



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**”TENSIÓN INTERFACIAL EN LA
POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

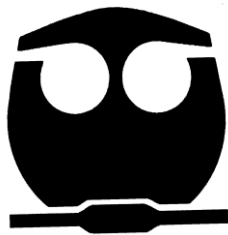
MAESTRA EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA - POLÍMEROS

P R E S E N T A

I.Q. CECILIA XIMENA VILLEGAS PAÑEDA

ASESOR: DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	DR. RICARDO VERA GRAZIANO
SECRETARIO:	DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA
VOCAL:	DR. CIRO HUMBERTO ORTIZ ESTRADA
1ER. SUPLENTE:	M.C. MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS
2DO. SUPLENTE:	DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Superficies
Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Química
Ciudad Universitaria

Sustentante

I.Q. CECILIA XIMENA VILLEGAS PAÑEDA

Asesor Del Tema

DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, la “máxima casa de estudios” de este país, en especial a la Facultad de Química por formarme como Ingeniera química y como Maestra en Ingeniería química con una visión diferente de la sociedad y por incluirme en la plantilla de académicos de esta institución.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada durante el periodo de agosto de 2007 a agosto de 2009, que comprende los 4 semestres de la maestría.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, DGAPA por la beca PAPIIT IN-100808 otorgada para el periodo Octubre-Noviembre del año 2009 como apoyo para la escritura de este trabajo de tesis.

A los miembros del H. Jurado: Dr. Jesús Gracia Fadrique, Dr. Ricardo Vera Graziano, Dr. Rafael Herrera Nájera, Dr. Ciro Humberto Ortiz Estrada y M.C. Ma. Guadalupe Lemus Barajas, por el tiempo que dedicaron para leer y corregir cada capítulo, por su apoyo para concluir las revisiones en un periodo de tiempo menor al establecido y por las valiosas aportaciones hechas a este trabajo.

Al Dr. Jesús Gracia por el apoyo para ingresar a la maestría, por permitirme trabajar en su laboratorio durante 5 años, por el apoyo cuando me accidenté, por todo lo que me ha enseñado, por sus consejos, por incluirme en el proyecto del LUF, por el apoyo con el proyecto para ingresar al doctorado y por su amistad.

Al Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Química principalmente a la jefa de departamento Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas y a la secretaria académica M.C. Ma. Guadalupe Lemus Barajas por la confianza que me han dado para formar parte de la plantilla de académicos de la facultad y por la amistad que me han brindado.

A Liliana Salgado, Verónica Solís y Oscar Torreblanca los pioneros de este proyecto, los conocimientos que aportaron fueron de gran ayuda para continuar la investigación. A Mario Alberto Ramírez Pérez por la aportación hecha a este trabajo como resultado de sus prácticas de servicio social, estancia y tesis de licenciatura.

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

ÍNDICE

OBJETIVO	1
HIPÓTESIS	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I. POLÍMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	
1.1 Emulsión	5
1.1.1 Tipos de emulsión	5
1.1.2 Estabilidad de una emulsión	6
1.1.3 Influencia de la viscosidad en una emulsión	6
1.2 Proceso de polimerización en emulsión	7
1.2.1 Componentes de la polimerización en emulsión	9
1.2.2 Etapas de la polimerización en emulsión	11
1.2.3 Procesos de producción para la polimerización en emulsión	12
1.2.4 Equipo para polimerización en emulsión	12
1.3 Caracterización de polímeros	13
1.3.1 Momentos de distribución de pesos moleculares	13
1.3.2 Viscosimetría capilar	14
1.3.3 Distribución de tamaños de partícula	17
1.4 Referencias	18
CAPÍTULO II. TENSOACTIVOS Y DIAGRAMAS DE FASES	
2.1 Tensoactivos	19
2.1.1 Clasificación de tensoactivos	20
2.1.2 Balance hidrofílico-lipofílico	24
2.1.3 Número de agregación	25
2.2 Diagramas de fases	26
2.2.1 Diagramas de fases líquido-líquido	26
2.2.2 Diagramas de fases de tensoactivos etoxilados	27
2.2.3 Punto de enturbiamiento	29
2.3 Referencias	31

CAPÍTULO III. INICIADORES

3.1	Parámetros de activación	32
3.2	Vida media del iniciador	33
3.3	Clasificación de los iniciadores	34
3.3.1	Iniciadores solubles en agua	34
3.4	Formación de los radicales libres	35
3.5	Los radicales libres en la polimerización en emulsión	35
3.6	Referencias	37

CAPÍTULO IV. TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

4.1	Tensión superficial	38
4.2	Presión superficial	38
4.3	Parámetros termodinámicos superficiales	39
4.3.1	Ecuación de Gibbs-Duhem	39
4.3.2	Ecuación de adsorción de Gibbs	40
4.3.3	Región de saturación y Concentración Micelar Crítica	43
4.4	Ecuaciones de estado de superficies	45
4.4.1	Isoterma de Langmuir	45
4.4.2	Ecuación de estado para superficies (multicapa) Langmuir-BET	45
4.4.3	Ecuación de Young-Laplace	48
4.4.4	Aplicaciones de las ecuaciones de estado	50
4.5	Solubilidad. Teoría de la disolución regular	52
4.5.1	Teoría de Van Laar	52
4.5.2	Teoría de Scatchard-Hildebrand	54
4.6	Métodos para determinar la tensión superficial	58
4.6.1	Método del anillo	58
4.6.2	Método por pesada y por volumen de gota	59
4.7	Tensión interfacial	62
4.7.1	Métodos para determinar la tensión interfacial	63
4.7.2	Tensión interfacial en el proceso de polimerización en emulsión	64
4.7.3	Estimación de la tensión interfacial a partir de la tensión superficial	65
4.8	Referencias	68

CAPITULO V DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Componentes usados en la polimerización en emulsión	70
5.1.1 Monómero	71
5.1.2 Tensoactivos	71
5.1.3 Iniciador	72
5.1.4 Inhibidor	72
5.2 Técnicas experimentales	73
5.2.1 Diseño y construcción del equipo para medir tensión interfacial	73
5.2.2 Medición de tensiones superficiales e interfaciales por los métodos de masa y volumen de gota y de flotación	75
5.2.3 Estimación de la tensión interfacial a partir de la tensión superficial	78
5.2.4 Medición de tensión superficial por el método del anillo	78
5.2.5 Cálculo de la concentración óptima de emulsificante	80
5.2.6 Reacciones de polimerización en emulsión	80
5.2.7 Caracterización del látex	82
5.3 Referencias	84

CAPÍTULO VI RESULTADOS

6.1 Método por pesada y/o volumen de gota.	
Determinación de la tensión interfacial	85
6.1.1 Tensiones Interfaciales por el método de volumen de gota	85
6.1.2 Tensiones Interfaciales por el método de pesada de gota	88
6.1.3 Presiones Interfaciales por el método de volumen de gota	91
6.1.4 Presiones Interfaciales por el método de pesada de gota	92
6.1.5 Ajuste de datos experimentales empleando la ecuación de estado de Langmuir	93
6.1.6 Análisis de resultados. Método por pesada y/o volumen de gota	96
6.2 Métodos de estimación de la tensión interfacial	97
6.2.1 Estimación de Good y Girifalco	97
6.2.2 Estimación de Fowkes	98
6.2.3 Análisis de resultados. Métodos de estimación de la tensión interfacial	99

6.3 Método de tensión superficial por el método del anillo	100
6.3.1 Sistema NF10 1% NFS	100
6.3.2 Sistema NF10 2% NFS	101
6.3.3 Sistema NF10 3% NFS	102
6.3.4 Sistema NF10 4% NFS	103
6.3.5 Sistema NF10 (a diferentes concentraciones)-NFS a diferentes temperaturas	104
6.3.6 Análisis de resultados. Método del anillo	105
6.4 Cálculo de la concentración óptima de emulsificante	106
6.4.1 Determinación de la tensión superficial	106
6.4.2 Cálculo de la concentración máxima de superficie	108
6.4.3 Análisis de resultados Cálculo de la concentración óptima de emulsificante	111
6.5 Caracterización del látex	112
6.5.1 Determinación de los sólidos totales y de la conversión	112
6.5.2 Tamaño de partícula	114
6.5.3 Comparación de resultados. Caracterización del látex	115
6.5.4 Análisis de resultados. Caracterización del látex	117
 CAPÍTULO VII CONCLUSIONES	 118
 CAPÍTULO VIII APÉNDICE	
8.1. Método por pesada y/o volumen de gota. Medición de la tensión interfacial	121
8.1.1 Sistema monómero + NF10 4%	122
8.1.2 Sistema monómero + NF10 1% + NFS	122
8.1.3 Sistema monómero + NF10 2% + NFS	126
8.1.4 Sistema monómero + NF10 3% + NFS	130
8.1.5 Sistema monómero + NF10 4% + NFS	134
8.2. Medición de tensión superficial por el método del anillo	138
8.2.1 Sistema NF10 1% NFS	138
8.2.2 Sistema NF10 2% NFS	149
8.2.3 Sistema NF10 3% NFS	140
8.2.4 Sistema NF10 4% NFS	141
8.3. Caracterización. Porcentaje de sólidos y de conversión	142

ÍNDICE DE TABLAS

5.1. Componentes del proceso de polimerización en emulsión	70
5.2. Valores de tensión superficial para agua y heptano	74
6.1. Resultados promedio de tensión interfacial para el sistema Acrilato de Butilo-NF10- NFS-Agua a diferentes concentraciones por el método de volumen de gota	85
6.2. Resultados promedio de tensión interfacial para el sistema Acrilato de Butilo-NF10- NFS-Agua a diferentes concentraciones por el método de pesada de gota	88
6.3. Resultados promedio de presión interfacial para el sistema Acrilato de Butilo-NF10- NFS-Agua a diferentes concentraciones por el método de volumen de gota	91
6.4. Resultados promedio de presión interfacial para el sistema Acrilato de Butilo-NF10- NFS-Agua a diferentes concentraciones por el método de pesada de gota	92
6.5. Datos teóricos y experimentales de tensión superficial para el agua y el acrilato de butilo	97
6.6. Estimaciones de tensión interfacial a partir de la tensión superficial para el sistema agua-acrilato de butilo	97
6.7. Datos teóricos y experimentales de tensión superficial para el agua y el acrilato de butilo	98
6.8. Estimaciones de tensión interfacial a partir de la tensión superficial para el sistema agua-acrilato de butilo	98
6.9. Resultados de tensión superficial para el sistema agua-NF10 1% (p/v)	100
6.10. Resultados de tensión superficial para el sistema agua-NF10 2% (p/v)	101
6.11. Resultados de tensión superficial para el sistema agua-NF10 3% (p/v)	102
6.12. Resultados de tensión superficial para el sistema agua-NF10 4% (p/v)	103
6.13. Promedios de tensión superficial a diferentes temperaturas	104
6.14. Datos de tensión superficial (σ) y calculados de presión máxima (π)	106
6.15. Datos de presión superficial y del logaritmo de la concentración	107
6.16. Reacción #1	113
6.17. Reacción #10 Tesis de licenciatura	115
6.18. Reacción #4 Tesis de maestría	115
8.1. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 4%	121
8.2. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 4%	121
8.3. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS	122

8.4. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS	122
8.5. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (0.5ml)	122
8.6. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (0.5ml)	123
8.7. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (1ml)	123
8.8. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (1ml)	123
8.9. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (1.5ml)	124
8.10. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (1.5ml)	124
8.11. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (2ml)	124
8.12. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (2ml)	125
8.13. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (2.5ml)	125
8.14. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (2.5ml)	125
8.15. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS	126
8.16. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS	126
8.17. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (0.5ml)	126
8.18. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (0.5ml)	127
8.19. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (1 ml)	127
8.20. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (1 ml)	127
8.21. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (1.5 ml)	128
8.22. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (1.5 ml)	128
8.23. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (2 ml)	128

8.24. Método por pesada de gota.	
Sistema monómero + NF10 2% + NFS (2 ml)	129
8.25. Método por volumen de gota.	
Sistema monómero + NF10 2% + NFS (2.5 ml)	129
8.26. Método por pesada de gota.	
Sistema monómero + NF10 2% + NFS (2.5 ml)	129
8.27. Método por volumen de gota.	
Sistema monómero + NF10 3% + NFS	130
8.28. Método por pesada de gota.	
Sistema monómero + NF10 3% + NFS	130
8.29. Método por volumen de gota.	
Sistema monómero + NF10 3% + NFS (0.5 ml)	130
8.30. Método por pesada de gota.	
Sistema monómero + NF10 3% + NFS (0.5ml)	131
8.31. Método por volumen de gota.	
Sistema monómero + NF10 3% + NFS (1ml)	131
8.32. Método por pesada de gota.	
Sistema monómero + NF10 3% + NFS (1ml)	131
8.33. Método por volumen de gota.	
Sistema monómero + NF10 3% + NFS (1.5ml)	132
8.34. Método por pesada de gota.	
Sistema monómero + NF10 3% + NFS (1.5ml)	132
8.35. Método por volumen de gota.	
Sistema monómero + NF10 3% + NFS (2ml)	132
8.36. Método por pesada de gota.	
Sistema monómero + NF10 3% + NFS (2ml)	133
8.37. Método por volumen de gota.	
Sistema monómero + NF10 3% + NFS (2.5ml)	133
8.38. Método por pesada de gota.	
Sistema monómero + NF10 3% + NFS (2.5ml)	133
8.39. Método por volumen de gota.	
Sistema monómero + NF10 4% + NFS	134
8.40. Método por pesada de gota.	
Sistema monómero + NF10 4% + NFS	134
8.41. Método por volumen de gota.	
Sistema monómero + NF10 4% + NFS (0.5ml)	134
8.42. Método por pesada de gota.	
Sistema monómero + NF10 4% + NFS (0.5ml)	135
8.43. Método por volumen de gota.	
Sistema monómero + NF10 4% + NFS (1ml)	135
8.44. Método por pesada de gota.	

8.45. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (1.5ml)	136
8.46. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (1.5ml)	136
8.47. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (2ml)	136
8.48. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (2ml)	137
8.49. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (2.5ml)	137
8.50. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (2.5ml)	137
8.51. Mediciones por el método del anillo a 25°C. Sistema NF10 1% NFS	138
8.52. Mediciones por el método del anillo a 40°C. Sistema NF10 1% NFS	138
8.53. Mediciones por el método del anillo a 70°C. Sistema NF10 1% NFS	138
8.54. Mediciones por el método del anillo a 25°C. Sistema NF10 2% NFS	139
8.55. Mediciones por el método del anillo a 40°C. Sistema NF10 2% NFS	139
8.56. Mediciones por el método del anillo a 70°C. Sistema NF10 2% NFS	139
8.57. Mediciones por el método del anillo a 25°C. Sistema NF10 3% NFS	140
8.58. Mediciones por el método del anillo a 40°C. Sistema NF10 3% NFS	140
8.59. Mediciones por el método del anillo a 70°C. Sistema NF10 3% NFS	140
8.60. Mediciones por el método del anillo a 25°C. Sistema NF10 4% NFS	141
8.61. Mediciones por el método del anillo a 40°C. Sistema NF10 4% NFS	141
8.62. Mediciones por el método del anillo a 70°C. Sistema NF10 4% NFS	141
8.63. Reacción #2	142
8.64. Reacción #3	143
8.65. Reacción #4	144
8.66. Reacción #5	145

ÍNDICE DE FIGURAS Y GRÁFICAS

Índice de figuras

1.1. Tipos de emulsiones. Directas e Inversas	5
1.2. Polimerización en emulsión	8
2.1. Presión superficial en función del logaritmo natural de la fracción mol para un tensoactivo etoxilado	21
2.2. Policondensación del nonil fenol con n moles de óxido de etileno	22
2.3. Presión superficial en función del logaritmo natural de la fracción mol para un tensoactivo etoxilado en donde $T_1 < T_2 < T_3$	23
2.4. Diagrama de fases con Punto Crítico de Solubilidad Inferior	27
2.5. Punto de enturbiamiento (CP), región de cristales líquidos y zonas de solidificación (SP) en un diagrama de fases NF10-agua	28
2.6. Diagrama binario de un tensoactivo no iónico en agua	29
3.1. Homólisis del persulfato	32
3.2. Los radicales libres en la polimerización en emulsión	36
4.1. Representación de la derivada máxima	43
4.2. Método del anillo	58
4.3. Formación de la gota en la boquilla del capilar	59
4.4. Gráfico y factores de corrección de Harkins	61
4.5. Inmiscibilidad entre dos líquidos. Aceite en agua	62
4.6. Diagrama de las monocapas de cada fase en la interfase líquido-líquido	66
5.1. Equipo para medir tensión superficial e interfacial por el método de pesada y/o volumen de gota	74
5.2. Aguja de metal	75
5.3. Boquilla de la aguja de metal	75
5.4. Equipo para medir tensión superficial e interfacial por el método de pesada y volumen de gota	76
5.5. Formación de la gota en la boquilla de la aguja de metal Gotas de monómero en agua	76
5.6. Equipo para medir tensión interfacial Método por flotación	77
5.7. Balanza para medir tensión superficial	78
5.8. Equipo para medir tensión superficial por el método del anillo	78
5.9. Anillo de platino	79
5.10. Anillo midiendo tensión superficial de la solución de NF10	79

5.11. Reactor de polimerización en emulsión	81
5.12. Emulsión	82
5.13. Muestra para calcular % de sólidos	82
5.14. Nanosizer ZS	83
5.15. Celdas de acrílico	83

Índice de gráficas

6.1. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 1%	85
6.2. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 2%	86
6.3. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 3%	86
6.4. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 4%	87
6.5. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 a las 4 concentraciones	87
6.6. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 1%	88
6.7. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 2%	89
6.8. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 3%	89
6.9. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 4%	90
6.10. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 a las 4 concentraciones	90
6.11. Presión interfacial vs Ln de la concentración de NFS con NF10	91
6.12. Presión interfacial vs Ln de la concentración de NFS con NF10	92
6.13. Presión interfacial vs concentración de NFS con NF10 1%	93
6.14. Presión interfacial vs concentración de NFS con NF10 2%	93
6.15. Presión interfacial vs concentración de NFS con NF10 3%	94
6.16. Presión interfacial vs concentración de NFS con NF10 4%	94
6.17. Presión interfacial vs concentración de NFS con NF10 a diferentes concentraciones	95

6.18. Presión interfacial vs concentración de NFS con NF10 a diferentes concentraciones	95
6.19. Tensión superficial vs concentración de NFS con NF10 al 1%	100
6.20. Tensión superficial vs concentración de NFS con NF10 al 2%	101
6.21. Tensión superficial vs concentración de NFS con NF10 al 3%	102
6.22. Tensión superficial vs concentración de NFS con NF10 al 4%	103
6.23. Tensión superficial vs diferentes concentraciones de NF10	104
6.24. σ vs concentración de PAB	106
6.25. π vs $\ln x$	107
6.26. π vs $\ln x$	109
6.27. % sólidos vs tiempo. Reacción #1	113
6.28. % conversión vs tiempo. Reacción #1	113
6.29. Tamaño de partícula reacción 1	114
6.30. Tamaño de partícula reacción 2	114
6.31. Tamaño de partícula reacción 3	114
6.32. Tamaño de partícula reacción 4	114
6.33. % sólidos vs tiempo	116
6.34. % conversión vs tiempo	116
8.1. % sólidos vs tiempo. Reacción #2	142
8.2. % conversión vs tiempo. Reacción #2	142
8.3. % sólidos vs tiempo. Reacción #3	143
8.4. % conversión vs tiempo. Reacción #3	143
8.5. % sólidos vs tiempo. Reacción #4	144
8.6. % conversión vs tiempo. Reacción #4	144
8.7. % sólidos vs tiempo. Reacción #5	145
8.8. % conversión vs tiempo. Reacción #5	145

OBJETIVO

Identificar los estados termodinámicos de tensión interfacial mínima agua-monómero, capaces de definir las condiciones de operación más favorables para efectuar la reacción de polimerización en emulsión.

HIPÓTESIS

El valor mínimo de tensión interfacial agua-monómero se ubica en las vecindades del Punto Crítico de Solubilidad Inferior, en una fase del sistema tensoactivo no iónico etoxilado-agua.

INTRODUCCIÓN

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

El objetivo de este trabajo es el de identificar los estados termodinámicos de tensión interfacial mínima agua-monómero, capaces de definir las condiciones de operación más favorables para efectuar la reacción de polimerización en emulsión. Este objetivo se basa en una hipótesis fundamental: El valor mínimo de tensión interfacial agua-monómero se ubica en las vecindades del Punto Crítico de Solubilidad Inferior, en una fase del sistema tensoactivo no iónico etoxilado-agua. Para aceptar o rechazar esta hipótesis es necesario construir el diagrama de fases temperatura vs composición del tensoactivo no iónico en medio acuoso, determinar la región de una sola fase, la región de dos fases, la zona limítrofe entre ellas y en especial el Punto

Crítico de Solubilidad Inferior, debajo del cual se efectuará el proceso de polimerización en emulsión. Las diferentes regiones del diagrama original serán sometidas a la influencia de terceros componentes como son: el efecto del iniciador en la movilidad de las diferentes regiones y el efecto del tensoactivo de tipo iónico que proporcionará el efecto hidrotrópico capaz de trasladar el Punto Crítico de Solubilidad Inferior a la mayor temperatura de reacción y de operación del iniciador. La aceptación de esta hipótesis será determinada por los valores experimentales de tensión superficial e interfacial de los diferentes materiales participantes.

En la polimerización en emulsión el monómero se emulsiona en agua u otro líquido dispersante, junto con un aditivo emulsificante. El emulsificante se disuelve en agua, disminuye la tensión superficial y forma agregados micelares y disminuye la tensión superficial e interfacial agua-monómero. Una vez formados los agregados, el iniciador se descompone a una temperatura característica y genera radicales libres que interactúan con el monómero presente en la micela. Si el monómero es fundamentalmente insoluble en agua, el único lugar de la reacción será en el interior de la micela. Cada micela puede considerarse como un microreactor de polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión comprende una fase continua formada por el disolvente que es generalmente agua, un emulsificante e iniciador y una fase dispersa formada por un monómero o monómeros. El producto obtenido es una emulsión acuosa del polímero, llamada látex. Este tipo de polimerización presenta como ventajas el buen control de temperatura, el alto peso molecular del producto y la aplicación directa del látex para diversos usos.

La información termodinámica que proporcionan los diagramas de equilibrio de fases para sistemas agua-tensoactivo, juega un papel fundamental en el proceso de la polimerización en emulsión, debido a que permite establecer las condiciones óptimas de composición y temperatura. La presente investigación postula que la reacción de polimerización en emulsión se debe efectuar en la zona de una fase del diagrama tensoactivo-agua y en las vecindades del Punto Crítico de Solubilidad Inferior (P.C.S.I.) (condición que asegura el mayor número de agregación de la micela y el menor valor de la tensión interfacial agua-monómero).

En una investigación previa a la investigación actual, se demostró que el diagrama de equilibrio de fases temperatura vs composición para el sistema nonil fenol etoxilado de 10 moles, se desplaza hacia menores concentraciones en virtud de la presencia del iniciador. El iniciador constituye un electrolito y por lo tanto disminuye la solubilidad de los etoxilados en este caso el comportamiento esperado fue diferente y en lugar de un abatimiento global del diagrama, este diagrama se vio desplazado hacia menores concentraciones y por lo tanto el punto crítico de solubilidad inferior también cambió de posición hacia una concentración menor, por lo cual, fue necesario adicionar un tercer componente como hidrótopo, en este caso el nonil fenol etoxilado de la misma familia pero sulfatado. De tal manera que el tensoactivo de tipo iónico permitió elevar y desplazar todo el diagrama de equilibrio de fases hacia posiciones superiores de temperatura.

Los valores de tensión interfacial monómero-agua no son mediciones comunes en la literatura científica, lo son más los valores de tensión superficial. Las mediciones de tensión interfacial tienen un mayor grado de dificultad y una reproducibilidad menor comparadas con el caso de las tensiones superficiales, debido a que estas determinaciones tienen que hacerse en estados de equilibrio, lo que significa que cada una de las fases se encuentren mutuamente saturadas a las condiciones de operación, mejor aun si participan los emulsificantes que se distribuyen en cada una de las fases (fase acuosa y fase oleosa) esto incrementa en muchas ocasiones la dificultad en la determinación de la tensión interfacial. En este trabajo se diseñó y construyó un equipo para la determinación de la tensión interfacial por medio del método de volumen o pesada de gota. La parte más importante es que para este diseño fue seleccionada una bomba de desplazamiento de pistón para formar las gotas de unas de las fases en la otra fase. Para poder investigar las contribuciones y el efecto de los emulsificantes en la tensión interfacial se efectuaron varios experimentos, en este caso primero sometiendo el sistema a una cantidad constante de nonil fenol etoxilado de 10 moles para posteriormente variar la concentración de nonil fenol etoxilado sulfatado.

