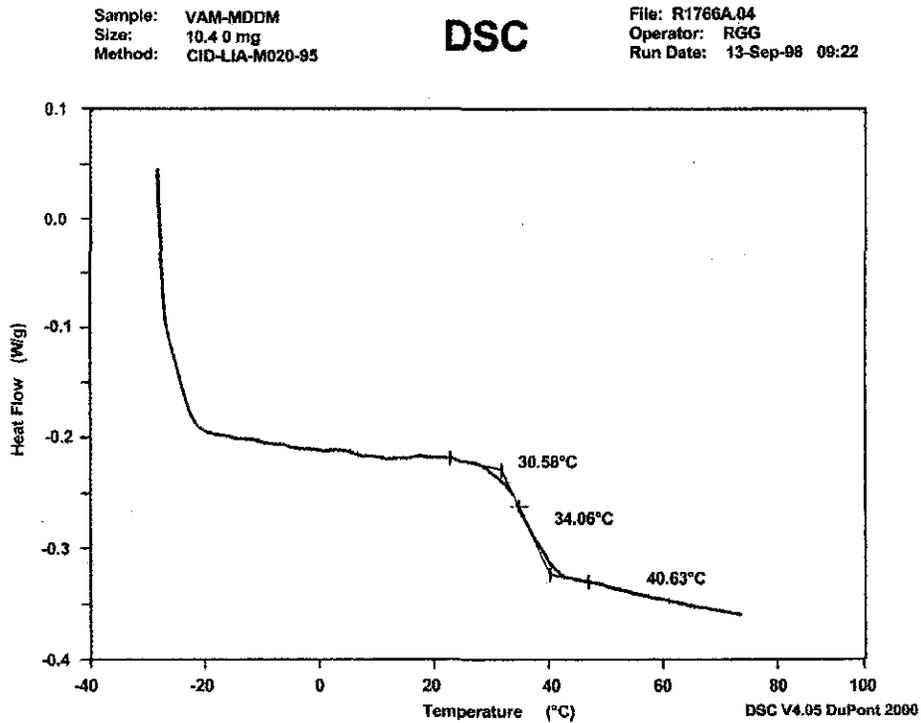


Figura 5.57 .- Determinación de Tg del copolímero con aplicación de Mono Dodecil maleato

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

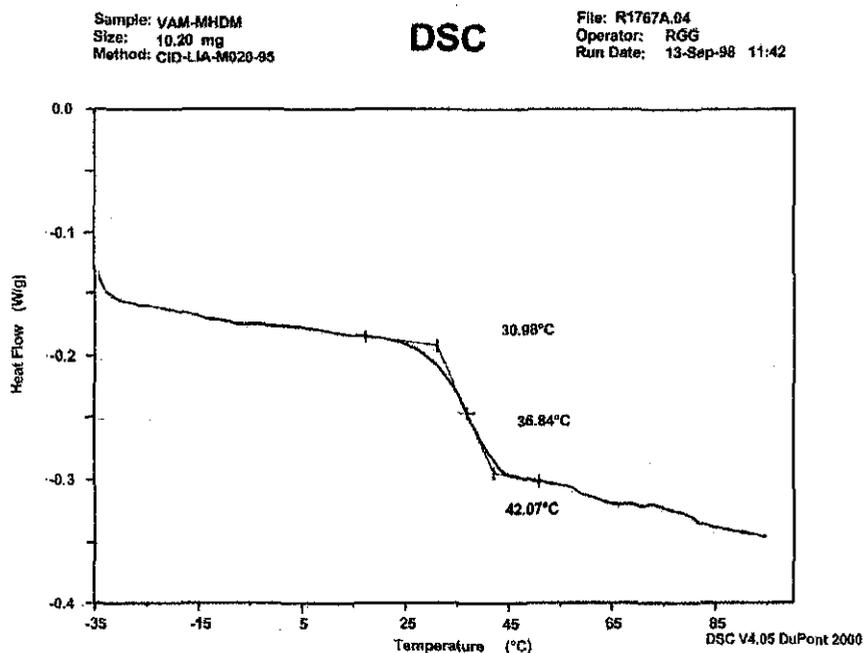


Figura 5.58 .- Determinación de Tg del copolímero con aplicación de Mono Hexa decil maleato