CAPÍTULO I

POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

1.1 EMULSIÓN

Una emulsión es un sistema constituido por la dispersión de partículas líquidas en el seno de otra fase líquida parcialmente miscible. Las partículas del líquido dispersado constituyen la fase dispersa o interna de la emulsión; el líquido en el cual las gotas están dispersas representa la fase continua o externa. La fase continua es una fase acuosa que puede contener un cierto número de sustancias hidrófilas. La fase dispersa es una fase oleosa que puede contener sustancias lipófilas como monómeros. La regla de Bancroft¹, establece que la fase donde el emulsificante es más soluble constituirá la fase continua o externa.

1.1.1 Tipos de emulsión

Las emulsiones pueden ser: Aceite en agua (O/W) donde la fase continua es el agua o bien, agua en aceite (W/O) donde la fase continua es el aceite. El tipo de la emulsión depende de la naturaleza de los constituyentes, del modo de preparación de la emulsión y de las proporciones relativas de los constituyentes. En muchos casos, se puede transformar una emulsión aceite-agua y agua-aceite, o viceversa, por pequeñas modificaciones en el sistema, este fenómeno se llama "inversión".

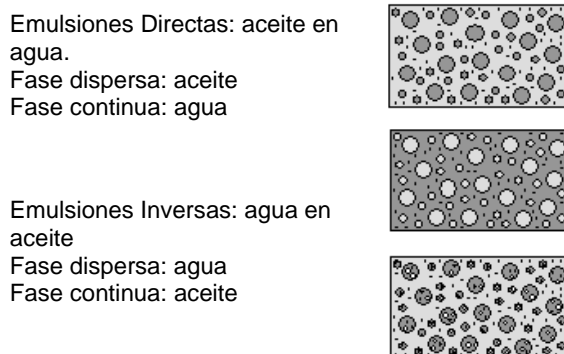


Figura 1.1. Tipos de emulsiones. Directas e Inversas

¹. BANCROFT, W.D

1.1.2 Estabilidad de una emulsión

Es la propiedad más importante para una emulsión. La estabilidad se mide por la rapidez con la cual las gotas de la fase dispersa se agrupan para formar una masa de líquido cada vez mayor que se separa por gravedad. No es común que una emulsión formada por dos líquidos puros sea estable. Para tener estabilidad, las emulsiones industriales deben cumplir con el mayor tiempo de conservación sin ruptura de la emulsión bajo condiciones normales de almacenaje; también hay pruebas aceleradas de estabilidad, aumentando el efecto gravitacional, (centrifugación), determinando la velocidad de separación de las dos fases y la distribución de tamaño de partícula. Los dos factores más importantes para la estabilidad de las emulsiones son: la existencia de una película interfacial, que se puede considerar como una envoltura alrededor de cada glóbulo dispersado; y la presencia de una débil tensión interfacial, gracias a agentes tensoactivos que se adsorben en la interfase

1.1.3 Influencia de la viscosidad en una emulsión

La viscosidad es otra propiedad importante de las emulsiones. La viscosidad aumenta con la fracción volumétrica de la fase dispersa hasta un valor característico. La viscosidad de las emulsiones puede ser afectada por cambios relativamente mínimos en la naturaleza y en la concentración del emulsificante. Está directamente ligada a la estructura y a la relación en volúmenes de las fases dispersa y continua. Una viscosidad elevada disminuye la frecuencia de colisiones entre los glóbulos dispersados y por tanto la energía de colisión resulta ser favorable a la estabilidad de la emulsión.

1.2 PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN²

La polimerización en emulsión comprende una fase continua que es una mezcla de disolvente, emulsificante e iniciador y una fase dispersa constituida por el monómero. En la fase continua, el disolvente generalmente es agua y se caracteriza por ser parcialmente miscible con el monómero. La fase continua mantiene baja la viscosidad del sistema y también actúa como agente de transferencia de calor. El iniciador y el emulsificante son solubles en el agua. La fase dispersa está en menor proporción respecto a la fase continua y está compuesta por el monómero disperso en el sistema. Al disolver el emulsificante en agua, disminuye la tensión superficial y se forman agregados micelares. Posteriormente se adiciona un iniciador que a una temperatura característica del sistema se descompone generando radicales libres, estos radicales libre reaccionan con las gotas de monómero que en ese momento se adicionan por dispersión en la fase continua y se forman oligómeros, éstos migran por difusión a las micelas hinchadas (nucleación micelar). A las micelas nucleadas se les llama partículas y constituyen una nueva fase dentro del sistema, cada micela puede considerarse como un microreactor en el cual se lleva a cabo la polimerización en emulsión. Dentro de las partículas, la polimerización se promueve aumentando rápidamente el peso molecular. La viscosidad del sistema aumenta impidiendo el transporte de monómero desde las gotas y el emulsificante se absorbe en las partículas actuando como coloide protector y evitando la coagulación.

A medida que las partículas crecen, se reduce la concentración de emulsificante en la fase acuosa y en las micelas sin nuclear, éstas se desintegran para restaurar el equilibrio y estabilizar a las partículas nucleadas. Las gotas de monómero que están en la fase acuosa también se consumen mientras actúan como un suministro para las partículas y de esta forma se conserva el equilibrio. Al alcanzar una conversión de entre 10% y 20% las micelas desaparecen, puesto que la concentración de tensoactivo se ha reducido por debajo de la concentración micelar crítica (C.M.C.) y la tensión superficial aumenta.

². VILLEGAS - PAÑEDA, C.X.

Todo el emulsificante en el sistema es adsorbido sobre la interfase partícula-agua. En las partículas se manifiesta el efecto gel, y a medida que la conversión avanza, los radicales libres tienen menos movilidad en la fase polimérica, por lo tanto la cinética de la reacción está controlada en todo momento por la difusión. Al llegar a una conversión del 60% todas las gotas desaparecen y el monómero libre es difundido en las partículas del látex, alcanzando el grado de polimerización deseado. Al final de la reacción el monómero restante reacciona mediante un aumento en la temperatura o mayor tiempo de polimerización.

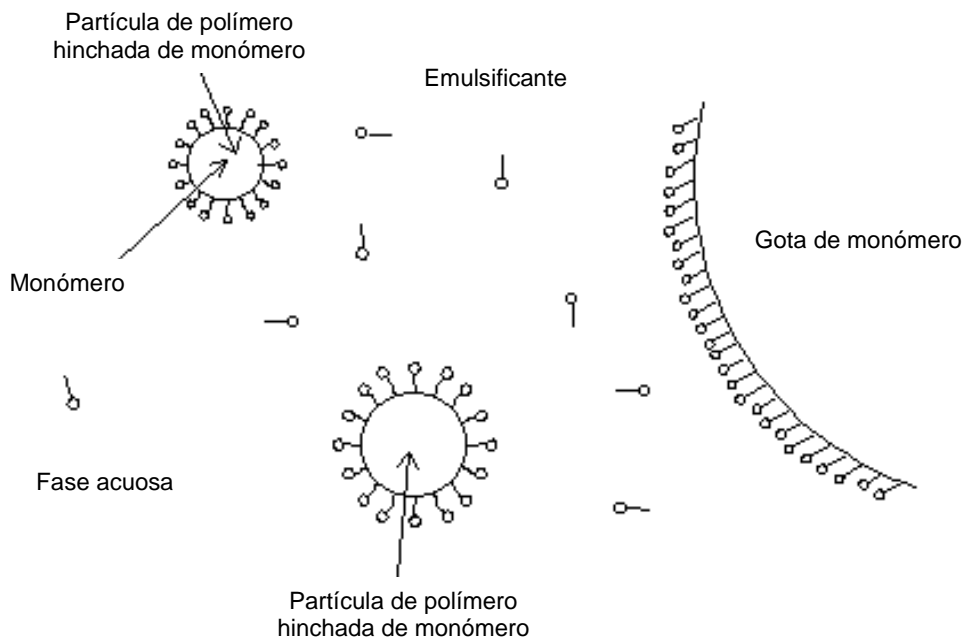


Figura 1.2. Polimerización en emulsión³

Algunas ventajas que presenta la polimerización en emulsión, son el uso de agua como fase continua, el fácil control de temperatura, el alto peso molecular del producto y la aplicación directa del látex para diversos usos. Su desventaja es la posible inestabilidad de la emulsión.

³. HARKINS, William D.

1.2.1 Componentes de la polimerización en emulsión

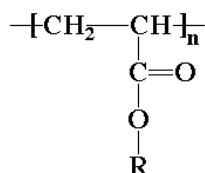
Los componentes que intervienen en la formulación de un látex son: monómero, emulsificantes, iniciador y agua, que determinan el proceso de formación del polímero y las características finales del látex, de las cuales dependen sus propiedades de aplicación.

A) Monómero

El monómero empleado en el proceso de polimerización, debe satisfacer las necesidades finales del uso del polímero, asegurar la compatibilidad con aditivos, asegurando que el látex final sea procesable y estable para la formación de películas y la Tg del polímero debe estar por debajo de la temperatura de uso para permitir la suficiente movilidad molecular. Los monómeros más comunes empleados en el proceso de polimerización en emulsión son: Butadieno, estireno, acrilonitrilo, etileno, vinilo clorado, acetato de vinilo, vinilideno clorado, acrilatos y metacrilatos, monómeros solubles en agua y monómeros con grupos funcionales: carboxilo, clorados, isocianato, hidroxilo, amino, epoxi, metilol, sulfonados, entre otros. Para el desarrollo de este trabajo el monómero usado es del tipo acrilato, por lo tanto estudiaremos este tipo de monómeros.

Acrilatos

Los acrilatos son ésteres cuya fórmula general es:



Donde R es un grupo alquílico.

La polimerización en emulsión es el proceso más empleado en la industria para la producción de acrilatos. Los acrilatos se polimerizan fácilmente debido a sus grupos carbonílicos adyacentes a un grupo vinilo. Los ésteres acrílicos son líquidos incoloros que son estabilizados con 15 ± 5 ppm de éter monometílico de hidroquinona. Los poli(acrilatos) son producidos exclusivamente por polimerizaciones por radicales libres, usando como iniciadores de la reacción sustancias generadoras de radicales libres. El calor de reacción en polimerizaciones de acrilatos va de 60 a 80 kJ/mol y éste debe ser controlado eficientemente.

Usos de los acrilatos

Los acrilatos se usan en la industria de pinturas y recubrimientos, en la industria del papel, como adhesivos, en la industria textil, fabricación de fibras textiles y fibras de vidrio, pulidores de pisos, recubrimientos para automóviles y zapatos, aditivos para selladores hidráulicos, aditivos para concretos, en agricultura para proteger semillas y dispersión de fertilizantes, como matrices para intercambio iónico, etc.

B) Iniciadores

Los iniciadores son sustancias que se descomponen para generar radicales libres, Esta descomposición ocurre por descomposición térmica o por reacción redox. Se emplean en cantidades de 0.05 a 1% de peso. Se clasifican en iniciadores solubles en agua, iniciadores solubles en aceite e iniciadores redox. (ver Capítulo III Iniciadores)

C) Emulsificantes:

Los emulsificantes son tensoactivos que solubilizan al monómero dentro de la micela, estabilizan las partículas de látex formadas así como las partículas que continúan creciendo durante la polimerización, su función principal es la de sitios de nucleación de partículas y actúan como agentes de transferencia de cadena o retardadores. (ver Capítulo II Tensoactivos y Diagramas de Fase)

1.2.2 Etapas de la polimerización en emulsión

El proceso polimerización en emulsión se divide en 3 etapas: iniciación, propagación y terminación. La iniciación tiene lugar cuando un fragmento de iniciador migra hacia una micela y reacciona con una molécula de monómero. Al iniciarse la polimerización, la micela es considerada como una partícula. Las partículas poliméricas pueden crecer hasta pesos moleculares extremadamente elevados, especialmente si la concentración de iniciador es baja. Eso hace que la concentración de radicales y la velocidad de terminación también sean bajas. En la etapa de propagación, el monómero migra desde las grandes gotas que forma, hacia las micelas. En promedio, existe un radical por micela, por lo tanto, no existe competencia por el monómero entre las cadenas en crecimiento de las partículas y éstas crecen a pesos moleculares altos. La polidispersidad es cercana a uno. En las polimerizaciones por emulsión, prácticamente todo el monómero es consumido, lo cual permite que el látex puede ser usado sin purificación. Esta característica es importante para pinturas y revestimientos. En la etapa de terminación, los radicales encuentran una forma de aparearse sin generar un nuevo radical. Entonces la reacción en cadena comenzará a detenerse. Esto sucede de varias maneras. La más simple consiste en que se encuentren dos cadenas en crecimiento. Los dos electrones desapareados se unirán para formar un par y se establecerá un nuevo enlace químico que unirá las respectivas cadenas. Esto se llama acoplamiento. El acoplamiento es una de las dos clases principales de reacciones de terminación.

1.2.3 Procesos de producción para la polimerización en emulsión

Los procesos de producción en la polimerización en emulsión pueden ser por lotes o en semilotes, siendo el proceso por semilotes el que se aborda en este trabajo. En este proceso el reactor se carga con la solución de emulsificante, calentando la solución hasta la temperatura de operación del reactor, durante treinta minutos o una hora. El número de partículas y la determinación de tamaños están determinados por la fase inicial de la reacción y las propiedades del producto pueden ser modificadas ajustando las proporciones de tensoactivo en la carga inicial. El monómero es alimentado al reactor por un periodo de dos o tres horas. Su ventaja es que controlando variables como temperatura, pH y adición de monómeros, se obtienen las características deseadas del látex que pueden ser constantes de lote a lote.

1.2.4 Equipo para polimerización en emulsión

En escala industrial, el agua, monómeros, tensoactivos y aditivos son almacenados en tanques y alimentados hacia un tanque mezclador, en el cual se produce la emulsión. El tanque mezclador está fabricado de acero inoxidable y equipado con un agitador y una chaqueta de enfriamiento. La agitación debe asegurar la emulsificación de los monómeros. El reactor puede estar conectado a otros recipientes para adicionar los componentes que participan en el proceso de polimerización. La temperatura interna del reactor puede ser regulada por enfriamiento mediante las paredes o enfriamiento evaporativo. El diseño, tamaño y velocidad de agitación, dependen del tamaño del lote y de la viscosidad de la dispersión. Altos intervalos de agitación pueden provocar coagulación, mientras que la baja agitación puede dar como resultado un mezclado insuficiente.

1.3 Caracterización de polímeros

1.3.1 Momentos de distribución de pesos moleculares

La existencia de cadenas de diferente tamaño en la molécula de polímero proporciona cierta heterogeneidad del tamaño molecular, debido a esto los polímeros están constituidos por mezclas de cadenas de diferente peso molecular.

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

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1.1)$$

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

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (1.2)$$

Sustituyendo la ecuación (1.1) en (1.2), tenemos:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1.3)$$

c) Peso molecular viscosimétrico M_v (ver 1.3.2)

Índice de polidispersidad

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

$$r = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (1.4)$$

La distribución de pesos moleculares se obtiene mediante Cromatografía de Permeación en Gel

1.3.2 Viscosimetría capilar

La viscosidad depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular. Una molécula de alto peso molecular en un buen disolvente adquiere un gran volumen hidrodinámico ocasionando que la viscosidad de la solución aumente.

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

⁴ CRAVER, J.K.; TESS, R.E.

Ecuación de Einstein⁵

Esta ecuación relaciona la viscosidad de una suspensión con la del líquido que suspende y con su fracción volumétrica.

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5 \cdot \phi \quad (1.5)$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1-\phi} + \frac{3}{2} \frac{\phi}{(1-\phi)^2} = 1 + \frac{5}{2}\phi + 4\phi^2 + \frac{11}{9}\phi^3 + 7\phi^4 + \frac{17}{2}\phi^5 + \dots \quad (1.6)$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[\frac{1}{1-\phi} + \frac{3}{2} \frac{\phi}{(1-\phi)^2} \right] \quad (1.7)$$

Einstein propone que las partículas coloidales sean consideradas esferas rígidas moviéndose en un medio continuo. Esta propuesta se llama teoría de la viscosidad de suspensiones coloidales diluidas

Peso molecular viscosimétrico

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

⁵. BILLMEYER, J.R.

A partir de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada se puede calcular el peso molecular viscosimétrico del polímero:

$$[\eta] = KM^a \quad (1.8)$$

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

Al ajustar los datos experimentales de la ecuación de Huggins podemos determinar el peso molecular:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Ac + Bc^2 \quad (1.9)$$

En donde η y η_0 representan la viscosidad en función del tiempo que tarda en fluir la disolución polimérica y el disolvente puro respectivamente. A y B son constantes para cada polímero y c es la concentración de la disolución medida en gramos por mililitro de disolvente. La ecuación (1.9) se refiere a la viscosidad relativa en función de la concentración, cuando la concentración tiende a cero, la viscosidad es la del disolvente puro por lo tanto el término unitario es necesario para que se cumpla esta condición. Reacomodando la ecuación (1.9) se tiene:

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \frac{1}{c} = A + Bc \quad (1.10)$$

Con la ecuación (1.11) se puede calcular la viscosidad intrínseca

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left\{ \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \frac{1}{c} \right\} = A \quad (1.11)$$

1.3.3 Distribución de tamaños de partícula

Se puede determinar el tamaño de partícula midiendo la transmisión de luz en una solución muy diluida, siendo el grado de turbidez de la solución una función del radio de las partículas dispersas. Cuando el diámetro de las partículas es de 1 a 10^2 nm se usa el método de la dispersión dinámica de la luz, cuando es de 10^2 a 10^3 nm se usa el método de dispersión estática de la luz y para diámetros mayores de 10^3 nm se emplea la difracción de Fraunhofer.

1.4 REFERENCIAS

- ✓ (1) BANCROFT, W.D. "Theory of emulsification". Journal of Physical Chemistry 17, 501 – 519.
- ✓ (2) VILLEGAS PAÑEDA, C.X. "Influencia del Iniciador en el Emulsificante durante la Polimerización en Emulsión Sistema Agua NF10-NFS- Persulfato de Amonio-Acrilato de Butilo" Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2007.
- ✓ (3) HARKINS, W. D. "A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization". Journal of the American of Chemical Society, 69, 1428-1444 (1947).
- ✓ (4) CRAVER, J.K.; TESS, R.E. "Applied Polymer Science". American Chemical Society, 1975.
- ✓ (5) BILLMEYER, J.R.; FRED, W. "Textbook of polymer science". Wiley-Interscience Inc. New York, 1984. (Referencia general importante para el lector)
- ✓ HAMIELEC, A.E; TOBITA, H. "Polymerization Process". Ullman's Enciclopedia of Industrial Chemistry. Vol A21. VCH Publishers Inc, 1992. (Referencia general importante para el lector)

CAPÍTULO II

TENSOACTIVOS Y DIAGRAMAS DE FASES

2.1 TENSOACTIVOS

Los tensoactivos disminuyen o abaten la tensión superficial (líquido-vapor) o bien la tensión interfacial (líquido-líquido). Esta propiedad se debe a la estructura dual o anfifílica de las moléculas y su efecto depende del arreglo estructural de la porción hidrofóbica o no polar y la porción hidrofílica o polar. Los tensoactivos son solubles en al menos una fase de los sistemas líquido-líquido.

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

Si se adiciona tensoactivo a una fase acuosa, en concentraciones pequeñas, una porción del anfifilo se disolverá en el seno del líquido y otra se adsorberá en la superficie, con la cadena hidrofóbica alineada a la interfase y la parte hidrofílica incorporada a la fase acuosa. Al incrementarse la cantidad de anfifilo, la superficie se recubre y existe un equilibrio del tensoactivo que se reparte entre el seno del líquido y la superficie, lo que ocasiona que la tensión superficial disminuya y aumente la presión superficial. Cuando la superficie se ha saturado completamente, el sistema en el seno del líquido tiende al estado de mínima energía, formando agregados micelares, lo cual ocurre en la CMC. En este punto la tensión superficial no cambia con la concentración de anfifilo, la superficie está totalmente cubierta y los agregados micelares prevalecen en el seno del líquido.

¹ ROSSEN, M.J.

En esta investigación se estudia el comportamiento del tensoactivo en la polimerización en emulsión, las micelas son el eje principal, debido a que es en su interior donde ocurre la reacción de polimerización. Actúan como pequeños reactores en masa que se hinchan a medida que avanza la reacción. El éxito de la polimerización en emulsión radica en el tipo y concentración del emulsificante o mezcla de emulsificantes empleados.

2.1.1 CLASIFICACIÓN DE TENSOACTIVOS

La clasificación se fundamenta en el poder de disociación del tensoactivo en presencia de un disolvente y de sus propiedades fisicoquímicas, así como a su uso y estructura química en: tensoactivos iónicos y tensoactivos no iónicos

Tensoactivos iónicos

Presentan una fuerte afinidad por el agua, motivada por la atracción electrostática hacia los dipolos de la misma, lo que permite la solvatación del tensoactivo con agua. Según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie se dividen en: aniónicos, catiónicos y anfóteros.

Tensoactivos no iónicos

Los tensoactivos no iónicos etoxilados se vuelven menos solubles cuando se incrementa su temperatura, provocando la formación de agregados micelares; y la solución se separa en dos fases. Este fenómeno se conoce como punto de enturbiamiento, la solubilización no ocurre por encima de este punto. La definición de Shinoda² para el punto de enturbiamiento dice: es la temperatura de una pseudo-inversión de fases, la cual se caracteriza por la formación de agregados micelares que provoca una separación de fases, y en la cual los sistemas tensoactivo-agua se convierten en sistemas agua-tensoactivo.

² SHINODA, K.

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

Para régimen diluido una disminución de la porción hidrofílica implica que la energía estándar de adsorción aumente, es decir, la actividad superficial a régimen diluido

$\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0}$, crece en la medida que x_{cmc} disminuye. En la región de saturación, la energía estándar de micelización aumenta cuando $\ln x_{cmc}$ crece. Al aumentar el número de óxido de etileno (OE_i) en la molécula de tensoactivo la actividad superficial va en aumento favoreciendo la adsorción. La molécula de tensoactivo va hacia la superficie, saturándola y alcanzando la C.M.C. a concentraciones menores.¹

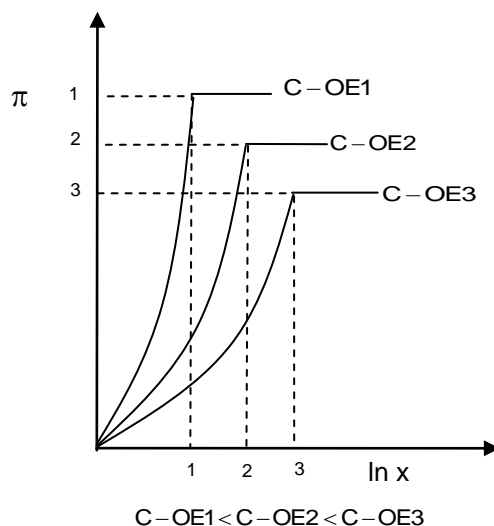


Figura 2.1. Presión superficial en función del logaritmo natural de la fracción mol para un tensoactivo etoxilado en donde

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

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

¹ ROSSEN, M.J.

Nonil Fenol Etoxilados³

Los nonil fenoles etoxilados, pertenecen a la familia de los ésteres poli(alcoholes) de ácidos grasos, se representan como NF-n, donde n es el grado de polimerización con óxido de etileno. Son una de las familias homólogas de tensoactivos de mayor versatilidad, usos y disponibilidad dentro de los no iónicos. Presentan una estructura anfílica, es decir, están compuestos por una porción hidrofóbica (repelente al agua), compuesta por el nonil fenol y la porción hidrofílica (atractiva al agua) compuesta por la cadena poli(etilénica), esta porción varía en el número de moléculas de óxido de etileno, y manifiesta diferentes propiedades según el número de unidades. Son producto de la ruptura catalítica de hidrocarburos de mayor peso molecular; se hacen reaccionar con el fenol para producir en su mayoría nonil fenol. Presentan propiedades de detergencia, humectación, solubilidad, tensión superficial e interfacial, HLB, estabilidad de espuma, C.M.C.

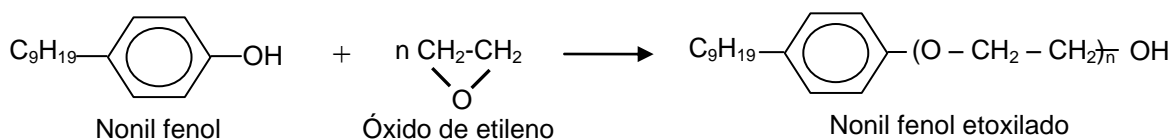


Figura 2.2. Policondensación del nonil fenol con n moles de óxido de etileno

Una molécula de tensoactivo que se policondensa con óxido de etileno, adquiere cierta afinidad al agua (porción hidrofílica), lo que le proporciona la capacidad de formar puentes de hidrógeno y solvatar. La solubilidad en agua de estos materiales se incrementa con el aumento en la fracción volumétrica de óxidos de etileno, esto se debe a la hidratación de las uniones éter, pertenecientes a la cadena poli(oxietilénica). La porción hidrofílica forma puentes de hidrógeno con el agua, por lo que al aumentar los grupos éter, aumentan los puentes de hidrógeno y con ello la solubilidad en agua.

³ VILLEGAS-PAÑEDA, C.X.

La solubilidad en agua disminuye al aumentar la temperatura (ver figura 2.3), pues los puentes de hidrógeno se debilitan hasta que se presenta una separación de fases. Un porcentaje bajo de óxido de etileno implica insolubilidad en agua, pero solubilidad en disolventes orgánicos. Un porcentaje elevado de óxido de etileno: implica que la cadena hidrofílica aumente; la molécula se insolubiliza en la fase orgánica y es más soluble en la fase acuosa, este incremento en los óxidos de etileno provoca el desplazamiento hacia mayores temperaturas de la curva de puntos de enturbiamiento y hacia regiones más diluidas del solvente, el incremento de la actividad superficial o capacidad de adsorción. Cuando se concentran en las interfases, los nonil fenol etoxilados, producen un abatimiento en la tensión superficial e interfacial. Este abatimiento se logra con cantidades del orden de 10^{-5} a 10^{-7} molar para disoluciones acuosas. A menor cantidad de óxido de etileno en la molécula, mayor es el abatimiento de la tensión superficial, pues el carácter global de la molécula es más hidrofóbico; la capacidad tensoactiva de la molécula aumenta. Los nonil fenol etoxilados presentan regiones de equilibrio de mayor versatilidad, en los diagramas de equilibrio de fases: regiones isotrópicas, zonas de una fase, zonas de dos fases, zonas de solidificación y zonas de cristales líquidos. Su aplicación industrial depende de propiedades específicas como temperatura, tamaño y forma de las estructuras micelares que dependen de la concentración y la solubilidad limitada para cada tensoactivo.

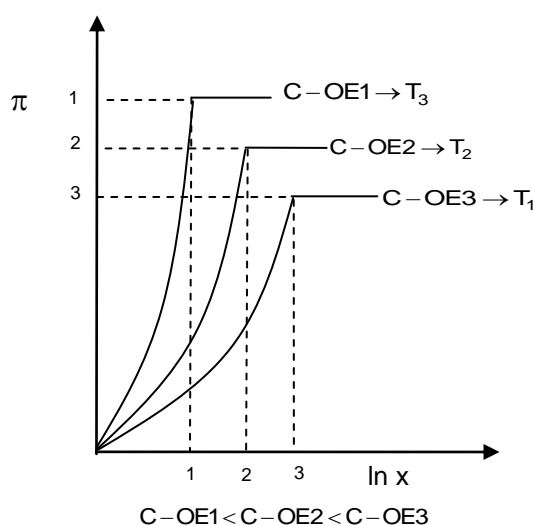


Figura 2.3. Presión superficial en función del logaritmo natural de la fracción mol para un tensoactivo etoxilado en donde $T_1 < T_2 < T_3$

2.1.2 BALANCE HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO

El balance hidrofílico-lipofílico o “HLB” se refiere al equilibrio entre las partes solubles en aceite y solubles en agua en una molécula de tensoactivo. Está relacionado con propiedades de los tensoactivos, como la solubilidad en agua, punto de turbidez (en los no iónicos), inversión de fase, concentración micelar crítica, solubilidad de hidrocarburos. Los emulsificantes agua/aceite tienen valores pequeños de HLB, mientras que los emulsificantes aceite/agua tienen valores mayores. Es una escala que se utiliza en la selección de emulsificantes o mezcla de emulsificantes para formular una emulsión. Se calcula a partir del número de ácido y de saponificación.

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

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

$$HLB = 20 \left[\frac{\text{Peso molecular del éster} - \text{Peso molecular del ácido}}{\text{Peso molecular del éster}} \right] \quad (2.2)$$

La ecuación (2.2) representa el HLB para un tensoactivo no iónico; el cociente corresponde al peso molecular de la parte hidrofílica; la cual se refiere al número de óxidos de etileno presentes en la molécula.

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

Clasificación hidrofílica - lipofílica de los sistemas

La escala de valores de HLB fue ideada por W. C. Griffin⁴ con la finalidad de medir el balance hidrofílico – lipofílico (hydrophilic-lipophilic balance: HLB) de los agentes superficialmente activos. Por medio de este sistema numérico de índices, es posible establecer que cuanto más alto es el HLB de un agente, mayor es su carácter hidrófilo; así, los Tweens, derivados poli(oxietilénicos) de los Spans, son hidrófilos y, en consecuencia, tienen valores altos de HLB (de 9,6 a 16,7), mientras que los Spans, ésteres del sorbitán, son agentes lipófilos y, por tanto, tienen valores HLB bajos (de 1,8 a 8,6).

2.1.3 NÚMERO DE AGREGACIÓN

El número de anfífilos que constituyen una micela se conoce como número de agregación, generalmente, disminuye a medida que se incrementa la cantidad de óxido de etileno y aumenta a medida que se incrementa la temperatura. A temperatura constante y al aumentar el número de OE, la actividad superficial del tensoactivo disminuye.¹ En el PCSI el número de agregación de un tensoactivo no iónico es máximo.

En un proceso de polimerización en emulsión, el número de agregación, desempeña un papel importante en las propiedades finales del látex; el máximo número de agregación se obtiene justamente en las vecindades del punto crítico de solubilidad inferior. En esta región las energías interfaciales tenderán a cero, la concentración de superficie tiende a cero y el número de agregación es máximo.

⁴ GRIFFIN, W.C.

¹ ROSSEN, M.J.

2.2 DIAGRAMAS DE FASES

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

2.2.1 DIAGRAMAS DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO⁵

No todos los líquidos son completamente miscibles entre sí, cuando se presentan mezclas entre el extremo de la completa miscibilidad y el de la inmiscibilidad se consideran líquidos parcialmente miscibles, es decir que no se mezclan en todas proporciones a todas las temperaturas. La temperatura del sistema afecta a las composiciones a las que ocurren las separaciones y la coalescencia de las fases. Este comportamiento de la temperatura se puede estudiar conociendo las características de los puntos críticos de solubilidad que pueden ser de 3 tipos: Punto Crítico de Solubilidad Superior (P.C.S.S), Punto Crítico de Solubilidad Inferior (P.C.S.I) y Sistemas con los dos puntos críticos de solubilidad.

⁵ CASTELLAN, G.

Punto Crítico de Solubilidad Inferior (P.C.S.I.):

En el diagrama de equilibrio de fases de una solución de nonil fenol etoxilado en agua, el punto a la menor temperatura de la línea limítrofe entre una y dos fases, se denomina punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) y es un parámetro propio de tensoactivos etoxilados y sus mezclas. Cuando la porción hidrofílica del tensoactivo está constituida por óxidos de etileno y se incrementa la temperatura, existe un movimiento cinético en las moléculas provocando la pérdida de agua y consecuentemente una segregación en dos fases. La región comprendida por encima de la curva representa la región de dos fases, mientras que la región por debajo de la curva es la región de una fase.

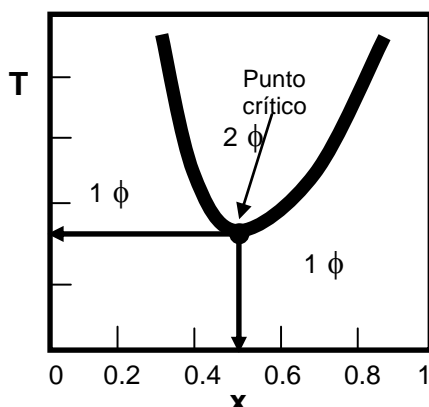


Figura 2.4. Diagrama de fases con Punto Crítico de Solubilidad Inferior

2.2.2 DIAGRAMAS DE FASES DE TENSOACTIVOS ETOXILADOS

En los diagramas de fases de los productos etoxilados en agua existen zonas isotrópicas diferentes (región en donde el valor numérico de sus propiedades físicas es constante en todas las direcciones en las que se determinen) que originan la formación de micelas, además de dos zonas anisotrópicas de cristales líquidos (zona en donde el valor de sus propiedades físicas es distinto en cualquier dirección en que se determine) con puntos críticos superiores, un domo cerrado y una región de doble punto de enturbiamiento.

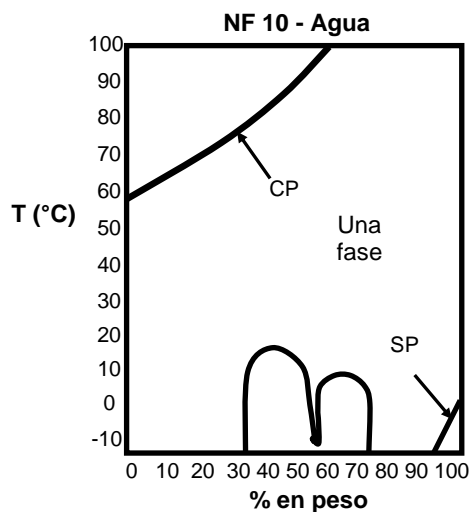


Figura 2.5. Punto de enturbiamiento (CP), región de cristales líquidos y zonas de solidificación (SP) en un diagrama de fases NF10-agua (NF: nonil fenol etoxilado de 10 moles)

Cristales líquidos liotrópicos

En casi todo el intervalo de temperaturas entre el punto Krafft (temperatura a la cual la solubilidad del monómero es muy pequeña y por tanto no se forman micelas) y el punto de fusión del tensoactivo, se forman cristales líquidos liotrópicos. Esta formación se puede considerar desde dos puntos de vista: Los cristales líquidos pueden estudiarse como arreglos ordenados de micelas. El otro punto de vista considera que las fases de cristal líquido se encuentran en un estado intermedio entre la fase sólida y la líquida. En este caso la formación de cristales líquidos se atribuye a la aparición de interacciones intermoleculares fuertes en intervalos cortos como las existentes entre los sólidos. Un tensoactivo no iónico en agua puede formar diversas fases de cristales líquidos, las cuales varían en la estructura de las micelas, estas regiones de cristales líquidos, ocurren en presencia de fracciones significativas de tensoactivo (mayores al 10%). Las fases establecidas de cristales líquidos son: lamelar, hexagonal y cúbica.⁶

⁶ MATSUSHIMA, M; SHINODA K.

2.2.3 PUNTO DE ENTURBIAMIENTO

El punto de enturbiamiento es una característica de los tensoactivos no iónicos que se presenta al calentar una disolución agua-tensoactivo bajo agitación, hasta alcanzar la turbidez. Por debajo del punto de enturbiamiento el tensoactivo se encuentra disuelto en la fase acuosa formando agregados micelares; conforme se incrementa la temperatura del sistema, los puentes de hidrógeno que solvatan la parte etoxilada se rompen y el número de agregación de las estructuras micelares aumenta; justo antes de tocar el punto de enturbiamiento, el tensoactivo no iónico presentará una curvatura convexa hacia el agua. La curvatura convexa de la monocapa adsorbida hacia el agua gradualmente cambiará a una curvatura cóncava, en ese momento la disolución se forma azulosa.⁷ Si la curvatura de la monocapa adsorbida es en promedio cero, el tensoactivo no iónico segrega de la fase acuosa y la disolución se separa en dos fases: una fase rica en agua y otra fase rica en tensoactivo.

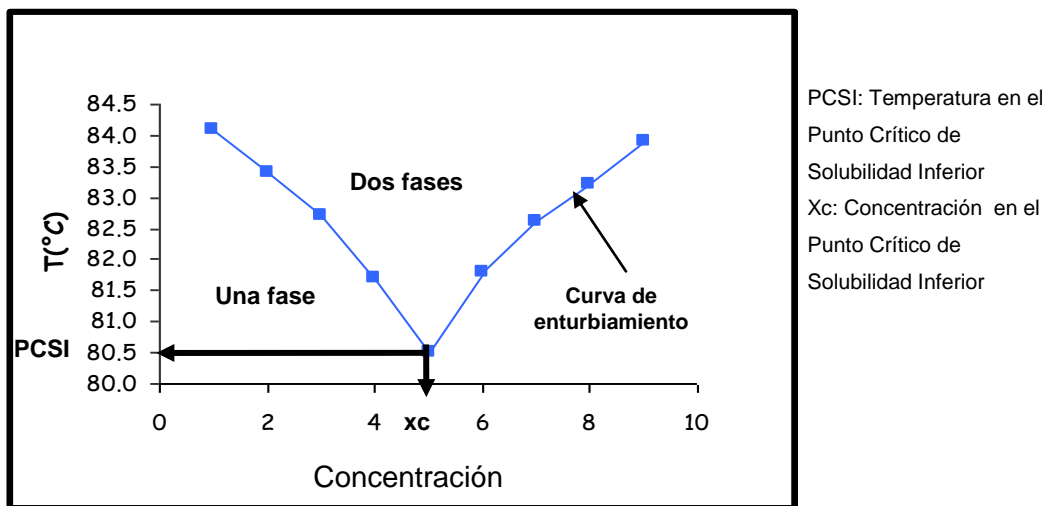


Figura 2.6. Diagrama binario de un tensoactivo no iónico en agua

⁷ KENJO, K.

En la figura 2.6 el punto mínimo en composición que presenta el tensoactivo etoxilado, se denomina Punto Crítico de Solubilidad Inferior (P.C.S.I.), aquí se alcanzan las menores tensiones interfaciales para un sistema agua-monómero. En las vecindades del P.C.S.I. el número de agregación de un tensoactivo no iónico es máximo, lo que permite una mayor solubilización de monómero y un tamaño de partícula homogéneo^{8,9}

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

⁸. GUYOT, A; CHUDEJ, J.

⁹. AINSCOW, R.V.

2.3 REFERENCIAS

- ✓ (1) ROSSEN, M. J. "Surfactants and Interfacial Phenomena". Wiley-Interscience. New York, Second edition, 1989.
- ✓ (2) SHINODA, K. "The Correlation between the Dissolution State of Nonionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant" Journal of Colloid and Interface Science, 24, 4-9. (1967).
- ✓ (3) VILLEGAS PAÑEDA, Cecilia Ximena. "Influencia del Iniciador en el Emulsificante durante la Polimerización en Emulsión Sistema Agua NF10-NFS- Persulfato de Amonio-Acrilato de Butilo" Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2007.
- ✓ (4) GRIFFIN, W. C. "Classification of Surface-Active Agents by 'HLB". Journal of the Society of Cosmetic Chemists 1 (1949)
- ✓ (5) CASTELLAN, G. "Fisicoquímica". Adison Wesley Longman. 2ª Edición, 1987.
- ✓ (6) MATSUSHIMA, M; SHINODA K. Annual Meeting of Chemical Society, Japan, (1965).
- ✓ (7) KENJO, K. "Colloid Chemical Studies of Phase Diagrams of Binary Polyoxyethylene Nonylphenyl Ether-Water Systems". Bulletin of the Chemical Society of Japan, 39, 685-694 (1966).
- ✓ (8) GUYOT, A; CHUDEJ, J. "Small Particle Size in Emulsion Polymerization Using Non-Ionic Stabilizers". Polymer, 40, 5233-5237 (1999).
- ✓ (9) AINSCOW, R.V. "Nonyl Phenol-Ethylene Oxide Condensates as Nonionic Surface Active Agents". Lankro Chemical LTd., Manufacturing Chemist and Aerosol News, (1965)
- ✓ LEVINE, I. "Fisicoquímica", 1, 4ª edición. Mc Graw Hill, 348, 1996 (Referencia general importante para el lector).

CAPÍTULO III

INICIADORES

Los iniciadores son sustancias que, bajo condiciones específicas, dan inicio a reacciones químicas, al producir radicales libres. Tienen uno o más enlaces débiles que se rompen homolíticamente¹



La homólisis es la ruptura del enlace químico producto del suministro de energía en una reacción por radicales libres. Esta ruptura trae como consecuencia la formación de 2 radicales libres, La energía que se requiere para llevar a cabo esa ruptura se conoce como energía de disociación homolítica de enlace.

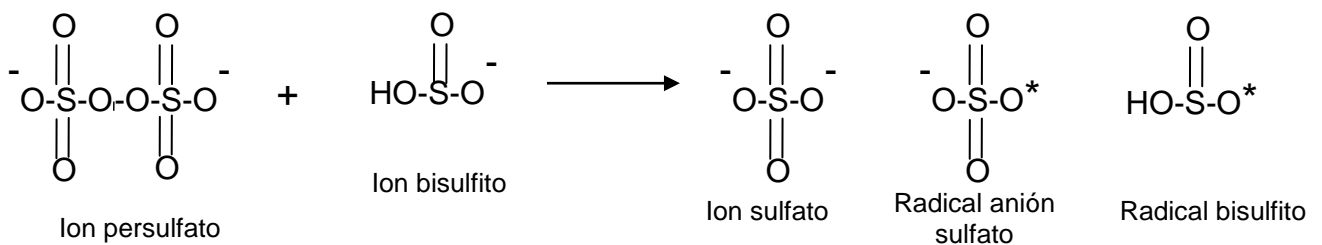


Figura 3.1. Homólisis del persulfato

3.1 PARÁMETROS DE ACTIVACIÓN

Para romper el enlace débil del iniciador y formar radicales se emplean procesos térmicos. La cantidad de energía necesaria varía dependiente del medio, siendo la temperatura absoluta T el factor dominante. La constante de velocidad de descomposición del iniciador, k_d , se puede determinar mediante la ecuación de Arrhenius:

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

donde: A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación (cantidad mínima de energía que puede ser suministrada en una reacción), R es la constante de los gases y T es la temperatura. La velocidad de descomposición del iniciador es directamente proporcional a la temperatura. Si se rompe sólo un enlace débil, en la etapa determinante de la velocidad, el factor de frecuencia es alto. Cuando se rompen varios enlaces débiles, el complejo activado se restringe, el factor de frecuencia es bajo y la velocidad de descomposición se reduce (suponiendo que la energía de activación permanece constante). Bajas velocidades de descomposición del iniciador, implican altos valores en la energía de activación.

3.2 VIDA MEDIA DEL INICIADOR

El tiempo de vida media para una temperatura dada y la temperatura de vida media para un periodo dado, pueden calcularse conociendo los parámetros de activación.

El tiempo de vida media es el tiempo requerido que se descomponga el 50% del iniciador a una temperatura dada. La temperatura de vida media es a la temperatura requerida para la descomposición del 50% del iniciador en un tiempo dado.

Para seleccionar el iniciador a usar en la polimerización por radicales libres, se debe tener más cuidado en el uso de los datos de vida media que fueron calculados para diferentes temperaturas, presiones y disolventes, que para aquellos usados en la determinación de los parámetros de activación.

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

¹: Enciclopedia of Polymer Science and Technology.

3.3 CLASIFICACIÓN DE LOS INICIADORES

Se clasifican en: solubles en aceite, iniciadores rédox e iniciadores solubles en agua. Para la polimerización en emulsión es conveniente usar los iniciadores solubles en agua.

3.3.1 INICIADORES SOLUBLES EN AGUA²

Cuando un iniciador se descompone térmicamente produce radicales libres de sulfato, que le dan la carga a la partícula de látex. Las sales de sodio, potasio y amonio se usan para el intervalo de temperaturas de 50 a 90 °C. La descomposición del persulfato es más rápida en pH ácido. En presencia de algunos compuestos orgánicos solubles en agua, la velocidad de descomposición del persulfato se incrementa, sin un aumento aparente en la producción de radicales libres. Los iniciadores solubles en agua forman radicales oligoméricos de longitud variada en la fase acuosa, donde son capturados por las micelas. Los hidroperóxidos son solubles tanto en la fase acuosa como en las partículas hinchadas de monómero. La descomposición genera un hidroxilo y un radical oxigenado, cuya distribución en alguna de las fases depende del tipo de hidroperóxido usado.

Peróxidos

Los peróxidos orgánicos son compuestos que poseen uno o más enlaces oxígeno-oxígeno. Su estructura general es ROOR' o ROOH, y se descomponen térmicamente por la ruptura del enlace oxígeno-oxígeno, para producir dos radicales:



²KLEIN, A; DANIELS, E.S

Las velocidades de descomposición de los peróxidos orgánicos pueden aumentar mediante promotores o activadores específicos, que disminuyen significativamente la energía necesaria para romper el enlace oxígeno-oxígeno. Estas aceleraciones tienen lugar bajo temperaturas de aplicación normal de peróxidos y dan como resultado la generación de un solo radical en lugar de dos. La polaridad del disolvente también afecta la velocidad de descomposición del peróxido. La mayoría de los peróxidos se descomponen más rápido en compuestos polares. Esto es válido aún si el peróxido no es susceptible a altos órdenes de descomposición en la reacción.

3.4 FORMACIÓN DE LOS RADICALES LIBRES

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

3.5 LOS RADICALES LIBRES EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

En la polimerización en emulsión los radicales libres se generan en la fase acuosa como resultado de la disociación del persulfato. La complejidad de nucleación de la partícula en la polimerización en emulsión es resultado de varios procesos físicos y reacciones químicas que siguen la formación de los radicales iónicos y determinan su destino. En la figura 3.2 se muestra el papel realizado por los radicales libres en la fase acuosa y los divide en procesos físicos y químicos.³ Los procesos físicos y químicos incluyen la propagación en la fase acuosa por adición de las gotas de monómero en la

³ EL-ASSER, M.S; SUDOL, E. D.

fase acuosa, para formar oligómeros. Si el oligorradical alcanza una longitud crítica en su cadena, por solubilidad en el agua, éste precipitará para formar partículas primarias, la absorción propagación y desorción dentro de las micelas hinchadas con monómero, la adsorción y desorción desde la superficie de las gotas de monómero, la adsorción (entrada) sobre las gotas de monómero, la propagación en su interior, la transferencia al monómero y su salida, la adsorción (entrada) sobre las partículas de polímero, propagación en su interior, transferencia al monómero, a una cadena de polímero o a un agente de transferencia de cadena, previamente añadido y salida después de la transferencia al monómero. Un radical desorbido puede reingresar a la partícula, volver a salir de ella, propagarse en su interior, experimentar homoterminación en la fase acuosa, propagación o heteroterminación. Por último, la terminación en la fase acuosa con otro radical. La contribución de cada una de estas reacciones y procesos a la nucleación de la partícula depende de las condiciones de reacción tales como la solubilidad del monómero en el agua, la fuerza iónica de la fase acuosa, la temperatura y presión de reacción y la velocidad de agitación.³

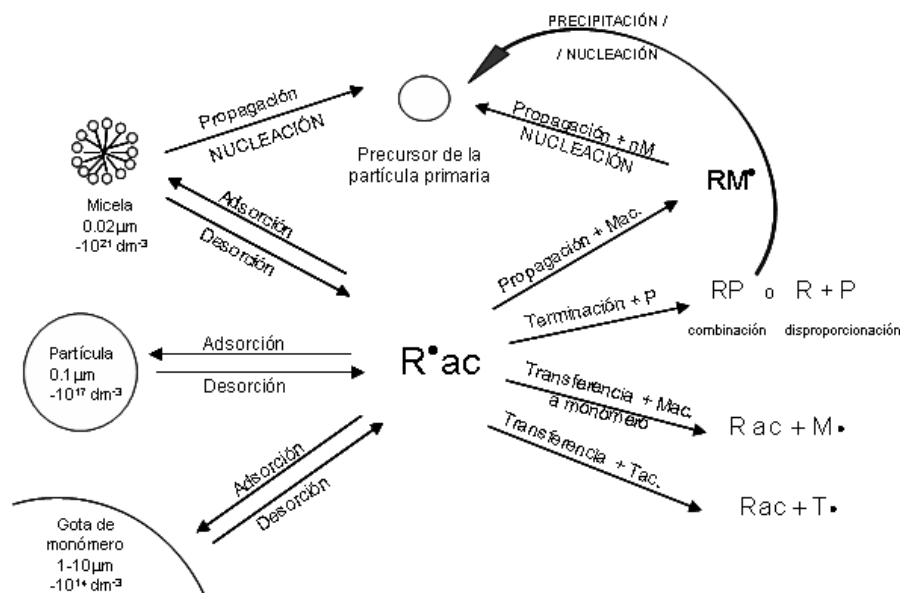


Figura 3.2. Los radicales libres en la polimerización en emulsión

³ EL-ASSER, M.S; SUDOL, E. D

3.6 REFERENCIAS

- ✓ (1) Encyclopedia of Polymer Science and Technology. "Initiators, Free Radicals", 6, 563-593. Copyright John Wiley & Sons, Inc.
- ✓ (2) KLEIN, A.; DANIELS, E. S. "Formulation Components", 6, 208-222. John Wiley & Sons, Inc, 1997.
- ✓ (3) EL-ASSER, M. S.; SUDOL, E. David. "Features of Emulsion Polymerization", 2, 38-55. John Wiley & Sons, Inc, 1997
- ✓ HARKINS, W. D. "A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization". Journal of the American of Chemical Society, 69, 1428-1444 (1947).
(Referencia general importante para el lector)
- ✓ VILLEGAS PAÑEDA, C. X. "Influencia del Iniciador en el Emulsificante durante la Polimerización en Emulsión Sistema Agua NF10-NFS- Persulfato de Amonio-Acrilato de Butilo" Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2007 (Referencia general importante para el lector).

CAPÍTULO IV

TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

Se define a la interfase como la región límite entre dos fases volumétricas homogéneas inmiscibles; se presenta siempre que existan dos o más fases homogéneas en un sistema. La interfase se llama superficie cuando una de las fases es gaseosa. Las fuerzas de atracción se dirigen hacia el seno del líquido y las fuerzas de repulsión hacia la superficie, este fenómeno se conoce como tensión superficial para el caso de interfases líquido gas o tensión interfacial para el caso de las interfases líquido-líquido.¹

4.1 TENSION SUPERFICIAL

La tensión superficial es la energía libre de superficie consecuencia de las moléculas que se encuentran en regiones inhomogéneas entre un líquido y su propio vapor.

Se expresa en dinas/cm, ergios/cm² o mN/m. En término de trabajo, la tensión superficial se define:

$$dw = \sigma dA \quad (4.1)$$

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

4.2 PRESIÓN SUPERFICIAL

La presión interfacial (π) es la diferencia entre la tensión superficial del disolvente puro (σ_1^0) y la tensión superficial de una disolución a cualquier composición (σ).

$$\pi = \sigma_1^0 - \sigma \quad (4.2)$$

¹ LEVINE, I.

La presión de superficie es característica de cada sistema, debido a que sin efectos de cambios de temperatura mide únicamente el decremento energético de la superficie con respecto al solvente puro. Cuando una solución está formada por el soluto puro se tiene la diferencia máxima de tensiones superficiales y la presión máxima de superficie (π°) se representa:

$$\pi^{\circ} = \sigma_1^{\circ} - \sigma_2^{\circ} \quad (4.3)$$

4.3 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS SUPERFICIALES

4.3.1 Ecuación de Gibbs-Duhem

La energía interna se define:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.4)$$

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

Si expresamos la ecuación (4.4) en términos de la región superficial (*):

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (4.5)$$

Debido a que la ecuación (4.5) es función únicamente de propiedades extensivas, se puede recurrir a la forma integral:

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma a + \sum_i \mu_i n_i^* \quad (4.6)$$

Tomando la derivada de la ecuación anterior:

$$dU^* = TdS^* + S^* dT - PdV^* - V^* dP + \sigma da + a d\sigma + \sum_i \mu_i^* dn_i^* + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad (4.7)$$

Se obtiene la ecuación de Gibbs-Duhem para superficies si tomamos la diferencia de las ecuaciones (4.5) y (4.7). En esta ecuación, la temperatura, presión, tensión superficial y potencial químico no varían de manera independiente.

$$S^* dT - V^* dP + a d\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (4.8)$$

4.3.2 Ecuación de adsorción de Gibbs

Bajo condiciones isotérmicas el primer término de la ecuación (4.8) desaparece y se considera a la superficie como un plano geométrico de separación y por lo tanto de volumen cero (primera convención de Gibbs). Teniendo la siguiente ecuación:

$$a d\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (4.9)$$

Dividiendo la ecuación (4.9) con respecto al área se obtiene:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad (4.10)$$

donde, Γ_i es la concentración de superficie en moles/cm² y n_i es el número de moles del componente i en la superficie por unidad de área (a).

Sustituyendo (4.10) en (4.9) queda:

$$d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (4.11)$$

Desarrollando la ecuación (4.11) para un sistema binario (disolvente-tensoactivo) queda:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (4.12)$$

De acuerdo a la convención de Gibbs (segunda convención) $\Gamma_1 = 0$

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (4.13)$$

Escribiendo la ecuación (4.13) en términos de presión superficial π en lugar de tensión superficial.

$$d\pi = -d\sigma \quad (4.14)$$

La ecuación (4.13) se puede escribir:

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (4.15)$$

El potencial químico de una mezcla binaria se expresa de la siguiente manera, para soluciones no ideales:

$$\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln a_c \quad (4.16)$$

Donde μ^o es el potencial estándar, a_c es la actividad que es función de la composición, el superíndice b indica que se refiere al seno de la disolución (bulto).

Si se sabe que

$$a_c = \gamma \cdot x, \quad (4.17)$$

donde γ es el coeficiente de actividad a dilución infinita y x es la concentración.

Entonces la ecuación (4.16) queda:

$$\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln(\gamma \cdot x) \quad (4.18)$$

Separando los términos de la ecuación (4.18) se obtiene:

$$\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln x + RT \ln \gamma \quad (4.19)$$

Si se usa la siguiente aproximación: $0 \leq x \leq x_{cmc}$ $\gamma = \gamma^\infty$ para la ecuación (4.19) se obtiene:

$$\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln x + RT \ln \gamma^\infty \quad (4.20)$$

Al derivar la ecuación anterior se obtiene:

$$d\mu^b = RT d \ln x \quad (4.21)$$

Se sustituye la ecuación (4.20) en la ecuación (4.15):

$$d\pi = \Gamma RT d \ln x \quad (4.22)$$

Despejando Γ :

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (4.23)$$

o

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (4.24)$$

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

4.3.3 Región de saturación y Concentración Micelar Crítica

Al obtener el límite de la ecuación de adsorción de Gibbs cuando $x \rightarrow x_{cmc}$ y $\pi \rightarrow \pi_s$ se obtiene el parámetro $\Gamma_s RT$.

$$\Gamma_s = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{\text{máxima}} \quad (4.25)$$

Los tensoactivos presentan el siguiente comportamiento: función creciente con una derivada máxima a una concentración específica y presentando un cambio de régimen en el sistema, en esta zona, la pendiente se hace cero y la presión permanece constante.²

La concentración máxima donde se empiezan a formar micelas se conoce como Concentración Micelar Crítica (CMC). La concentración micelar crítica se encuentra en valores de concentración que varían entre 10^{-5} y 10^{-7} Termodinámicamente la concentración micelar crítica se obtiene considerando que en sus vecindades, la derivada es una constante.² En la figura 4.1 se observa la pendiente máxima equivalente a la derivada máxima; en la región de saturación, se observa un cambio de régimen que representa la formación de agregados micelares.

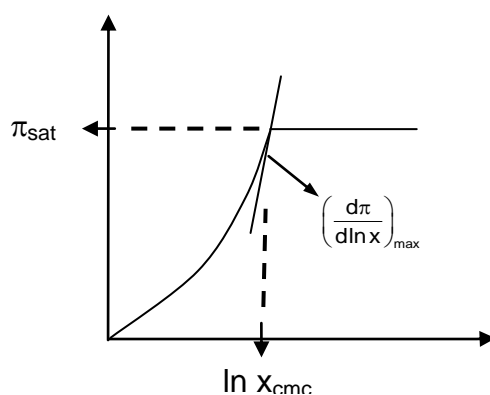


Figura 4.1. Representación de la derivada máxima

² GRACIA-FADRIQUE, J.

En la superficie en condiciones de saturación se puede observar el siguiente comportamiento:

$$x \rightarrow x_{cmc} \quad (4.26)$$

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_s \quad (4.27)$$

$$\pi \rightarrow \pi_s \quad (4.28)$$

$$\Theta \rightarrow 1 \quad (4.29)$$

$$\left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right) \rightarrow \text{máxima} \quad (4.30)$$

Se tiene la ecuación (4.41):

$$\Gamma_s = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{\text{máxima}} \quad (4.31)$$

Despejando se obtiene:

$$d\pi = \Gamma_s RT d \ln x \quad (4.32)$$

o

$$d\pi = \Gamma_{\max} RT d \ln x \quad (4.33)$$

Integrando la ecuación (4.33) en las vecindades de la concentración micelar crítica:

$$\int_{\pi}^{\pi_{\max}} d\pi = \Gamma_{\max} RT \int_x^{x_{cmc}} d \ln x \quad (4.34)$$

$$\pi_s - \pi = \Gamma_{\max} RT (\ln x_{cmc} - \ln x) \quad (4.35)$$

Acomodando la ecuación (4.45)

$$\pi = (\pi_s - \Gamma_{\max} RT \ln x_{\text{cmc}}) + \Gamma_{\max} RT \ln x \quad (4.36)$$

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

La ecuación (4.36) permite determinar Γ_s y x_{cmc} a través de las regiones lineales experimentales y la curva de tensión.³

4.4 ECUACIONES DE ESTADO DE SUPERFICIES

4.4.1 Isoterma de BET

La isoterma de BET es una extensión del modelo de Langmuir, usado para multicapas:

$$\theta = \frac{\beta x}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad (4.37)$$

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

Al igualar la ecuación de adsorción de Gibbs con la Isoterma de BET se obtiene:

$$\frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T = \frac{\beta x}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad (4.38)$$

³ NOVELO, A.M.

Acomodando la ecuación (4.38):

$$d\pi = \Gamma_s RT = \frac{\beta dx}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad (4.39)$$

Integrando la ecuación (4.39):

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[\frac{1-x+\beta x}{1-x} \right] \quad (4.40)$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \beta \frac{x}{1-x} \right] \quad (4.41)$$

La ecuación (4.41) es la ecuación de estado Langmuir-BET.

Las condiciones con las que debe cumplir la superficie en saturación se definen en las siguientes ecuaciones:

$$x \rightarrow x_{cmc} \quad (4.26)$$

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_s \quad (4.27)$$

$$\pi \rightarrow \pi_s \quad (4.28)$$

$$\theta \rightarrow 1 \quad (4.29)$$

Tomando en cuenta las condiciones anteriores, β se puede definir como:

$$\beta = \left(\frac{1-x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \quad (4.42)$$

Al sustituir β la ecuación de estado Langmuir-BET (4.41), se obtiene la ecuación de estado no ideal:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \left(\frac{1 - x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \frac{x}{1 - x} \right] \quad (4.43)$$

Para valores pequeños de concentración (10^{-3} a 10^{-7}), la ecuación (4.43) queda:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \frac{1 - x_{cmc}}{x_{cmc}^2} \right] \quad (4.44)$$

Si $x = x_{cmc}$:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \frac{1}{x_{cmc}} \right] \quad (4.45)$$

Se reduce la ecuación (4.45) a:

$$\pi_s = -\Gamma_s RT \ln x_{cmc} \quad (4.46)$$

La ecuación anterior describe el comportamiento experimental periódico de familias homólogas de tensoactivos no iónicos etoxilados respecto a la presión de saturación y a la concentración micelar crítica. A presiones altas, aumenta la actividad superficial y la CMC se alcanza a menor concentración. En la temperatura del punto crítico inferior, debido al aumento de la hidrofobicidad, la presión de saturación es máxima.

4.4.3 Ecuación de Young-Laplace

Ecuación de Helmholtz para un sistema de dos fases:

$$dA = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.47)$$

$$dA = -\sum_{\phi} SdT - \sum_{\phi} PdV + \sigma dA + \sum_{\phi} \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.48)$$

$$dA = -P^{\alpha} dV^{\alpha} - P^{\beta} dV^{\beta} + \sigma dA = 0 \quad (4.49)$$

Para un sistema cerrado isotérmico existen dos casos:

1. $da = 0$

$$-P^{\alpha} dV^{\alpha} - P^{\beta} dV^{\beta} = 0 \quad (4.50)$$

$$dV^{\alpha} = dV^{\beta} = dV \quad (4.51)$$

$$(P^{\alpha} - P^{\beta}) dV = 0 \quad (4.52)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} \quad (4.53)$$

2. $da \neq 0$

$$-P^{\alpha} dV^{\alpha} - P^{\beta} dV^{\beta} + \sigma dA = 0 \quad (4.54)$$

$$(P^{\alpha} - P^{\beta}) dV = \sigma A \quad (4.55)$$

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{da}{dV} \right) \quad (4.56)$$

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

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \quad (4.57)$$

$$A = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad (4.58)$$

Al derivar las ecuaciones anteriores se tiene:

$$dV = 4\pi \cdot r^2 dr \quad (4.59)$$

$$da = 8\pi \cdot r dr \quad (4.60)$$

Sustituyendo dV y da en la ecuación (4.56):

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{8\pi dr}{4\pi r^2} \right) \quad (4.61)$$

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (4.62)$$

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

La ecuación (4.62) corresponde a la ecuación de Young – Laplace para superficies esféricas.⁴ Esta ecuación establece la relación entre la curvatura, la tensión superficial y la diferencia de presiones en fases fluidas, resultado de la competencia entre los trabajos volumétrico y superficial. La forma de una superficie depende de la diferencia de presiones entre las fases que la conforman. Explica además el comportamiento de una emulsión respecto a la diferencia entre los tamaños de las partículas que la constituyen. Si el tamaño de las gotas de un sistema disperso es homogéneo, no hay efectos de curvatura y el sistema es estable. Cuando el tamaño de las gotas es heterogéneo se presentan efectos mecánicos provocando la inestabilidad. La diferencia de presiones se incrementa conforme el radio disminuye. En una emulsión la estabilidad está directamente relacionada con el radio de las partículas de la fase dispersa. Para las superficies no esféricas, se consideran los radios de curvatura R_1 y R_2

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4.63)$$

⁴ VIADES-TREJO, J; GRACIA-FADRIQUE, J.

4.4.4 APLICACIONES DE LAS ECUACIONES DE ESTADO.

CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE EMULSIFICANTE

Un emulsificante estabiliza las gotas de monómero en la polimerización en emulsión, actúa como reserva de monómero, lo solubiliza dentro de la micela y estabiliza las partículas de látex que continúan creciendo durante la polimerización. Además actúa como sitio de nucleación de partículas y como agente de transferencia de cadena. Una deficiencia en la cantidad de emulsificante trae consigo la inestabilidad de la emulsión por la falta de cobertura superficial y un exceso en la cantidad de emulsificante provoca una disminución de la adhesión de la película y plastificación, en detrimento de las capacidades mecánicas. En este apartado se indica como obtener el valor óptimo de la concentración de emulsificante, a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs, en un proceso de polimerización en emulsión con la finalidad de cubrir satisfactoriamente la superficie de la partícula.

Para el cálculo de la concentración máxima de superficie son necesarios los datos de tamaño de partícula promedio del polímero, la tensión superficial de la emulsión, el volumen total de monómero agregado en el proceso, la constante universal de los gases ($R = 8.314 \times 10^{-7}$ ergios /mol°C) y el peso molecular del emulsificante. El cálculo se lleva a cabo con las siguientes ecuaciones:

1. **Área de una partícula:** Se calcula el área de una partícula a partir de la fórmula del área de una esfera. $area = 4\pi \cdot r^2$
2. **Volumen de la partícula** Se calcula el volumen de una partícula a partir de la fórmula del volumen de una esfera. $v = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$
3. **Pendiente:** Se obtiene la pendiente de la gráfica π vs $\ln x$ a partir de la regresión lineal de los datos obtenidos experimentalmente. La pendiente se calcula a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs. $\left(\frac{d\pi}{d\ln x}\right)_{máxima} = \Gamma_s RT$ donde Γ_s está en moles/cm²

4. Número de partículas: Es el cociente de dividir el volumen total de monómero por el volumen de la partícula.

5. Área Total: Se calcula al multiplicar el área de la partícula por el número total de partículas

7. Concentración máxima de superficie Γ_{\max} : Se calcula la concentración máxima de superficie empleando la ecuación que se obtiene a partir de la ecuación de adsorción de

Gibbs
$$\Gamma_{\max} = \frac{m}{R \cdot T}$$

8. Número total de moles: $N = \Gamma_{\max} \cdot \text{Area total}$

9. Masa: Se calcula la masa de emulsificante

10. Cálculo de la concentración óptima de emulsificante

4.5 SOLUBILIDAD. TEORÍA DE LA DISOLUCIÓN REGULAR

4.5.1 Teoría de Van Laar⁵

Van Laar consideró una mezcla de dos líquidos: x_1 moles de líquido 1 y x_2 moles de líquido 2. Supuso que los dos líquidos se mezclan a temperatura y presión constantes, de manera que: 1. No hay cambio de volumen, es decir $v^E=0$; 2. La entropía de mezcla viene dada por la correspondiente a una disolución ideal, es decir, $s^E=0$, donde el superíndice E significa de exceso. A presión constante:

$$g^E = u^E + Pv^E - Ts^E \quad (4.64)$$

Simplificando se deduce que:

$$g^E = u^E \quad (4.65)$$

Van Laar construyó un ciclo termodinámico isoterma en tres etapas para calcular el cambio de energía de la mezcla. Primero se vaporizan los líquidos puros a una presión baja, luego se mezclan a esta baja presión y, por último, se comprimen hasta la presión original. Se calcula el cambio de energía en cada etapa, y como la energía es una función de estado, independiente del camino recorrido, el cambio de energía de mezcla, Δu , viene dado por la suma de los tres cambios de energía, es decir:

$$\Delta u = u^E = \Delta u_I + \Delta u_{II} + \Delta u_{III} \quad (4.66)$$

Etapla I. Los dos líquidos puros se vaporizan isotérmicamente hasta el estado de gas ideal. El cambio de energía de este proceso se calcula mediante la relación termodinámica:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \quad (4.67)$$

⁵ Prausnitz, J.M.

Van Laar supuso que las propiedades volumétricas de los fluidos puros vienen dadas por la ecuación de Van der Waals. En este caso

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} \quad (4.68)$$

Donde a es la constante de la ecuación de Van der Waals.

Según la teoría de Van der Waals, el volumen molar de un líquido lejos de su temperatura crítica puede ser sustituido por la constante b. Por tanto:

$$\Delta u_1 = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2} \quad (4.69)$$

Etapa II. La mezcla isoterma de los gases a presión muy baja (gas ideal) se produce un cambio de energía.

Etapa III. La mezcla de gases ideales se comprime isotérmicamente y se condensa hasta la presión original. Se expresan las constantes a y b de la mezcla en función de las constantes de los componentes puros. Van Laar utilizó las expresiones:

$$a_{\text{mez}} = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} \quad (4.70)$$

$$b_{\text{mez}} = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (4.71)$$

Las ecuaciones (4.100) y (4.102) se sustituyen en la ecuación (4.97):

$$g^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (4.72)$$

Las expresiones de los coeficientes de actividad se obtienen por diferenciación:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A' x_1}{B' x_2}\right)^2} \quad (4.73)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right)^2} \quad (4.74)$$

$$A' = \frac{b_1}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (4.75)$$

$$B' = \frac{b_2}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (4.76)$$

Las ecuaciones (4.73) y (4.74) son las ecuaciones de Van Laar que relacionan los coeficientes de actividad con la temperatura, la composición y las propiedades de los componentes puros es decir a_1 , b_1 y a_2 , b_2 .

4.5.2 TEORÍA DE SCATCHARD-HILDEBRAND⁵

Scatchard y Hildebrand propusieron mejorar la teoría de Van Laar al liberarla de las limitaciones de la ecuación de estado de Van der Waals. Esto lo hicieron definiendo un parámetro c :

$$c \equiv \frac{\Delta_{\text{vap}} u}{v^L} \quad (4.77)$$

Donde $\Delta_{\text{vap}} u$ es la energía de vaporización, es decir el cambio de energía de la vaporización isoterma de un líquido saturado hasta el estado del gas ideal (volumen infinito). El parámetro c es la densidad de energía de cohesión.

⁵ Prausnitz, J.M.

Scatchard y Hildebrand generalizaron la ecuación (4.98) a una mezcla líquida binaria, escribiendo para un mol de mezcla:

$$-\left(u_{\text{líquido}} - u_{\text{gas ideal}}\right)_{\text{mez}} = \frac{c_{11}v_1^2x_1^2 + 2c_{12}v_1v_2x_1x_2 + c_{22}v_2^2x_2^2}{x_1v_1 + x_2v_2} \quad (4.78)$$

La ecuación anterior supone que la energía de una mezcla binaria (relativa al gas ideal, a la misma temperatura y composición) se puede expresar como una fracción cuadrática de la fracción en volumen. La constante c_{11} se refiere a la interacción entre moléculas de la especie 1, c_{22} se refiere a la interacción entre moléculas de la especie 2 y c_{12} se refiere a interacción entre distintas moléculas. Se introducen los símbolos ϕ_1 y ϕ_2 que representan las fracciones en volumen de los componentes 1 y 2:

$$\phi_1 \equiv \frac{x_1v_1}{x_1v_1 + x_2v_2} \quad (4.79)$$

$$\phi_2 \equiv \frac{x_2v_2}{x_1v_1 + x_2v_2} \quad (4.80)$$

La ecuación (4.78) se escribe:

$$-\left(u_{\text{líquido}} - u_{\text{gas ideal}}\right)_{\text{mez}} = (x_1v_1 + x_2v_2) \left[c_{11}\phi_1^2 + 2c_{12}\phi_1\phi_2 + c_{22}\phi_2^2 \right] \quad (4.81)$$

La energía en exceso o cambio de energía molar debida a la mezcla se define:

$$\Delta_{\text{mix}} u = u^E \equiv u_{\text{mez}} - x_1u_1 - x_2u_2 \quad (4.82)$$

La ecuación (4.77) y la ecuación (4.81) se sustituyen en la ecuación (4.91) y se utiliza la relación para gases ideales:

$$\Delta_{\text{mix}} u = u_{\text{ideal}}^E = 0 \quad (4.83)$$

Se obtiene:

$$u^E = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \phi_1 \phi_2 (x_1 v_1 + x_2 v_2) \quad (4.84)$$

Scatchard y Hildebrand supusieron que para las moléculas cuyas fuerzas de atracción se deben fundamentalmente a fuerzas de dispersión, hay una relación simple entre c_{11} , c_{22} y c_{12} como sugiere la propuesta de London:

$$c_{12} = (c_{11} c_{22})^{1/2} \quad (4.85)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación (4.105) se obtiene

$$u^E = (x_1 v_1 + x_2 v_2) \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.86)$$

Donde

$$\delta_1 \equiv c_{11}^{1/2} = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} u}{v} \right)_1^{1/2} \quad (4.87)$$

$$\delta_2 \equiv c_{22}^{1/2} = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} u}{v} \right)_2^{1/2} \quad (4.88)$$

A la raíz positiva de c se le asigna el símbolo δ y se le denomina parámetro de solubilidad. Para completar su teoría de disoluciones, Scatchard y Hildebrand hicieron una hipótesis adicional, es decir que a temperatura y presión constantes la entropía en exceso es cero. Esta suposición es consistente con la definición de Hildebrand de disoluciones regulares porque en el tratamiento que acabamos de ver ya se había supuesto que no hay volumen en exceso. Tras eliminar la entropía de exceso y el volumen de exceso, a presión constante, se tiene:

$$g^E = u^E \quad (4.89)$$

Los coeficientes de actividad se obtienen a partir de la ecuación:

$$g_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (4.90)$$

A partir de la ecuación anterior queda:

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.91)$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.92)$$

Las ecuaciones (4.91) y (4.92) son las ecuaciones de las disoluciones regulares. Estas ecuaciones predicen siempre que $\gamma_i \geq 1$, es decir que una disolución regular sólo puede exhibir desviaciones positivas de la ley de Raoult.

El modelo de la solución regular respalda la teoría de los témpanos (iceberg)⁶ de Frank y Evans, para el caso de los tensoactivos no iónicos a bajas temperaturas. Esta teoría dice que por la presencia de un soluto apolar se produce un incremento en el orden del agua que rodea al soluto, esta región de incremento de orden se llama "ICEBERG". Para explicarlo se toma de ejemplo la ecuación (4.92) específicamente la diferencia de los parámetros de solubilidad $(\delta_1 - \delta_2)$, esta diferencia si es igual a cero representa la solubilidad. Cuando uno de los parámetros de solubilidad corresponde al del agua y el otro parámetro al del tensoactivo no iónico, si el valor del parámetro de solubilidad del tensoactivo no iónico es mucho mayor que el del agua, la solubilidad de ambos se explica porque el tensoactivo no iónico está rodeado de millones de moléculas de agua, por lo tanto el valor del parámetro de solubilidad del tensoactivo no iónico representa el valor para el tensoactivo no iónico más todas las moléculas de agua. Lo anterior da como resultado que la diferencia entre ambos sea cercana a cero, lo que representa la solubilidad de ambos componentes.

⁶ Frank, H. S.; Evans, M. W.

4.6 MÉTODOS PARA DETERMINAR LA TENSIÓN SUPERFICIAL

4.6.1 Método del anillo

El método empleado fue el anillo de Du noüy, consiste en utilizar un anillo de platino que se coloca sobre la superficie del líquido. Se mide la fuerza que se requiere para separar el anillo de la superficie del líquido, el anillo está suspendido del brazo de una balanza, o utilizando un sistema de hilo de torsión.

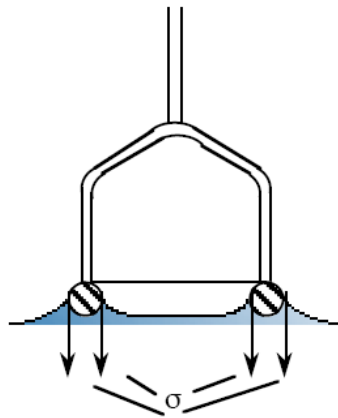


Figura 4.2. Método del anillo

La fuerza para despegarlo está relacionada con la tensión superficial o interfacial por la expresión:

$$\sigma = \frac{m \cdot g}{2 \cdot L} \quad (4.93)$$

Donde σ es la tensión superficial en dinas/cm, g es la aceleración de la gravedad, L es el diámetro del anillo y m es la masa en gramos.

4.6.2 Método por pesada y por volumen de gota

Consiste en conocer el peso o el volumen de las gotas de un líquido que se desprenden lentamente de la punta de un tubo estrecho o capilar colocado verticalmente. El peso de la gota así como su volumen se relacionan con la fuerza debida a la tensión superficial. El momento de desprendimiento de las gotas ocurre cuando su peso supera a la tensión superficial que se ejerce a lo largo del perímetro del capilar. El capilar es sostenido por un soporte de forma que se encuentre completamente vertical, conteniendo el líquido, el cual deberá caer en un recipiente. Se dejan caer lentamente las gotas formadas en la punta del capilar de tal forma que tengan una velocidad de flujo con la cual sea posible ver la formación de cada gota. Antes de contar el número de gotas, se deberá pesar el recipiente, luego pesar todas las gotas y posteriormente calcular el peso promedio de una gota.

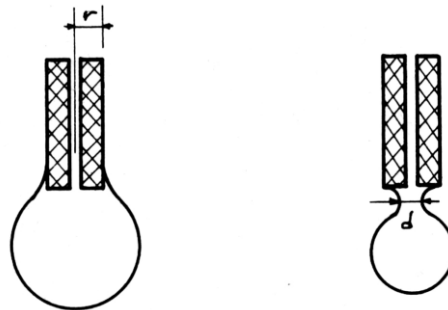


Figura 4.3. Formación de la gota en la boquilla del capilar

La expresión para conocer el peso de una gota es conocida como la ley de Tate.⁷

$$W = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma \quad (4.94)$$

donde, W es el peso de la gota, r es el radio del capilar y σ es la tensión superficial.

⁷ ADAMSON, A.W.

La boquilla del capilar retiene cerca del 40% de la gota, a partir de esta consideración se expresa la ecuación (4.94) como:

$$W' = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma \cdot f \quad (4.95)$$

Donde W' es el peso de la gota considerando que el 40% de la misma se quedó en la boquilla, r es el radio del capilar, σ es la tensión superficial y f es un factor de corrección. A partir de la ecuación (4.95) Harkins y Brown⁸ concluyeron que el factor de corrección f se expresa como:

$$f = \frac{r}{V^{\frac{1}{3}}} \quad (4.96)$$

Donde: f es el factor de corrección, r es el radio del capilar y V es el volumen de la gota. El valor correcto para la tensión superficial en función del factor de corrección es:

$$\sigma = \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot f} \quad (4.97)$$

Donde: m es la masa de la gota; g es la aceleración de la gravedad; r es el radio del capilar; f es un factor de corrección que introduce Harkins, el cual depende del radio del capilar.

⁸ HARKINS, W.D; BROWN, F.E.

CAPÍTULO IV TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

r/V ^{1/3}	f	a	b	c
0.3	0.7256	0.418	-0.707	0.899
0.35	0.7011			
0.4	0.6828			
0.45	0.6669			
0.5	0.6515			
0.55	0.6362			
0.6	0.625			
0.65	0.6171			
0.7	0.6093			
0.75	0.6032			
0.8	0.6			
0.85	0.5992			
0.9	0.5998			
0.95	0.6034			
1	0.6098			
1.05	0.6179			
1.1	0.628			
1.15	0.6407			
1.2	0.6535			
1.225	0.656	0	-0.336	1.073
1.25	0.652			
1.3	0.64			
1.35	0.623			
1.4	0.603			
1.45	0.583			
1.5	0.567			
1.55	0.551			
1.6	0.535			

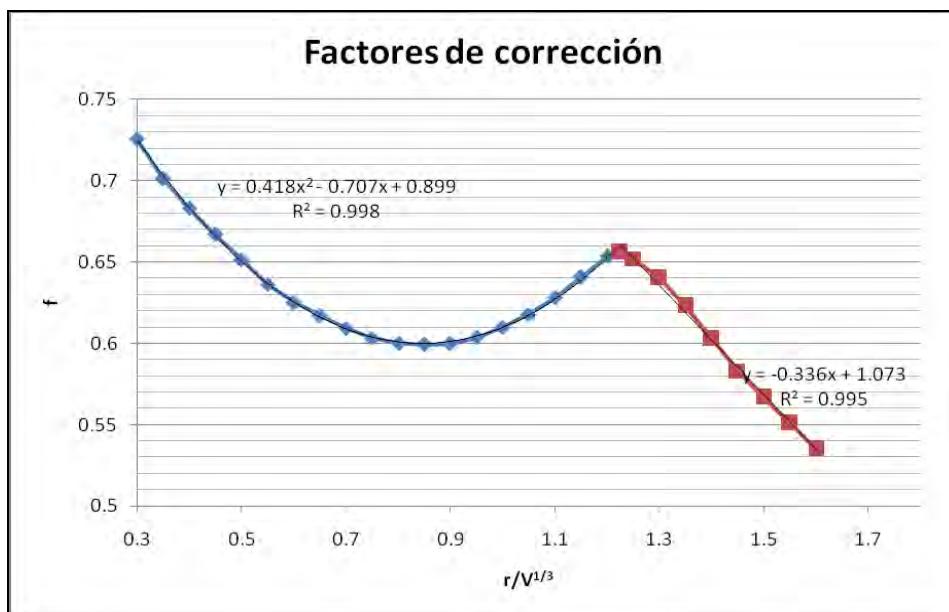


Figura 4.4. Gráfico y factores de corrección de Harkins

4.7 TENSION INTERFACIAL

La tensión interfacial se refiere a la energía libre existente en la zona de contacto de dos líquidos inmiscibles, esta energía es consecuencia de las tensiones superficiales de los dos líquidos y evita que se emulsionen espontáneamente. Es una medida de la inmiscibilidad del aceite: Cuando dos líquidos inmiscibles están en contacto, las moléculas en el interior del líquido se atraen unas a otras en todas direcciones, sin embargo, en la zona de contacto de los líquidos las moléculas de cada líquido están en contacto con las del otro y experimentan fuerzas distintas, unas debidas a las moléculas de su fase y otras debidas a las moléculas de la otra fase. Al formarse la emulsión, el área de contacto entre los líquidos se incrementa notablemente, incrementándose la energía interfacial. En consecuencia, la tensión interfacial tenderá a unir las gotas y reducir el área de contacto. Cuánto más alta sea la tensión interfacial del aceite, más difícil será romper la interfase y formar la emulsión, y, una vez conseguido, lograr que la emulsión sea estable será igualmente difícil. Al ser la tensión interfacial consecuencia directa de la tensión superficial, la tensión interfacial se ve afectada por los mismos factores que la tensión superficial. La tensión interfacial puede reducirse con el uso de aditivos emulsificantes. Estas sustancias se acumulan en la zona de contacto de las dos fases de la emulsión, reduciendo la tensión interfacial.



Figura 4.5. Inmiscibilidad entre dos líquidos. Aceite en agua

4.7.1 MÉTODO PARA DETERMINAR LA TENSIÓN INTERFACIAL

Método por pesada y por volumen de gota

Es un método muy conveniente para la medición de la tensión superficial en una interfase líquido-aire o la tensión interfacial líquido-líquido. Como ya se explicó en este capítulo (ver apartado 4.6.2), este método consiste en conocer el peso o medir el volumen de las gotas de un líquido que se desprenden lentamente de la punta de un tubo estrecho o capilar colocado verticalmente.

Para la determinación de la tensión interfacial por el método de pesada de gota se usa la siguiente ecuación:

$$\sigma_{12} = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot f} \quad (4.98)$$

Donde: σ_{12} es la tensión interfacial; g es la aceleración de la gravedad; r es el radio del capilar; f es el factor de corrección de Harkins⁸, el cual depende del radio del capilar.

Para la determinación de la tensión interfacial por el método de volumen de gota se usa la siguiente ecuación:

$$\sigma_{12} = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot V \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot f} \quad (4.99)$$

Donde: V es el volumen de la gota

⁸ HARKINS, W.D; BROWN, F.E.

4.7.2 Tensión Interfacial en el proceso de polimerización en emulsión

Se puede establecer como primera aproximación que un trabajo mecánico fijo en un reactor o en un tanque agitado con valores fijos de tensión interfacial va a producir una distribución única en tamaño de partícula. Si se aumenta el número de revoluciones por minuto o se cambia la geometría del sistema, entonces los factores de rompimiento van a cambiar y por lo tanto con ellos la distribución del tamaño de partícula. Para procesos de polimerización en emulsión el tamaño de partícula es una de las variables relevantes y fundamentales del proceso, ya que en la población destinada a procesos de polimerización en emulsión se dan por un lado micelas que aceptan gotas de monómero y que hinchan la micela pero por otro lado partículas que se rompen y dispersan en el medio ambiente y que constituyen reservas de monómero. De esta forma estados de tensión interfacial cada vez más bajos presumiblemente impactarían en la determinación de tamaños de partícula más pequeñas y mientras estas partículas sean de menor tamaño y su distribución sea uniforme o tienda a una distribución uniforme, entonces la estabilidad del látex se esperaría con mayor calidad. Si la tensión interfacial entre dos líquidos se modifica por la presencia de un tensoactivo, suponemos entonces que la tensión interfacial va a disminuir, en este sentido el emulsificante o emulsificantes empleados en la polimerización en emulsión, tienen varias funciones, entre las cuales se encuentra la formación de micelas, pero otra función importante es la disminución de la tensión interfacial entre el monómero y el agua. En sistemas donde se emplean tensoactivos etoxilados el aumento en temperatura reditúa a su vez en un aumento en la presión superficial o en una disminución de la tensión interfacial y de ahí la importancia para lograr tamaños de partícula menores, por lo tanto los tensoactivos etoxilados tienen una función importante en la determinación de la tensión interfacial entre el sistema agua-monómero en especial cuando son trabajados a temperaturas superiores a la temperatura ambiente y en especial cuando estas temperaturas son cercanas a los puntos críticos de solubilidad inferior.

4.7.3 Estimación de la tensión interfacial a partir de la tensión superficial

Estimación de Good y Girifalco⁹

Este trabajo es el primero en donde se emplea la tensión superficial de cada uno de los componentes más un término cruzado como una media geométrica para la identificación o la estimación de la tensión interfacial. Para algunas familias esta aproximación resulta satisfactoria, sin embargo este procedimiento no es general debido a que toma en cuenta tensiones superficiales de cada uno de los componentes puros, ya que cuando se mide tensión interfacial en equilibrio es requisito fundamental que las fases estén mutuamente saturadas, al encontrarse mutuamente saturadas, la tensión interfacial del componente puro varía. Por ejemplo: un monómero con cierta solubilidad en agua en el momento de saturarse mutuamente en una condición de dos fases, parte del monómero se disuelve en la fase acuosa y parte del agua se disuelve en la fase monómero, la disolución del monómero en la fase acuosa provoca que la tensión superficial del agua disminuya y la participación del agua en la fase del monómero también provoca variaciones, pero estas variaciones no son tan fuertes como las que causan materiales en la región acuosa.

Girifalco y Wood⁹ propusieron la siguiente ecuación para la estimación de la tensión interfacial a partir de la tensión superficial

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\phi(\sigma_1 \cdot \sigma_2)^{1/2} \quad (4.100)$$

Donde: σ_{12} es la tensión interfacial, σ_1 es la tensión superficial del componente a, σ_b es la tensión superficial del componente b y ϕ es una constante

⁹ GIRIFALCO, L. A.; GOOD, R. J.

Estimación de Fowkes¹¹

La propuesta de Fowkes conduce a mejores resultados en cuanto a la determinación de la tensión interfacial. Esta aproximación se basa en tomar como media geométrica las contribuciones por dispersión de las moléculas participantes en un proceso de tensión superficial. Fowkes publica un valor de la tensión superficial del agua debida a las fuerzas de dispersión que es de 21.8 ± 0.7 dinas/cm.

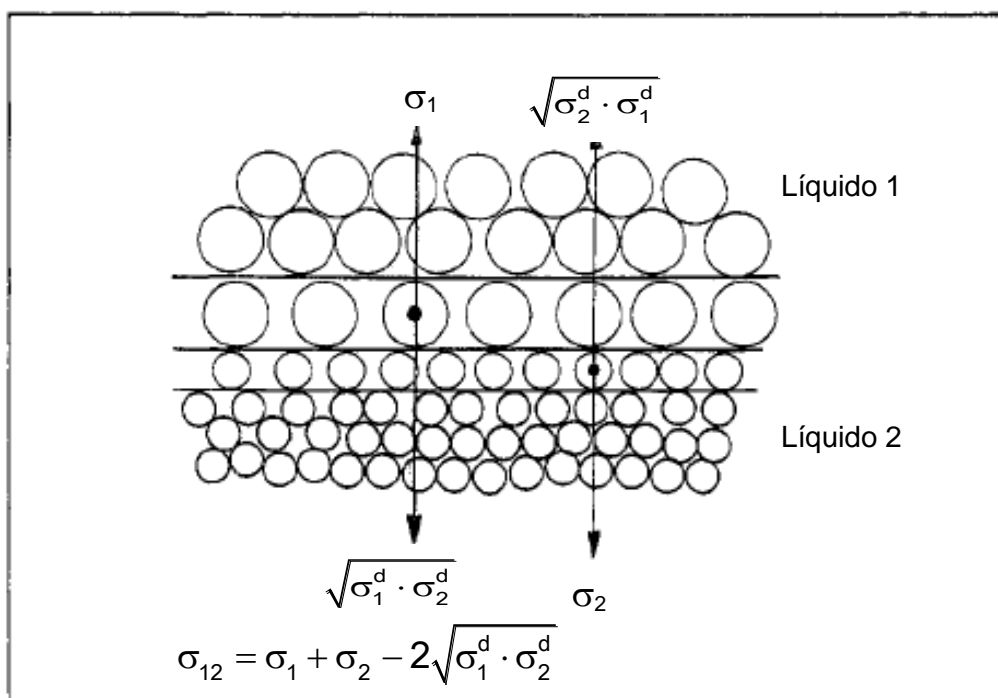


Figura 4.6. Diagrama de las monocapas de cada fase en la interfase líquido líquido

La figura 4.6 es un diagrama simplificado de la interfase líquido-líquido que muestra las monocapas interfaciales de cada una de las fases, adyacentes a la interfase. Ambas monocapas tienen tensión y la tensión interfacial medida es la suma de las dos tensiones.¹⁰

¹⁰. FOWKES, F.M

En la monocapa interfacial de la fase 1, la atracción hacia la fase del seno del líquido, produce una tensión igual a la tensión superficial σ_1 pero este efecto es opuesto a la atracción del otro líquido. Fowkes propuso que el término de tensión superficial que es resultado de la atracción molecular de los dos líquidos diferentes, es la media geométrica de las contribuciones de tensión de ambos líquidos que son producto de fuerzas de dispersión.

Si los líquidos 1 y 2 interactúan mediante fuerzas de dispersión y estas fuerzas tienen contribuciones en la tensión superficial σ_1^d y σ_2^d entonces el término de tensión debido a la atracción de la fase 2 en la monocapa interfacial de la fase 1 será $\sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d}$. La suma de tensiones en la monocapa interfacial de la fase 1 es $\sigma_1 - \sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d}$ y para la monocapa interfacial de la fase 2 es $\sigma_2 - \sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d}$. Por lo tanto, la suma de tensiones en la interfase es:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d} \quad (4.101)$$

4.8 REFERENCIAS

- ✓ (1) LEVINE, I. "Fisicoquímica", 1, 4ª edición. Mc Graw Hill, 348, 1996.
- ✓ (2) GRACIA-FADRIQUE, J. "Langmuir-BET Surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces". Langmuir, 15, 3279 (1999).
- ✓ (3) NOVELO, A. M.; GRACIA-FADRIQUE, J. "Concentración Micelar Crítica mediante la Ecuación de Adsorción de Gibbs". Educación Química. UNAM (2005).
- ✓ (4) VIADES-TREJO, J; GRACIA-FADRIQUE, J. "Curvatura y Termodinámica" Educación Química, 18, 122-126 (2007).
- ✓ (5) PRAUSNITZ, J. M. "Termodinámica Molecular de los equilibrios de fases" Prentice Hall. 3ª edición. 2000.
- ✓ (6) Frank, H. S; Evans, M. W. "Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes". J. Chem. Phys. 13, 507. 1945.
- ✓ (7) ADAMSON, A. W. "Physical Chemistry of Surfaces" Wiley-Interscience Publication. Sixth edition 1997
- ✓ (8) HARKINS, W.; BROWN, F.E. "The Determination Of Surface Tension (Free Surface Energy), And The Weight Of Falling Drops: The Surface Tension Of Water And Benzene By The Capillary Height Method. Journal of the American of Chemical Society 41(4), 499-524 (1919).
- ✓ (9) GIRIFALCO, L.A; GOOD, R.J. "A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension". Journal of Physical Chemistry, 61, 004 (1957).

CAPÍTULO IV TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

- ✓ (10) FOWKES, F. M. "Additivity of Intermolecular Forces at Interfaces.I. Determination of the Contribution to Surface and Interfacial Tensions of Dispersion Forces in Various Liquids". Journal of Physical Chemistry, 67 (12), 2538-2541 (1963)
- ✓ BRUNAUER, S; EMETTAND,P.H.; TELLER,E.T.; Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938). (Referencia general importante para el lector).
- ✓ HINOJOSA, H.; LEMUS, M. G.; GRACIA-FADRIQUE, J. "Isoterma de Langmuir". Contenido Termodinámico. XX Congreso Nacional de Termodinámica. XVII, 1, 417-421 (2004). (Referencia general importante para el lector).
- ✓ VILLEGAS PAÑEDA, C. X. "Influencia del Iniciador en el Emulsificante durante la Polimerización en Emulsión Sistema Agua NF10-NFS- Persulfato de Amonio-Acrilato de Butilo" Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2007 (Referencia general importante para el lector).

CAPÍTULO V

DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 COMPONENTES USADOS EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

En la tabla 5.1 se enlistan los componentes usados en el proceso de polimerización en emulsión. El monómero constituye la fase dispersa, la mezcla de tensoactivos (emulsificantes) e iniciador en el agua constituye la fase continua. Por último, se usa la hidroquinona para inhibir la producción de radicales libres para las muestras de emulsión que servirán para el cálculo de porcentaje de sólidos y de conversión.

Tabla 5.1. Componentes del proceso de polimerización en emulsión

Función en la polimerización	Reactivo	Estructura Química
Monómero (fase dispersa)	Acrilato de butilo	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Disolvente (fase continua)	Agua	H_2O
Tensoactivos (emulsificantes)	Nonil fenol etoxilado de 10 moles NF10	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\left(\text{OCH}_2-\text{CH}_2\right)_{10}-\text{OH}$
	Nonil fenol etoxilado sulfatado de sodio NFS	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\left(\text{OCH}_2-\text{CH}_2\right)_{10}-\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
Iniciador	Persulfato de amonio	$\text{H}_4\text{N}-\text{O}-\text{S}\left(\text{O}\right)_2-\text{O}-\text{O}-\text{S}\left(\text{O}\right)_2-\text{O}-\text{NH}_4$
Inhibidor	Hidroquinona	$\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$

5.1.1 Monómero

Acrilato de butilo

Se trata de un líquido incoloro, con olor característico, tóxico y corrosivo. Se usa en la manufactura de homopolímeros y de copolímeros. Su fórmula es $C_7H_{12}O_2$ y su masa molar es 128.2 g/mol. Su punto de ebullición está entre 145 y 149°C, su punto de fusión es de -64°C, su densidad a 20°C es 0.8986g/cm³, su índice de refracción es 1.415 a 20°C, su temperatura de autoignición es 267°C, su viscosidad a 20°C es 0.75mPa·s y a 80°C es 0.37mPa·s. Su solubilidad en agua a 25°C es 0.20g/100g. El monómero empleado es de la marca Sigma-Aldrich con un 99.5% de pureza.

5.1.2 Tensoactivos

Nonil Fenol-10 moles etoxilado NF10

Es un tensoactivo no iónico etoxilado, está en estado líquido, es incoloro y es soluble en agua a temperatura ambiente, su punto de fusión se encuentra cercano a 1°C, su viscosidad es de 240 cp a 25°C. El reactivo empleado es de Polaquimia.

Nonil Fenol Etoxilado Sulfatado de Sodio NFS

Es un tensoactivo aniónico, es líquido a temperatura ambiente, de tipo sulfonado, soluble en agua y alcohol, no flamable. El reactivo empleado es de CANAMEX, con un contenido activo de 28% a 32%.

5.1.3 Iniciador

Persulfato de amonio

Es una sal formada por cristales blancos incoloros. Es un fuerte agente oxidante. Su fórmula condensada es $\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$, su masa molar es 228.20 g/mol es soluble en agua a 20°C. Su temperatura de fusión es de 120°C. El persulfato de amonio usado es un reactivo analítico de la marca Mallinckrodt con una pureza de 99.42%.

5.1.4 Inhibidor

Hidroquinona

En estado sólido es de aspecto cristalino y de color blanco. Su solución se vuelve de color café al presentar oxidación. Es soluble en alcohol, éter y benceno. Su fórmula condensada es $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, su temperatura de ebullición se encuentra entre 285 a 287°C y su temperatura de fusión está entre 170 y 171°C. El reactivo usado es de Poliaquimia con un 99% de pureza.

5.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este apartado se describen las técnicas experimentales para la determinación de la tensión superficial y de la tensión interfacial y las condiciones de reacción del proceso de polimerización en emulsión para el sistema agua-nonil fenol de 10 moles-nonil fenol sulfatado de sodio-persulfato de amonio-acrilato de butilo, así como los métodos para la caracterización del polímero obtenido, el poli(acrilato de butilo).

5.2.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL EQUIPO PARA MEDIR TENSIÓN INTERFACIAL

Las mediciones de tensión interfacial tienen un mayor grado de dificultad y una reproducibilidad menor comparadas con las mediciones de tensión superficial, debido a que estas determinaciones tienen que hacerse en estados de equilibrio, lo que significa que cada una de las fases se encuentren mutuamente saturadas a las condiciones de operación y si participan los emulsificantes que se distribuyen en cada una de las fases (fase acuosa y fase oleosa), esto incrementa la dificultad en la determinación de la tensión interfacial. Por lo anterior, era necesario el diseño de un equipo que permitiera medir la tensión interfacial por los métodos de pesada y volumen de gota, de forma sencilla y práctica y al mismo tiempo cuidar la formación de la gota y la velocidad de caída de la misma. Otro factor importante a considerar era el manejo del monómero que al tratarse de una sustancia corrosiva, deshace cualquier material a través del cual se haga pasar, para solucionar este problema, se hicieron diversas pruebas usando capilares de vidrio de diferentes diámetros y buretas con capilar, pero los resultados obtenidos de tensión interfacial diferían bastante en relación a los encontrados en la literatura. Por lo tanto, se hicieron pruebas con agujas de metal de diversos diámetros (medidos con un catetómetro), hasta que se encontró una aguja que cumplía con las características necesarias.

Para medir el volumen de la gota y controlar la velocidad de caída de la misma fue seleccionada una bomba de desplazamiento de pistón para formar las gotas de una

de las fases en la otra fase. En la bomba se colocó una jeringa de vidrio de 5 ml de capacidad, unida a un codo de vidrio y en el extremo opuesto se colocó la aguja de metal en cuya boquilla se formaría la gota.



Figura 5.1. Equipo para medir tensión superficial e interfacial por el método de pesada y/o volumen de gota

Validación del equipo para medir tensión interfacial

Para comprobar la precisión de las mediciones de tensión superficial e interfacial hechas con el equipo construido, se hicieron varias pruebas de medición de tensión superficial para el agua y el heptano que fueron comparadas con los valores teóricos de tensión superficial para cada sustancia. En la tabla 5.2 se muestra la comparación de esos valores.

Tabla 5.2. Valores de tensión superficial para agua y heptano

Tensión superficial (dinas/cm)			
sustancia	teórica	experimental	% error
agua	72.9	72.8	0.16
heptano	20.1	20.2	0.63

5.2.2 MEDICIÓN DE TENSIONES SUPERFICIALES E INTERFACIALES POR EL MÉTODOS DE MASA Y VOLUMEN DE GOTA Y POR EL MÉTODO DE FLOTACIÓN

a) Método de gota por masa y volumen

Este método permite medir la tensión superficial en la interface líquido-aire y la tensión interfacial en la interface líquido-líquido.

Se construyó el equipo (ver figura 5.1) que consiste de una jeringa de vidrio de 5ml de capacidad, una bomba dosificadora y una aguja de metal de 0.125 cm de diámetro externo (ver figuras 5.2 y 5.3). En la bomba dosificadora, marca Cole Parmer Serie 74900, se colocó la jeringa unida a un codo de vidrio y en el extremo opuesto se colocó la aguja de metal en cuya boquilla se formaría la gota. Se cargó la jeringa con el líquido, se programó en el dosificador la velocidad de caída de las gotas que se formaban en la boquilla de la aguja de metal usada como capilar; de tal forma que las gotas tuvieran una velocidad de flujo que permitiera ver la formación de cada una y hacer el conteo. Se contaron 20 o más gotas dependiendo del líquido a medir para tener mejores resultados. Antes de dejar caer las gotas se pesó el recipiente, luego se pesó con las gotas y posteriormente se calculó el peso promedio de una gota a partir de este dato se calculó la tensión superficial o interfacial empleando datos diferentes para cada una de las tensiones. Nota: Los cálculos para el método por pesada y/o volumen de gota están explicados en el capítulo IV (apartado 4.7.1).



Figura 5.2 Aguja de metal

Diám. externo: 0.125cm
Diám. interno: 0.0867cm



Figura 5.3 Boquilla de la aguja de metal



Figura 5.4. Equipo para medir tensión superficial e interfacial por el método de pesada y volumen de gota

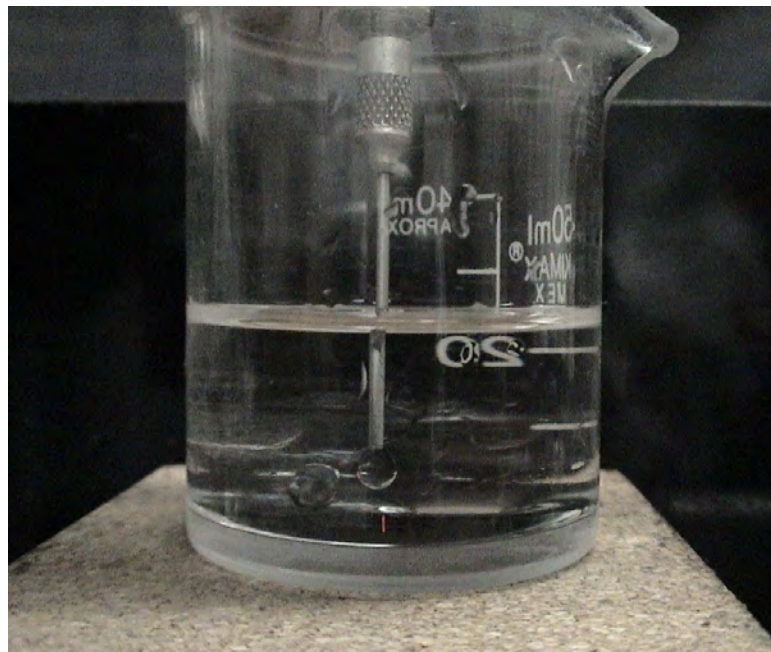


Figura 5.5. Formación de la gota en la boquilla de la aguja de metal
Gotas de monómero en agua

b) Método de flotación por volumen de gota

Debido a que el monómero tiene un valor de densidad menor a la del agua, fue necesario usar un método que permitiera medir la tensión interfacial monómero en agua, lo cual no es posible usando el equipo diseñado anteriormente, así que otra alternativa fue inyectar el monómero en el agua y así conseguir la saturación de ambos líquidos. Se colocó en la bomba dosificadora, la jeringa conectada a un codo de vidrio que está conectado a un tubo de ensayo con un tapón horadado, a través del cual se introduce la aguja de metal de forma que se pueda inyectar uno de los líquidos cargado en la jeringa directamente al tubo que contiene el segundo de los líquidos, a partir de lo cual se logra la saturación de ambos líquidos. La medición de la tensión interfacial se lleva a cabo por medición de volumen de la gota que se puede leer directamente de la pantalla digital de la bomba dosificadora y realizando los cálculos correspondientes (ver figura 5.6).

Nota: Los cálculos para el método de flotación están explicados en el capítulo IV (apartado 4.7.1). Estos cálculos son los mismos usados para el método por volumen de gota.

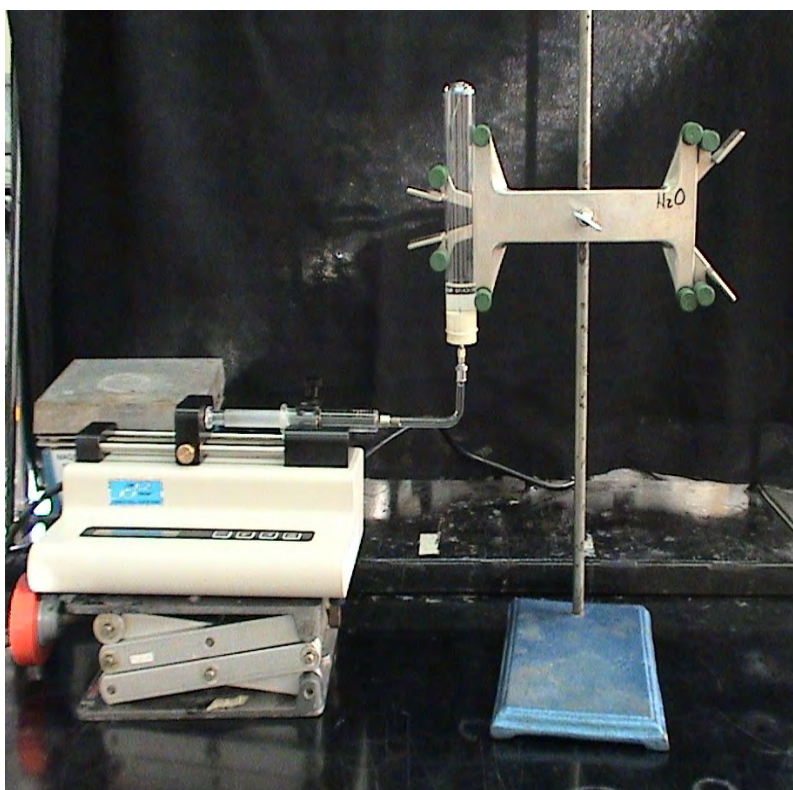


Figura 5.6. Equipo para medir tensión interfacial.
Método por flotación

5.2.3. ESTIMACIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL A PARTIR DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL

Las ecuaciones para estimar la tensión interfacial mediante estimaciones de Good y Girifalco¹ y de Fowkes², se encuentran explicadas en el capítulo IV, apartado 4.7.3. Los resultados de estas estimaciones se encuentran en el capítulo VI de este trabajo.

5.2.4. MEDICIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL POR EL MÉTODO DEL ANILLO

Se midió la tensión superficial del NF10 a diferentes concentraciones (1 a 3% peso/volumen) y también añadiendo a la solución diferentes concentraciones de Nonil Fenol Sulfatado. El método empleado fue el del anillo de Du noüy (ver figura 5.8) con una balanza de alta precisión (ver figura 5.7), que consiste en utilizar un anillo de platino (ver figura 5.9) que se coloca sobre la superficie del líquido. Se mide la fuerza que se requiere para separar el anillo de la superficie del líquido (ver figura 5.10).



Figura 5.7. Balanza para medir tensión superficial



Figura 5.8. Equipo para medir tensión superficial por el método del anillo

¹. GIRIFALCO, L. A.; GOOD, R. J.

². FOWKES, F.M



$R/r = 53.6$
Circunferencia = 5.992 cm

Figura 5.9 Anillo de platino



Figura 5.10. Anillo midiendo tensión superficial de la solución de NF10

5.2.5 CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE EMULSIFICANTE

Las mediciones de tensión superficial para el cálculo de la concentración óptima de emulsificante se hicieron en un trabajo de tesis anterior a este¹. Los cálculos se explican en el capítulo IV apartado 4.4.4 de este trabajo.

5.2.6 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

A partir de la temperatura señalada por los diagramas de equilibrio de fases construidos en un trabajo anterior a este³: 80°C de temperatura, usando las nuevas concentraciones para los emulsificantes obtenidas en este trabajo: 3% en peso de NF10 y 2 ml de NFS y bajo concentraciones sucesivas del monómero, se efectuaron 5 reacciones de polimerización en emulsión (todas bajo las mismas condiciones de operación) en un reactor enchaquetado de 250 ml.

Procedimiento

En las boquillas del reactor enchaquetado de 250 ml se colocaron los dos condensadores, el termómetro y una aguja de metal conectada al sistema de adición del monómero (ver figura 5.11). Se cargó el reactor con 200 ml de solución NF10 3% y 2ml de NFS. El iniciador se adicionó al mismo tiempo que se inició la adición del monómero a un gasto constante de 30ml/h durante dos horas. Se tomaron alícuotas de 3 ml cada 15 minutos para hacer la determinación del porcentaje de sólidos de la reacción y del porcentaje de conversión, después de las dos horas de adición, se mantuvo el reactor en agotamiento durante una hora y posteriormente se llevó a temperatura ambiente, manteniendo la agitación constante.

³ VILLEGAS-PAÑEDA, C. X.

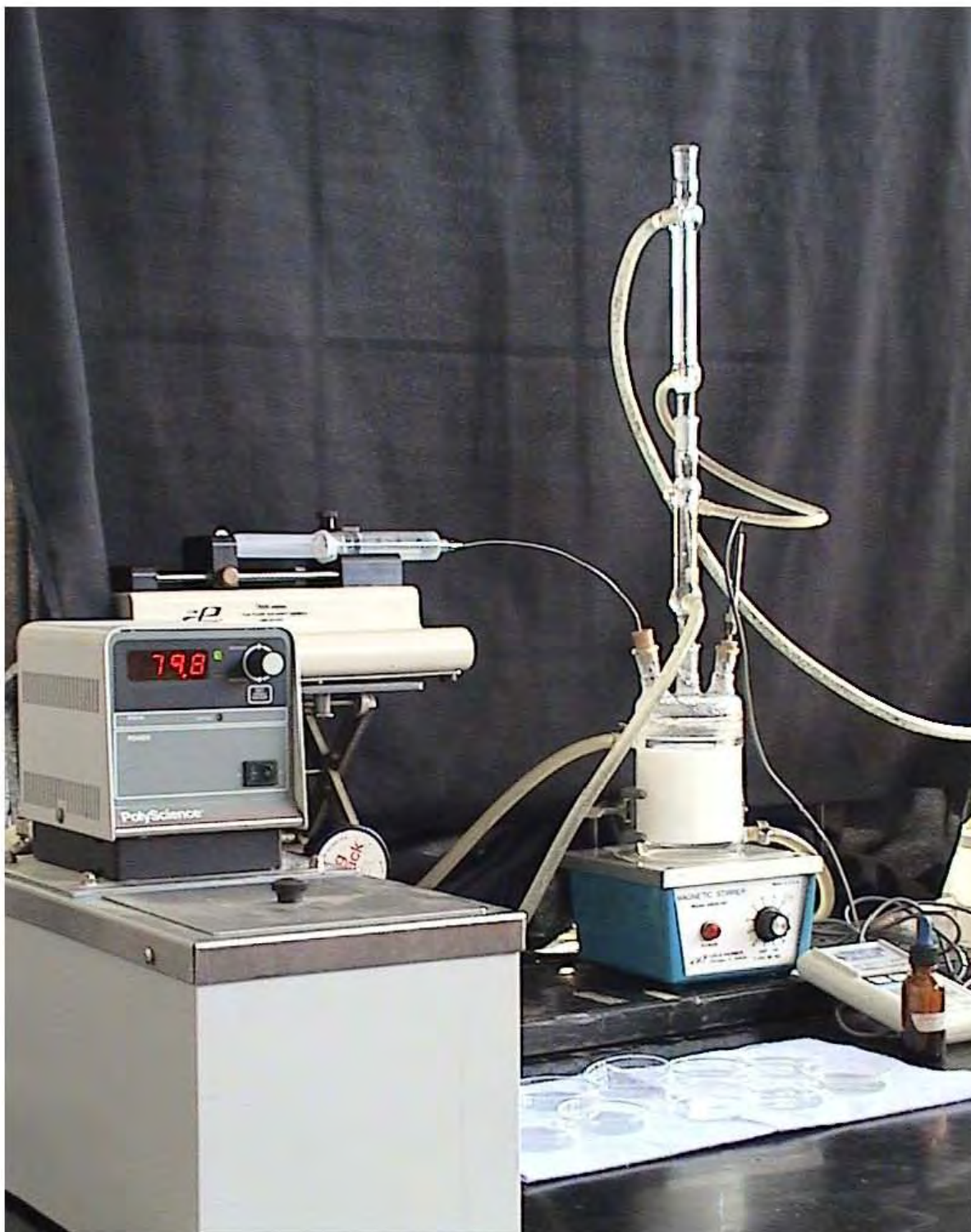


Figura 5.11. Reactor de polimerización en emulsión

5.2.7 CARACTERIZACIÓN DEL LÁTEX

DETERMINACIÓN DE LOS SÓLIDOS TOTALES Y DE LA CONVERSIÓN

Esta determinación se llevó a cabo para cada reacción de polimerización, mediante la toma de muestras cada 15 minutos, durante las 2 horas de adición del monómero y una última muestra al concluir el agotamiento de la reacción (ver figura 5.13). Se tomó cada muestra de reacción trasladándola a una charola de vidrio, previamente pesada, se adicionaron de 2 a 3 gotas de hidroquinona 0.2 M con el fin de inhibir la producción de radicales libres formados en ese instante, las muestras se colocaron en la estufa para secado a una temperatura de $60 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Finalmente se obtuvo el peso final de la muestra, y por gravimetría se calculó el % de sólidos de cada muestra.

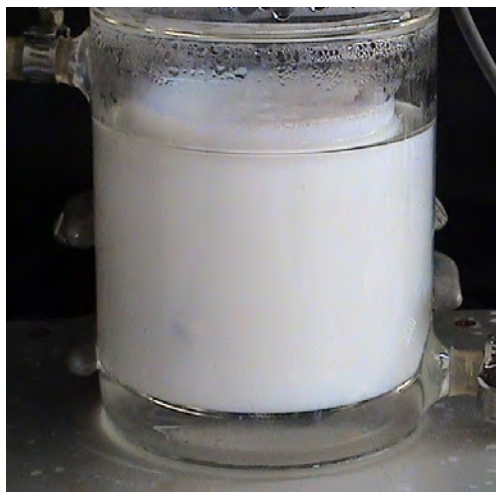


Figura 5.12. Emulsión



Figura 5.13. Muestra para calcular % de sólidos

DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Para esta determinación se usó un dispersor óptico, el Nanosizer ZS de Malvern Instruments (ver figura 5.14). Este equipo a partir de un programa de computadora, da el dato del diámetro promedio de la partícula de polímero. Se deben especificar ciertos parámetros del compuesto en solución, como son el índice de refracción y la densidad. Posteriormente se introduce la celda con una muestra de la emulsión al equipo y se inicia la medición, la cual se efectúa a partir de gráficas de correlación, ya sea por conteo (frecuencias constantes) o por el paso de la luz (movimiento browniano). El tamaño de partícula promedio se obtiene directamente de tablas o gráficas que el programa da como resultados.

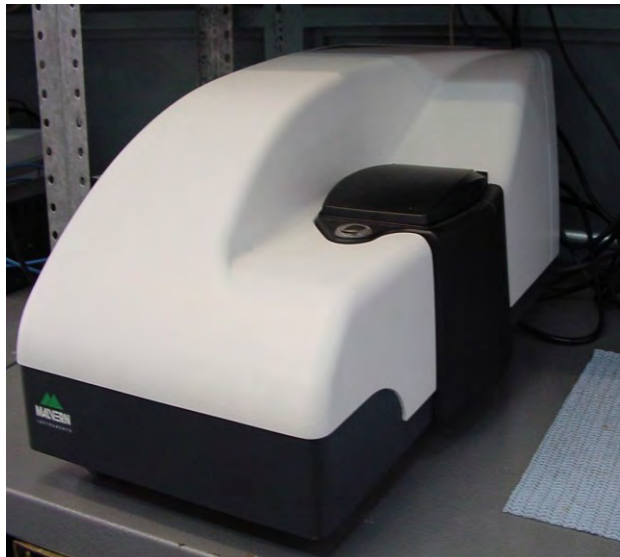


Figura 5.14. Nanosizer ZS

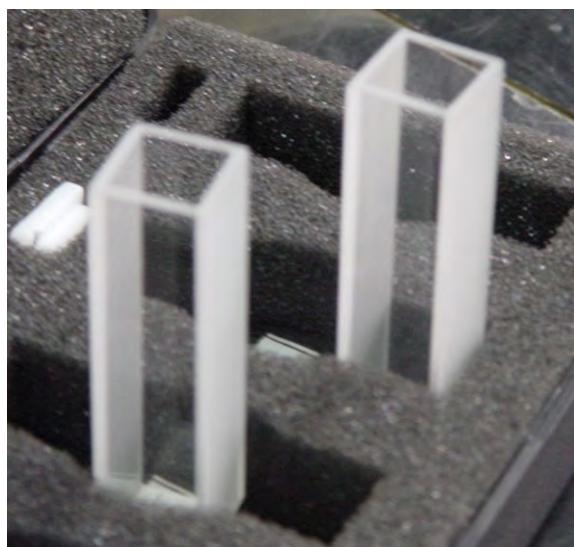


Figura 5.15. Celdas de acrílico

5.3 REFERENCIAS

- ✓ (1) GIRIFALCO, L.A; GOOD, R.J. "A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension". Journal of Physical Chemistry, 61, 004 (1957).
- ✓ (2) FOWKES, F. M. "Additivity of Intermolecular Forces at Interfaces. I. Determination of the Contribution to Surface and Interfacial Tensions of Dispersion Forces in Various Liquids". Journal of Physical Chemistry, 67 (12), 2538-2541 (1963)
- ✓ (3)VILLEGAS PAÑEDA, C. X. "Influencia del Iniciador en el Emulsificante durante la Polimerización en Emulsión Sistema Agua NF10-NFS- Persulfato de Amonio-Acrilato de Butilo" Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2007 (Referencia general importante para el lector).

**CAPÍTULO VI
RESULTADOS**

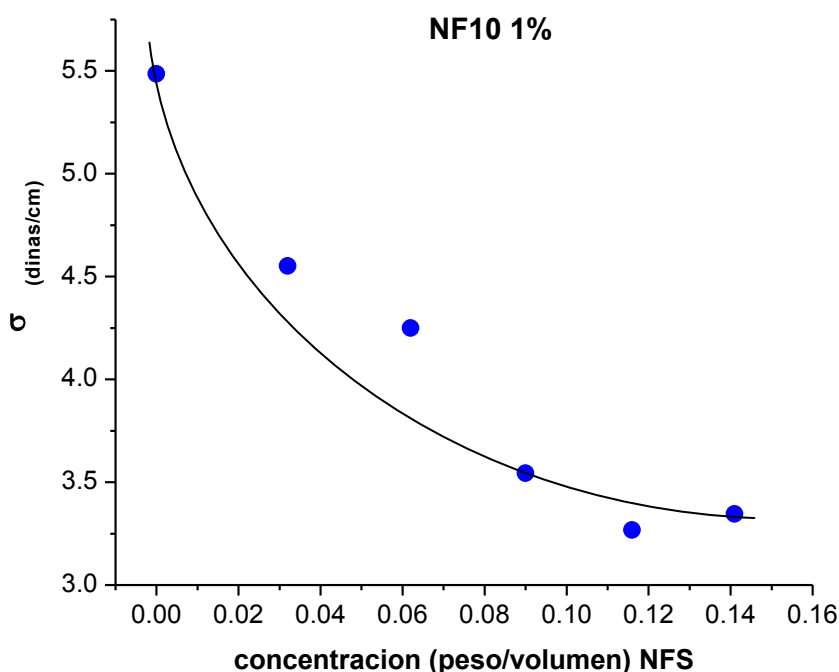
6.1 MÉTODO POR PESADA Y/O VOLUMEN DE GOTA. DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL

6.1.1 Tensiones Interfaciales por el método de volumen de gota

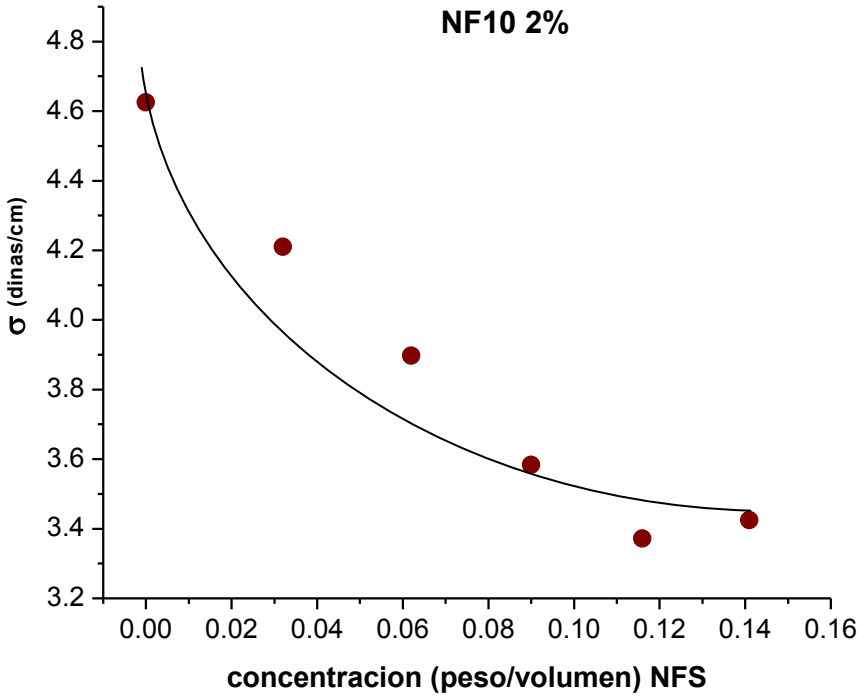
Nota: Los cálculos para el método por pesada y/o volumen de gota están explicados en el capítulo IV (apartado 4.7.1). La técnica experimental del método se explica en el capítulo V. Para las mediciones se usó una aguja de metal con diámetro externo de 0.125 cm, radio externo de 0.0625 cm y los cálculos se hicieron a la gravedad de la ciudad de México que es 977 cm/s²

Tabla 6.1. Resultados promedio de tensión interfacial para el sistema Acrilato de Butilo- NFS- Agua a diferentes concentraciones por el método de volumen de gota.

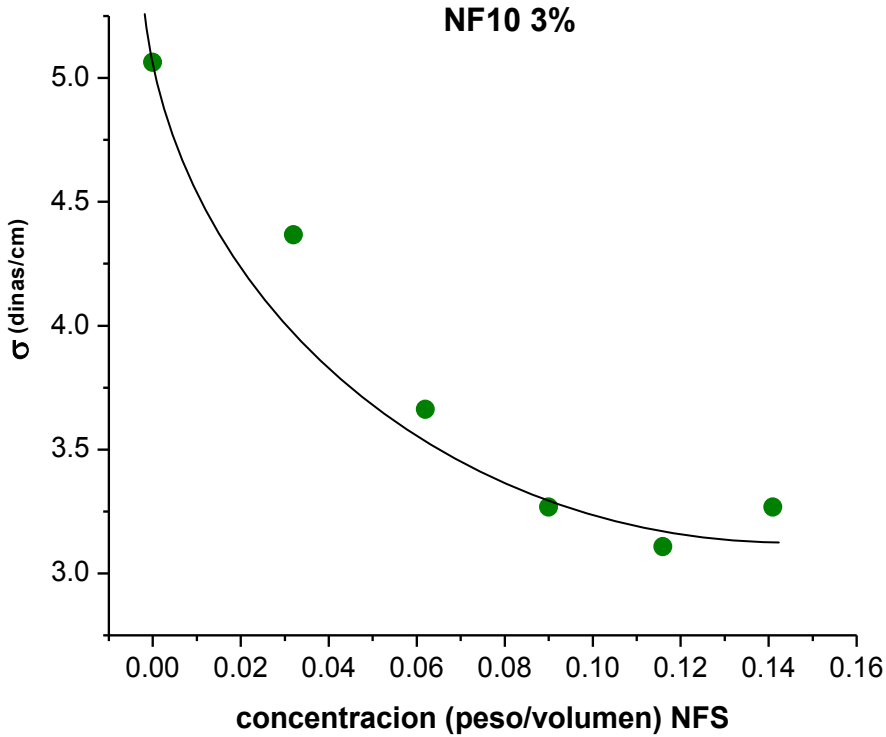
Tensiones Interfaciales (dinas/cm)							
NFS	Volumen (ml)	0	0.5	1	1.5	2	2.5
NFS	Concentración (p/v)	0	0.03	0.06	0.09	0.12	0.14
NF10	1%	5.49	4.55	4.25	3.54	3.27	3.35
	2%	4.62	4.21	3.90	3.58	3.37	3.42
	3%	5.06	4.37	3.66	3.27	3.11	3.27
	4%	4.88	4.16	3.95	3.64	3.58	3.37



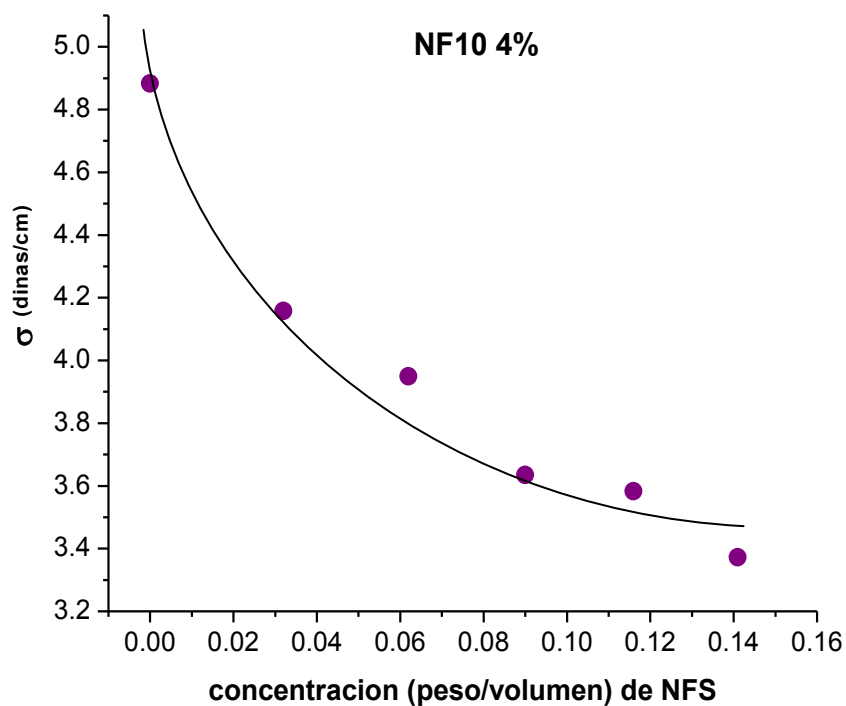
Gráfica 6.1. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 1%



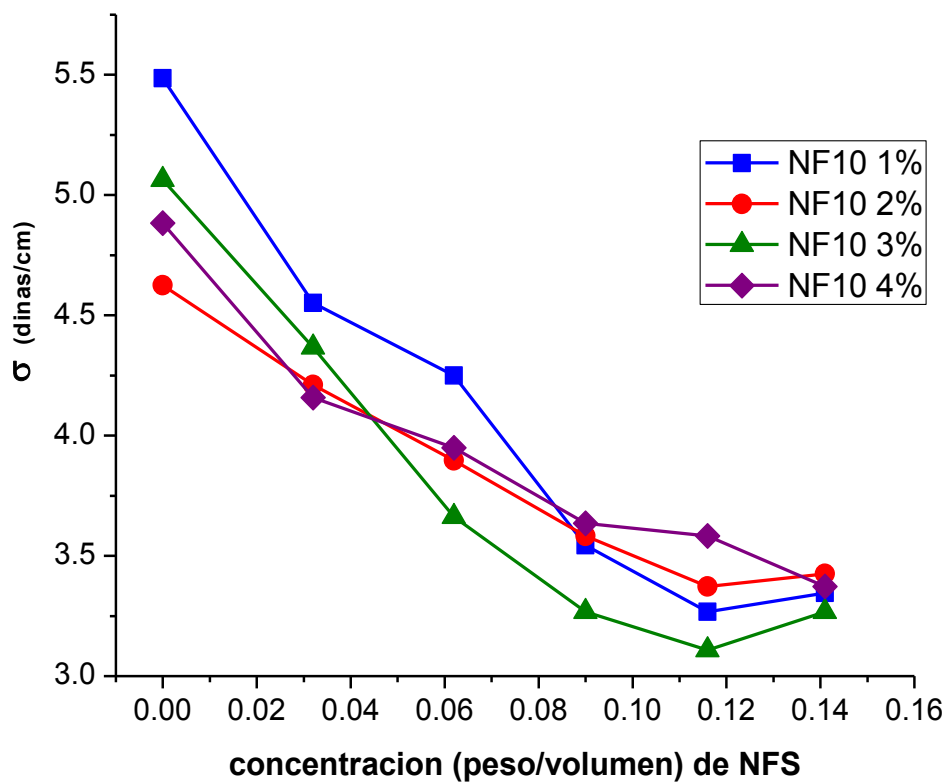
Gráfica 6.2. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 2%



Gráfica 6.3. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 3%



Gráfica 6.4. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 4%

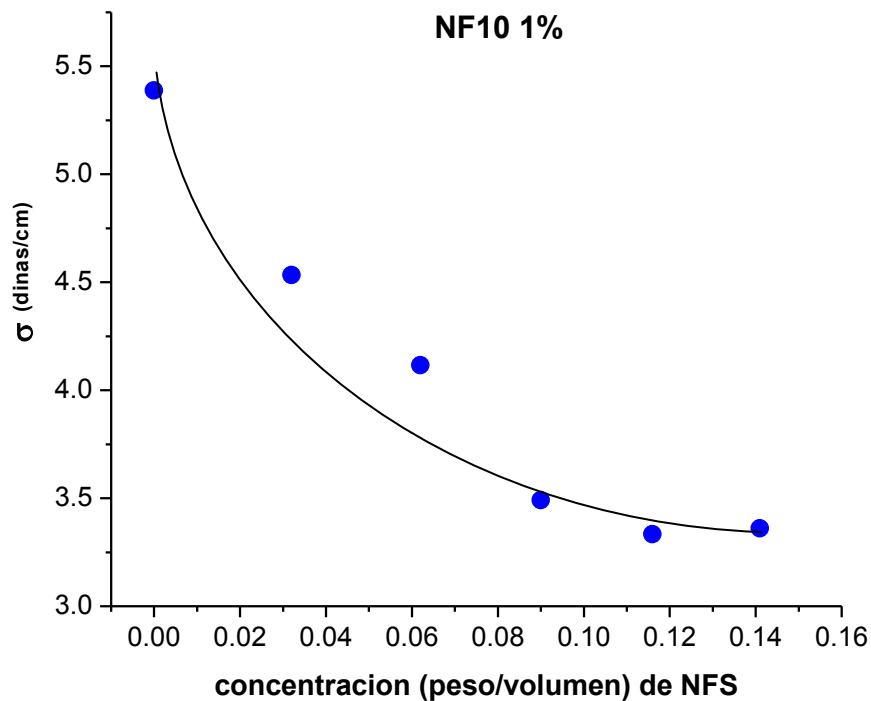


Gráfica 6.5. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 a las 4 concentraciones

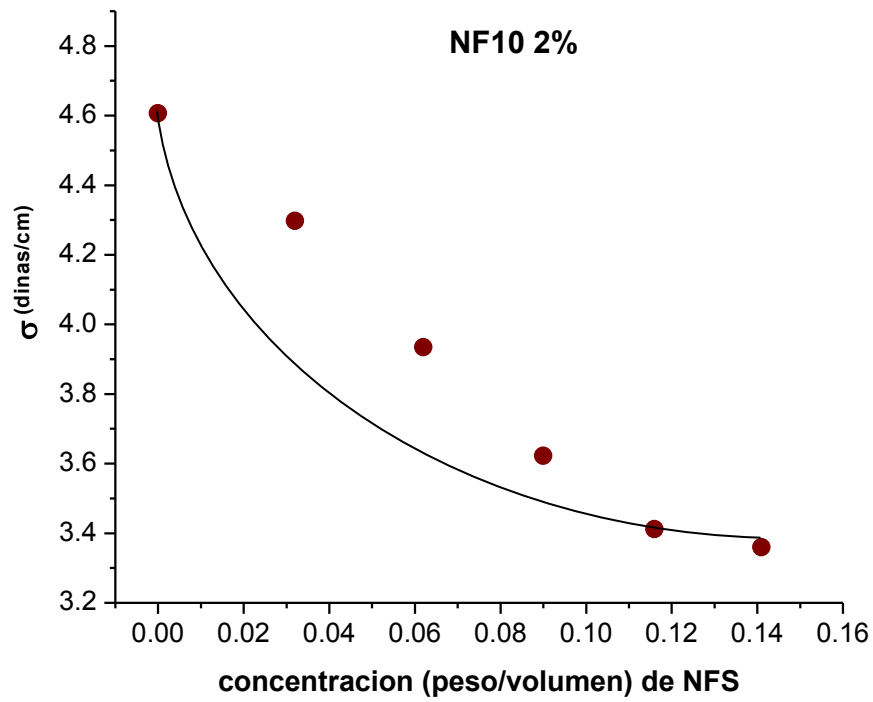
6.1.2 Tensiones Interfaciales por el método de pesada de gota

Tabla 6.2. Resultados promedio de tensión interfacial para el sistema Acrilato de Butilo-NF10- NFS-Agua a diferentes concentraciones por el método de pesada de gota

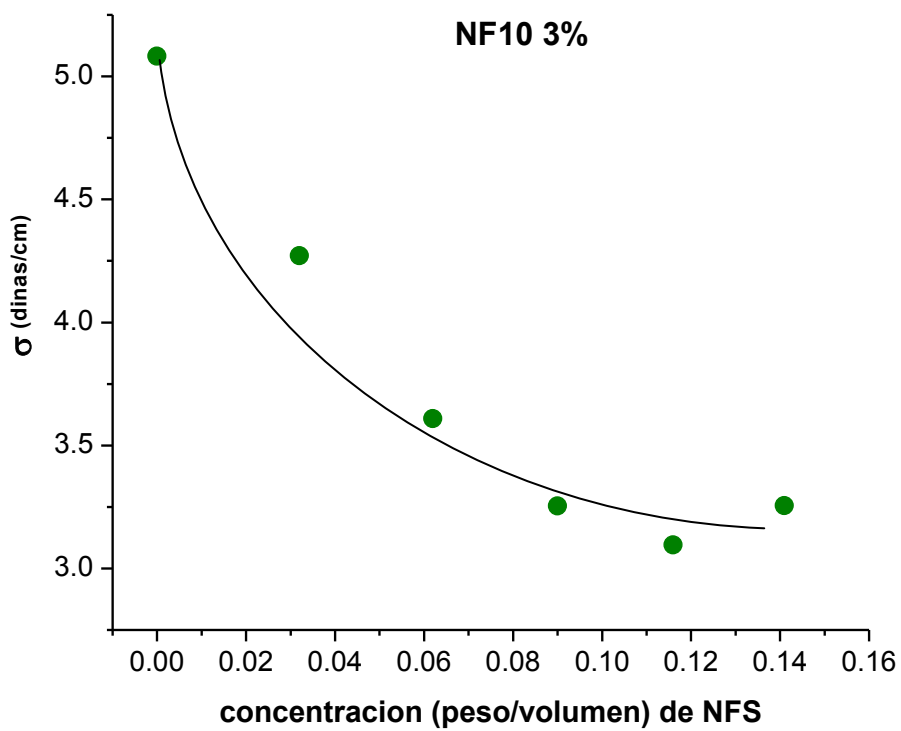
Tensiones Interfaciales (dinas/cm)							
NFS	Volumen (ml)	0	0.5	1	1.5	2	2.5
NFS	concentración (p/v)	0	0.03	0.06	0.09	0.12	0.14
NF10	1%	5.39	4.53	4.12	3.49	3.33	3.36
	2%	4.61	4.30	3.93	3.62	3.41	3.36
	3%	5.08	4.27	3.61	3.25	3.10	3.25
	4%	4.86	4.14	3.96	3.57	3.52	3.36



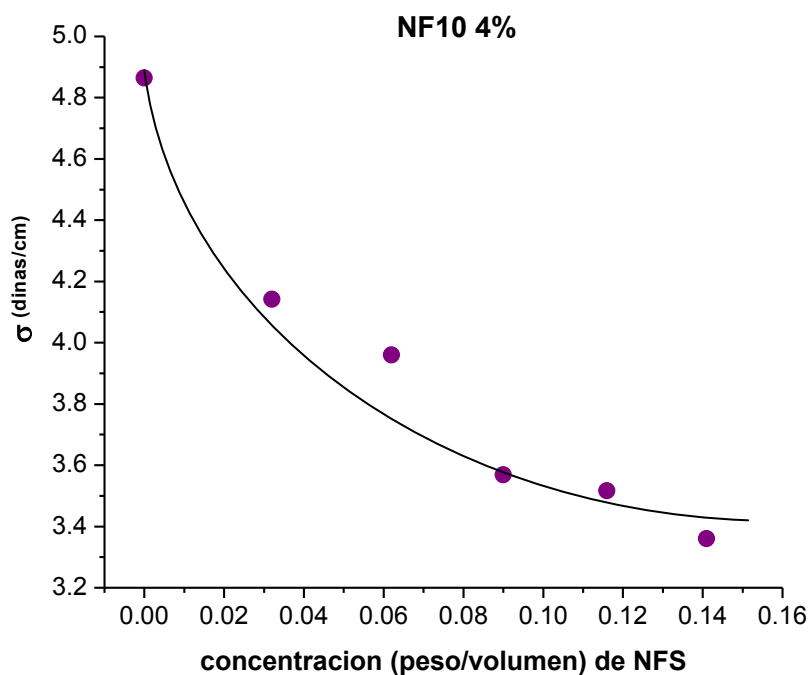
Gráfica 6.6. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 1%



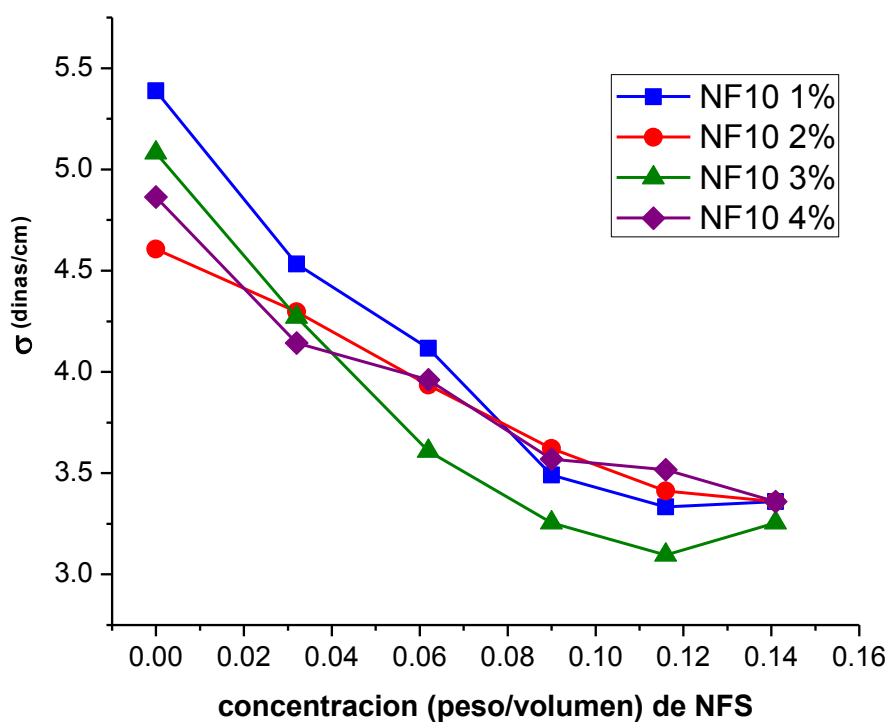
Gráfica 6.7. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 2%



Gráfica 6.8. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 3%



Gráfica 6.9. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 4%

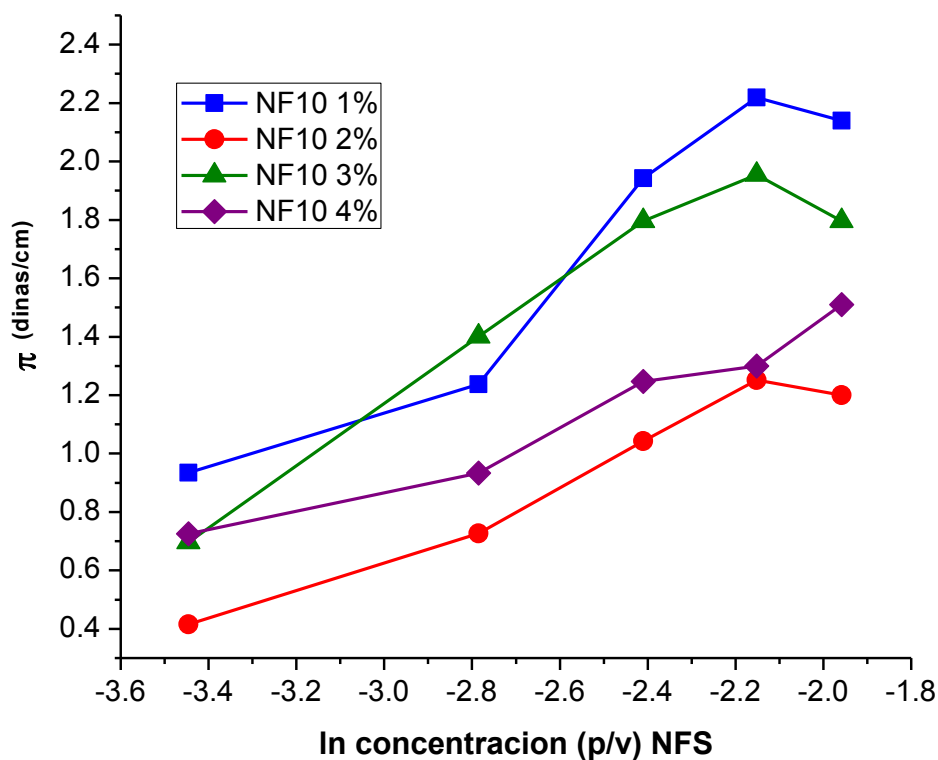


Gráfica 6.10. Tensión interfacial agua/acrilato de butilo vs concentración de NFS con NF10 a las 4 concentraciones

6.1.3 Presiones Interfaciales por el método de volumen de gota

Tabla 6.3. Resultados promedio de presión interfacial para el sistema Acrilato de Butilo-NF10- NFS-Agua a diferentes concentraciones por el método de volumen de gota

		Presiones Interfaciales (dinas/cm)					
NFS	Volumen (ml)	0	0.5	1	1.5	2	2.5
NFS	In conc	0	-3.45	-2.78	-2.41	-2.15	-1.96
NF10	1%	0	0.94	1.24	1.94	2.22	2.14
	2%	0	0.41	0.73	1.04	1.25	1.20
	3%	0	0.70	1.40	1.80	1.95	1.80
	4%	0	0.72	0.93	1.25	1.30	1.51

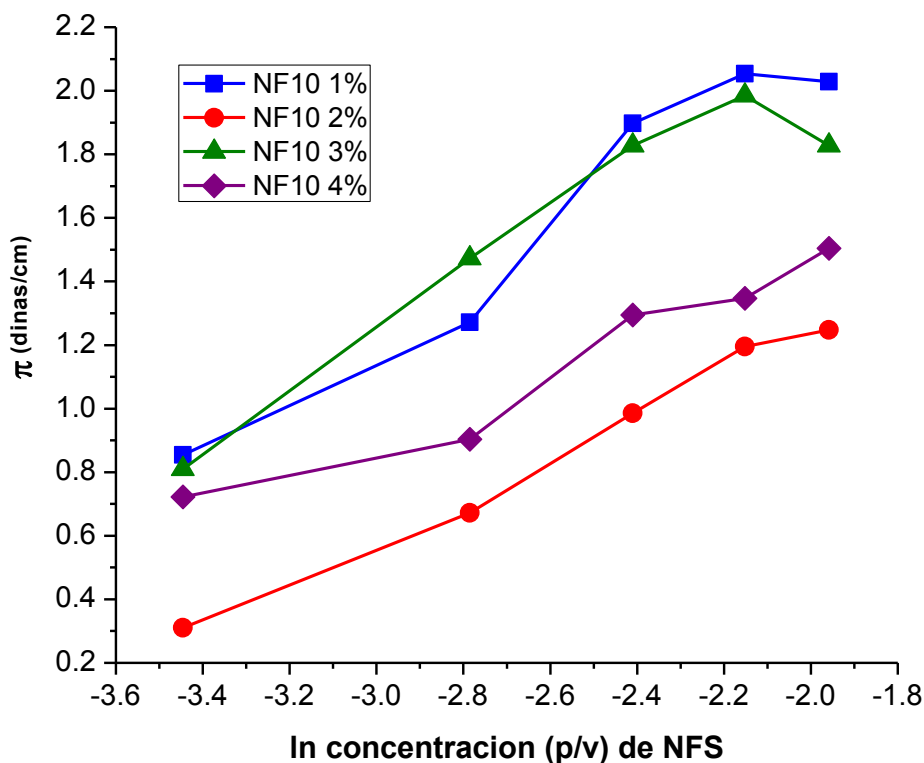


Gráfica 6.11. Presión interfacial vs Ln de la concentración de NFS con NF10

6.1.4 Presiones Interfaciales por el método de pesada de gota

Tabla 6.4. Resultados promediados de presión interfacial para el sistema Acrilato de Butilo-NF10- NFS-Agua a diferentes concentraciones por el método de pesada de gota

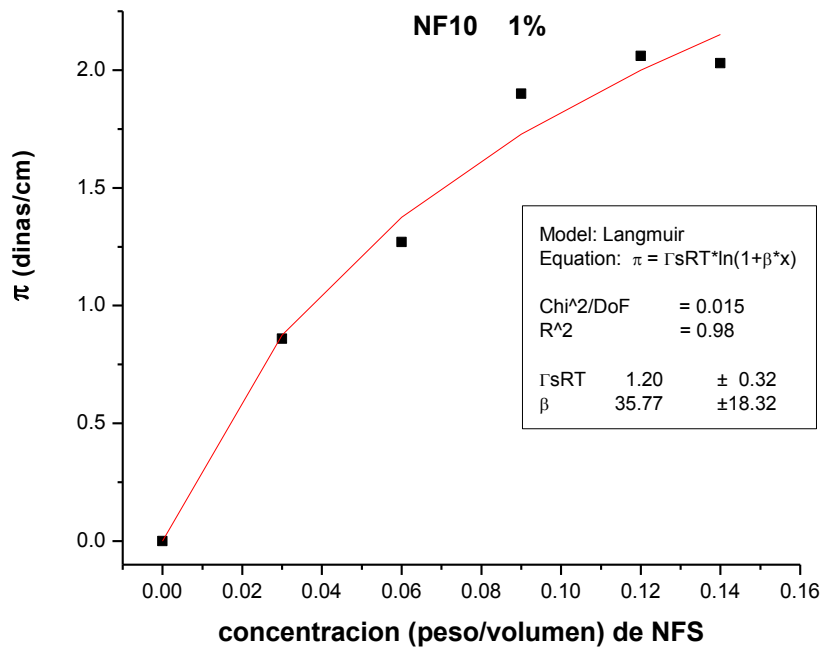
		Presiones Interfaciales (dinas/cm)					
NFS	Volumen (ml)	0	0.5	1	1.5	2	2.5
NFS	ln conc	0	-3.45	-2.78	-2.41	-2.15	-1.96
NF10	1%	0	0.85	1.27	1.90	2.05	2.03
	2%	0	0.31	0.67	0.99	1.19	1.25
	3%	0	0.81	1.47	1.83	1.99	1.83
	4%	0	0.72	0.90	1.29	1.35	1.50



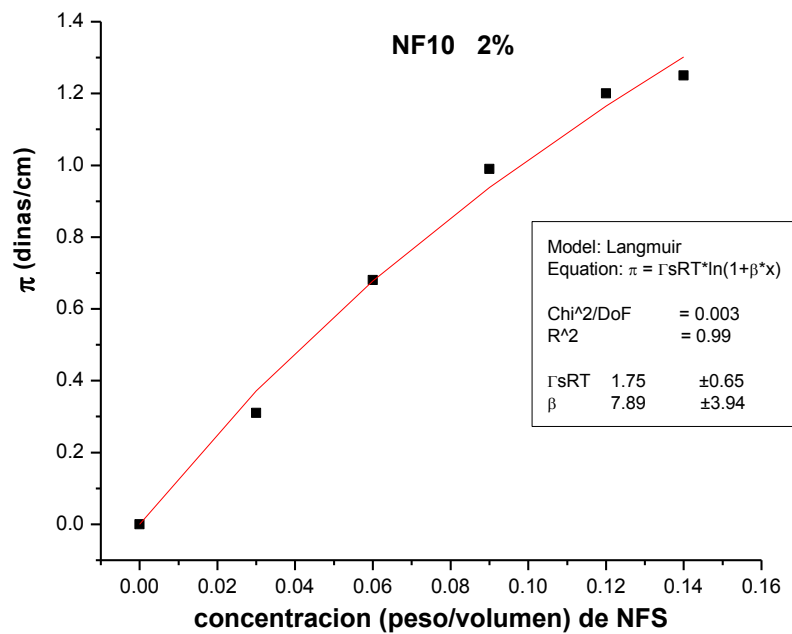
Gráfica 6.12. Presión interfacial vs Ln de la concentración de NFS con NF10

6.1.5 Ajuste de datos experimentales empleando la ecuación de estado de Langmuir

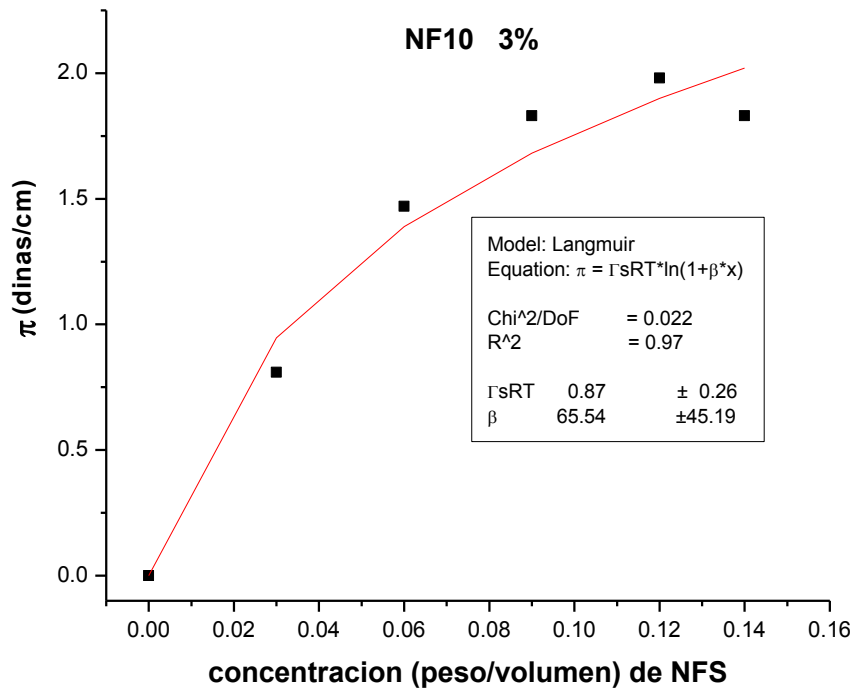
Los ajustes se hicieron a partir de los datos de la tabla 6.2 del apartado 6.12 de este capítulo y empleando la ecuación de estado de Langmuir.



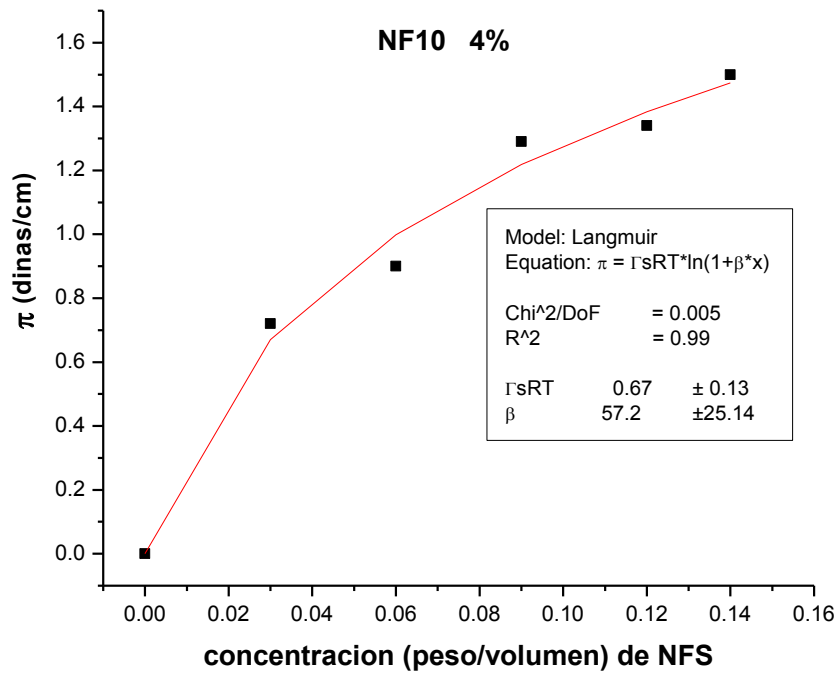
Gráfica 6.13. Presión interfacial vs concentración de NFS con NF10 1%



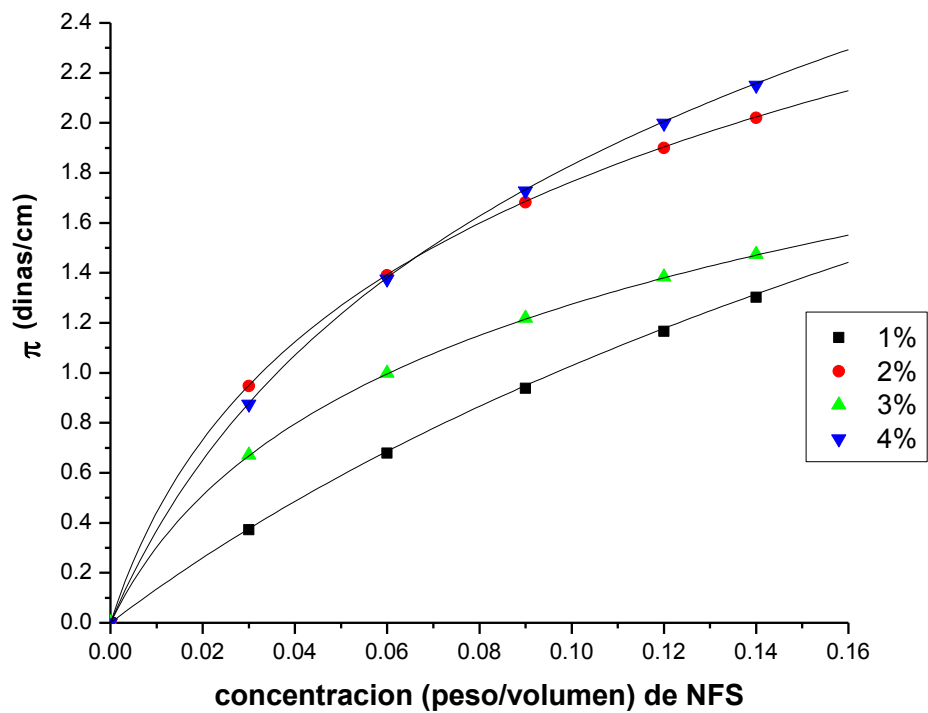
Gráfica 6.14. Presión interfacial vs concentración de NFS con NF10 2%



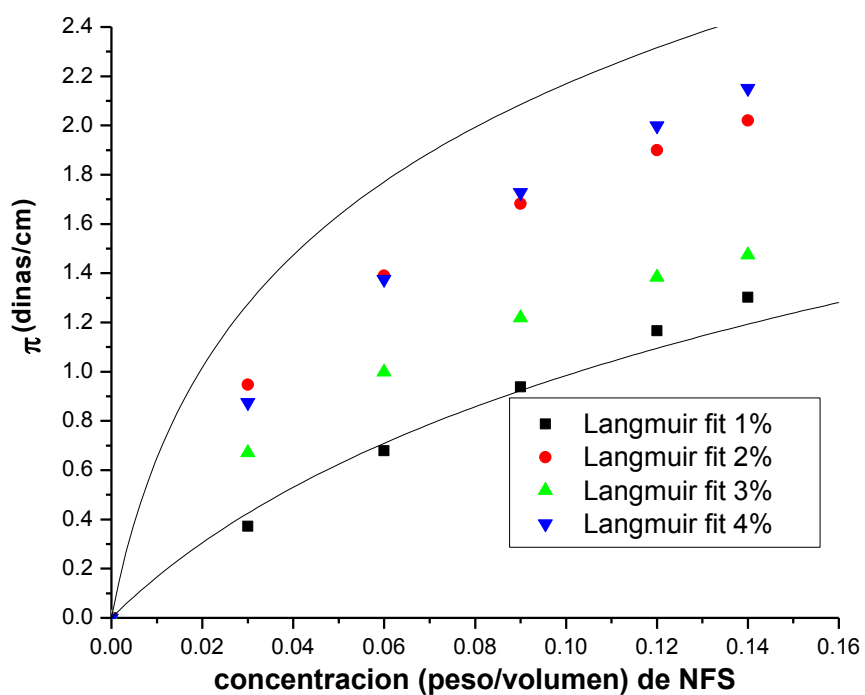
Gráfica 6.15. Presión interfacial vs concentración de NFS con NF10 3%



Gráfica 6.16. Presión interfacial vs concentración de NFS con NF10 4%



Gráfica 6.17. Presión interfacial vs concentración de NFS con NF10 a diferentes concentraciones



Gráfica 6.18. Presión interfacial vs concentración de NFS con NF10 a diferentes concentraciones

6.1.6 Análisis de resultados. Método por pesada y/o volumen de gota

A partir de las condiciones de operación del equipo para medir tensión interfacial por el método de pesada y/o volumen de gota, en los resultados obtenidos se puede ver que las tensiones interfaciales más bajas se obtuvieron para la concentración de NF10 3% usando 2 ml de NFS, condiciones de operación que se emplearon para efectuar las reacciones de polimerización en emulsión en este trabajo.

Tomando en cuenta que la tensión interfacial es una de las variables más importantes que determina el tamaño de partícula y ya que para procesos de polimerización en emulsión el tamaño de partícula es una de las variables relevantes y fundamentales del proceso, valores de tensión interfacial cada vez más bajos influyen en la obtención de tamaños de partícula más pequeños y mientras que estas partículas sean de menor tamaño y su distribución sea uniforme o tienda a una distribución uniforme, entonces la estabilidad del látex se espera mayor.

En las gráficas 6.13 a 6.18 se hicieron ajustes usando el modelo de Langmuir, el resultado es que los errores obtenidos para cada gráfica resultan prácticamente despreciables, debido a que cada uno al sumarse o restarse con el valor de cada parámetro, se compensa con el valor anterior. Como se puede ver en la gráfica 6.18, las cuatro gráficas quedan dentro de los límites de error de ajuste del modelo. Por lo tanto estos errores se consideran prácticamente despreciables

6.2 MÉTODOS DE ESTIMACIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL

6.2.1 Estimación de Good y Girifalco

Girifalco y Wood propusieron la siguiente ecuación para la estimación de la tensión interfacial a partir de la tensión superficial

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\phi(\sigma_1 \cdot \sigma_2)^{1/2} \quad (6.1)$$

Donde: σ_{12} es la tensión interfacial, σ_1 es la tensión superficial del componente a, σ_b es la tensión superficial del componente b y ϕ es una constante.

Los cálculos se hicieron a partir de los datos de tensión superficial del agua y del monómero medidos con una aguja de metal con diámetro externo de 0.125 cm, radio externo de 0.0625 cm.

Tabla 6.5. Datos teóricos y experimentales de tensión superficial para el agua y el acrilato de butilo

Tensión superficial (dinas/cm)		
valor	agua	acrilato de butilo
teórico	72.9	-----
experimental	70.09	25.11

Tabla 6.6. Estimaciones de tensión interfacial a partir de la tensión superficial para el sistema agua-acrilato de butilo

Tensión interfacial (dinas/cm)		
experimental	estimación	% error
11.57	11.30	2.38

6.2.2 Estimación de Fowkes

Esta aproximación se basa en tomar como media geométrica las contribuciones por dispersión de las moléculas participantes en un proceso de tensión superficial:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d} \quad (6.2)$$

Se usó una aguja de metal con diámetro externo de 0.125 cm, radio externo de 0.0625 cm. Fowkes publica un valor de la tensión superficial del agua debida a las fuerzas de dispersión que es de 21.8 ± 0.7 dinas/cm. El monómero al ser un hidrocarburo funciona vía fuerzas de dispersión por lo que se consideró el valor obtenido en las mediciones para hacer la estimación por el método de Fowkes.

Tabla 6.7. Datos teóricos y experimentales de tensión superficial para el agua y el acrilato de butilo

Tensión Superficial(dinas/cm)		
valor	agua	acrilato de butilo
teórico	72.9	-----
experimental	71.40	25.6

Tabla 6.8. Estimaciones de tensión interfacial a partir de la tensión superficial para el sistema agua-acrilato de butilo

Tensión interfacial promedio(dinas/cm)		
experimental	estimación	% error
11.38	51.22	77.78

Tensión interfacial promedio (dinas/cm)		
experimental	estimación	% error
11.38	11.49	0.96

6.2.3 Análisis de resultados. Métodos de estimación de la tensión interfacial

Las estimaciones obtenidas por el método de Good y Girifalco resultan más cercanas a los valores teóricos de tensión interfacial, para el caso de Fowkes estos valores no se acercan al usar el valor del agua debido a fuerzas de dispersión. El problema principal radica en que no se considero el valor del monómero ya que al tratarse de un hidrocarburo funciona por sí solo vía fuerzas de dispersión. Se recomienda hacer el cálculo con el valor de tensión superficial del acrilato de butilo vía fuerzas de dispersión. Al hacer la estimación de Fowkes sin emplear fuerzas de dispersión y empleando el valor del tensión superficial del agua 72.9 dinas/cm. Se obtienen mejores resultados.

Para ambas estimaciones tanto Good y Girifalco como Fowkes, la baja solubilidad del monómero en agua trae como consecuencia una actividad superficial tan baja que se considera despreciable para el caso de agua saturada con monómero, por lo tanto no se reportan estos resultados.

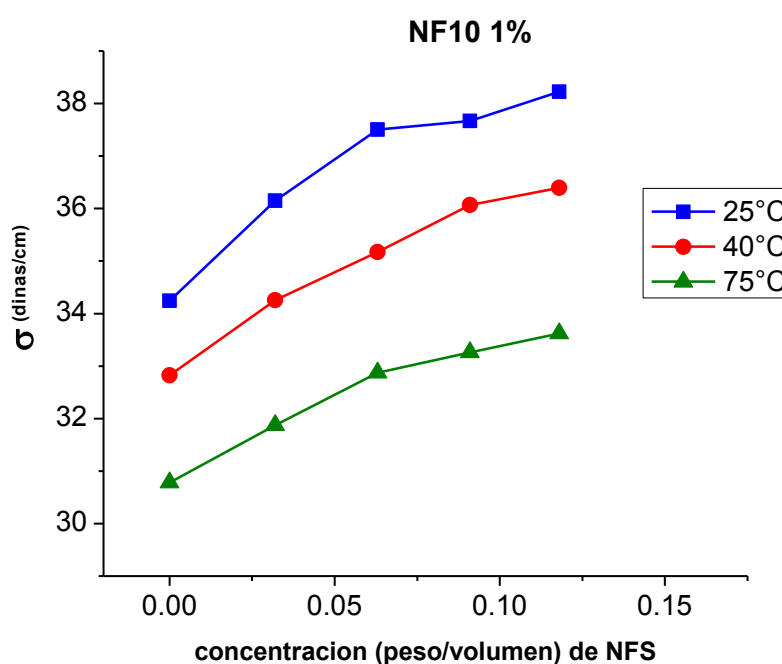
6.3 MEDICIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL POR EL MÉTODO DEL ANILLO

6.3.1 Sistema NF10 1% NFS

Se midió la tensión superficial del NF10 4% puro y también añadiendo a la solución diferentes concentraciones de Nonil Fenol Sulfatado. El método empleado fue el del anillo de Du noüy con una balanza de alta precisión, que consiste en utilizar un anillo de platino que se coloca sobre la superficie del líquido. Se mide la fuerza que se requiere para separar el anillo de la superficie del líquido. El diámetro del anillo es de 5.992 cm, su radio externo R es de 2.996cm, su radio interno r , es de 0.056 cm.

Tabla 6.9. Resultados de tensión superficial para el sistema agua-NF10 1% (p/v)

Tensión superficial (dinas/cm) NF10 1%					
Conc. NFS (p/v)	0	0.03	0.06	0.09	0.12
NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
25°C	34.24	36.15	37.51	37.67	38.22
40°C	32.83	34.25	35.17	36.07	36.40
75°C	30.78	31.87	32.87	33.26	33.62

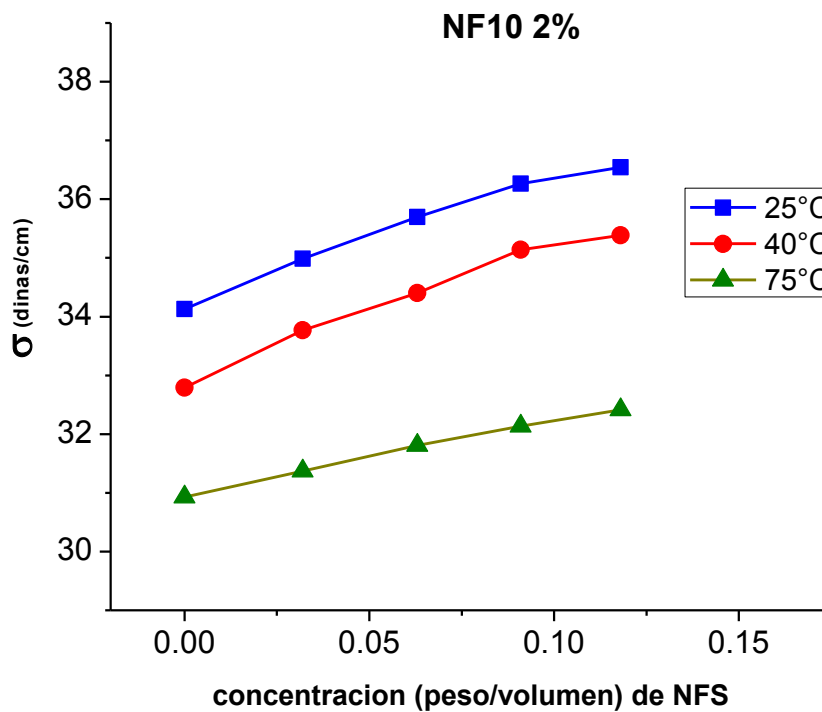


Gráfica 6.19. Tensión superficial vs concentración de NFS con NF10 al 1%

6.3.2 Sistema NF10 2% NFS

Tabla 6.10. Resultados de tensión superficial para el sistema agua-NF10 2% (p/v)

Tensión superficial (dinas/cm) NF10 2%					
Conc NFS (p/v)	0	0.03	0.06	0.09	0.12
NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
25°C	34.13	34.99	35.69	36.26	36.54
40°C	32.79	33.77	34.40	35.14	35.38
75°C	30.93	31.37	31.81	32.14	32.41

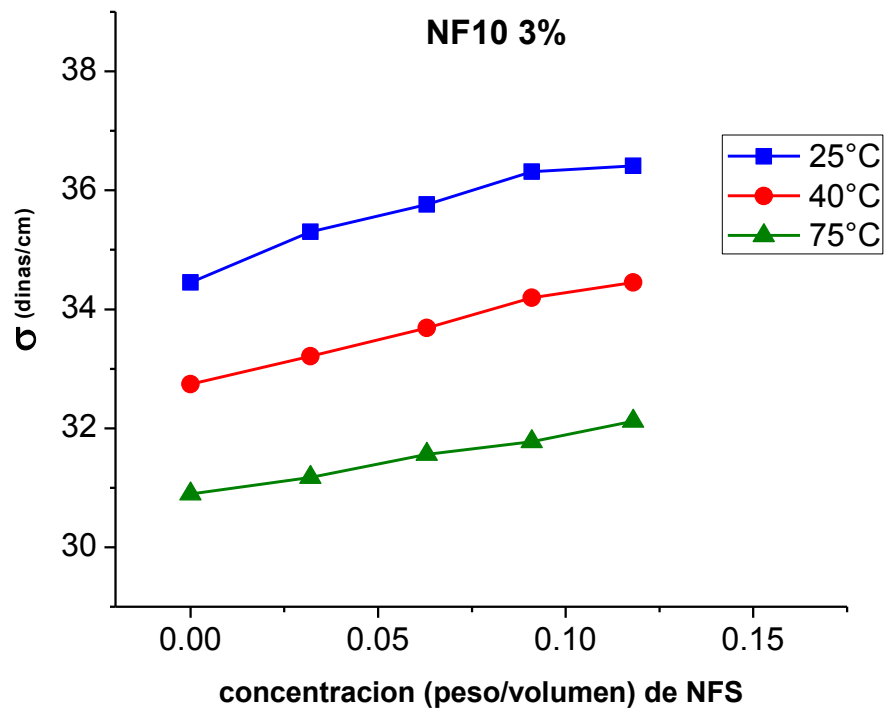


Gráfica 6.20. Tensión superficial vs concentración de NFS con NF10 al 2%

6.3.3 Sistema NF10 3% NFS

Tabla 6.11. Resultados de tensión superficial para el sistema agua-NF10 3% (p/v)

Tensión superficial (dinas/cm) NF10 3%					
Conc. NFS (p/v)	0	0.03	0.06	0.09	0.12
NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
25°C	34.45	35.30	35.76	36.31	36.41
40°C	32.74	33.21	33.69	34.19	34.45
75°C	30.90	31.17	31.56	31.78	32.12

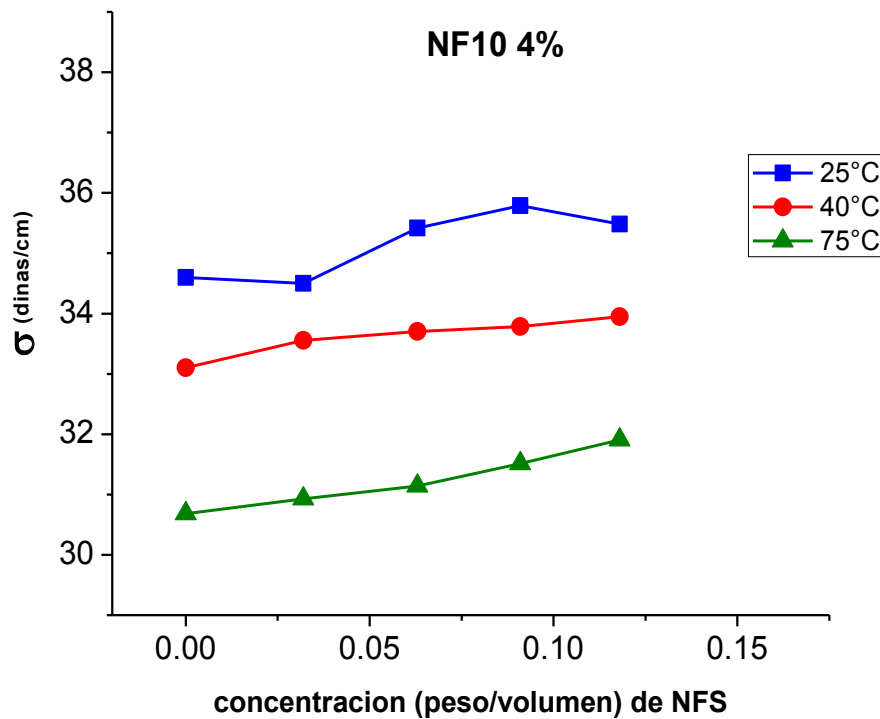


Gráfica 6.21. Tensión superficial vs concentración de NFS con NF10 al 3%

6.3.4 Sistema NF10 4% NFS

Tabla 6.12. Resultados de tensión superficial para el sistema agua-NF10 4% (p/v)

Tensión superficial (dinas/cm) NF10 4%					
Conc. NFS (p/v)	0	0.03	0.06	0.09	0.12
NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
25°C	34.60	34.50	35.42	35.79	35.48
40°C	33.10	33.56	33.70	33.78	33.95
75°C	30.68	30.93	31.14	31.52	31.91