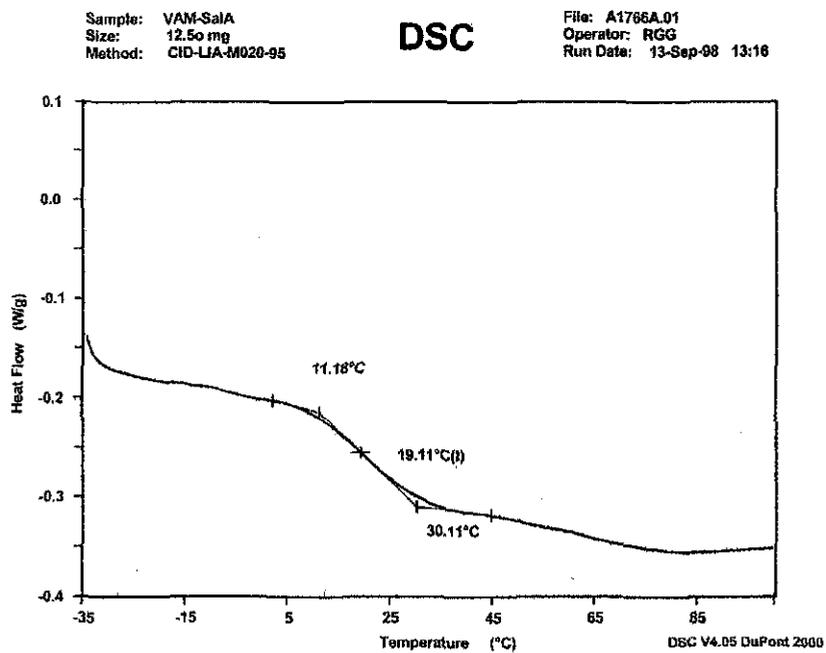


Figura 5.59 .- Determinación de Tg del copolímero con aplicación de Sal A

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

**ANEXO IV**

**Datos de tensión superficial de los emulsificantes sintetizados**

Tabla 4.8 .-Resultados de la determinación de la tensión superficial en solución acuosa del Mono Octilmaleato a 25, 50, 75 y 100 % de neutralización

Concentración Mol/l	Porcentaje de neutralización			
	100	75	50	25
Tensión superficial (dinas)				
0	72.6	72.8	73.5	73.4
0.0020	69.6	51.7	47.2	42.6
0.0038	64.6	39.2	37.3	35.5
0.0057	59.4	33.4	33.9	33.2
0.0074	54.9	31.3	32.5	32
0.0091	51.5	29.9	31.7	31.3
0.0107	48.5	29.1	30.9	31
0.0123	46	28.7	30.5	30.6
0.0138	43.8	28.4	30.5	30.5
0.0153	41.9	27.9	30	30.3
0.0167	40.6	27.7	30	30.3
0.0180	39.2	27.3	29.5	30.2
0.0194	37.9	27.3	29.5	30.2
0.0206	36.7	27.2	29.4	30.2
0.0219	36.1	26.9	29.2	29.7
0.0231	34.9	26.9	29	30.1

Tabla 4.9 .-Resultados de la determinación de la tensión superficial en solución acuosa del Mono decilmaleato a 25, 50, 75 y 100 % de neutralización

Concentración Mol/l	Porcentaje de neutralización				
	100	90	80	75	50
Tensión superficial (dinas)					
0	73.3	73	73.3	72.7	73.8
0.0020	65.8	54.2	46.2	46.8	42.8
0.0038	55.6	44.5	37.6	40	37.6
0.0057	48.5	37.5	35.7	35.7	35.1
0.0074	43.7	32.3	34.3	33	33.3
0.0091	39.7	31.5	32.4	31.7	31.6
0.0107	36.8	30.4	31.2	30.6	29.9
0.0123	34.6	29.6	30.5	29.8	28.6
0.0138	32.9	29.2	29.5	28.9	27.7
0.0153	31.7	27.6	28.8	28.4	27.2
0.0167	30.1	27.2	28.5	28.2	27.2
0.0180	29.4	27.1	28.2	27.9	
0.0194	29.2	26.8	28.2	27.7	
0.0206	29.1	26.8	28.1	27.4	
0.0219	29.4	27.2	28	27.2	
0.0231	29.4	27.2	27.8	27.2	26.9

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.10 .- Resultados de la determinación de la tensión superficial en solución acuosa del Mono dodecilmaleato a 25, 50, 75 y 100 % de neutralización

Concentración Mol/l	Porcentaje de neutralización				
	100	90	80	75	50
Tensión superficial (dinas)					
0	73.1	72.2	74.3	73.3	26.9
0.0020	56.9	52	52.5	51.1	26.9
0.0038	44	41.4	41.8	41.3	26.9
0.0057	36.8	33.9	36	37.1	26.9
0.0074	35.6	30.2	33.3	34.9	26.9
0.0091	35.3	29.9	31.4	33.1	26.9
0.0107	34.8	29.9	30.4	32.1	26.9
0.0123	34.8	30	29.2	31.6	26.9
0.0138	34.1	29.9	28.5	30.9	26.9
0.0153	33.9	29.8	27.7	30.7	26.9
0.0167	33.9	29.8	27.5	30.2	26.9
0.0180	33.9	29.8	27.5	30	26.9
0.0194	33.9	29.8	27.2	29.9	26.9
0.0206	33.9	29.5	27	29.5	26.9
0.0219	33.8	29.5	26.7	29.5	26.9
0.0231	33.8	29.4	27	29.5	26.9

Tabla 4.11 .- Resultados de la determinación de la tensión superficial en solución acuosa del DPOS45 .

Concentración Mol/l	Tensión superficial (dinas)
0	72.3
0.0020	68
0.0038	63
0.0057	60.5
0.0074	58.3
0.0091	56
0.0107	54.5
0.0123	53.6
0.0138	54.3
0.0153	54.1
0.0167	53.4
0.0180	52.7
0.0194	53.1
0.0206	52.6
0.0219	51.9
0.0231	51.9

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.12 .- Resultados de la determinación de la tensión superficial en solución acuosa del Mono Hexadecilmaleato y SalA a 100 % de neutralización

Concentración Mol/l	MHDM (dinas)	SalA
0	73.1	71.9
0.0020	56.9	62.5
0.0038	44	56
0.0057	36.8	47
0.0074	35.6	41
0.0091	35.3	37.4
0.0107	34.8	35.5
0.0123	34.8	34
0.0138	34.1	32.8
0.0153	33.9	31.9
0.0167	33.9	31.2
0.0180	33.9	30.6
0.0194	33.9	30.4
0.0206	33.9	30.1
0.0219	33.8	30.2
0.0231	33.8	30.2
0.0242		29.8
0.0254		29.5

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN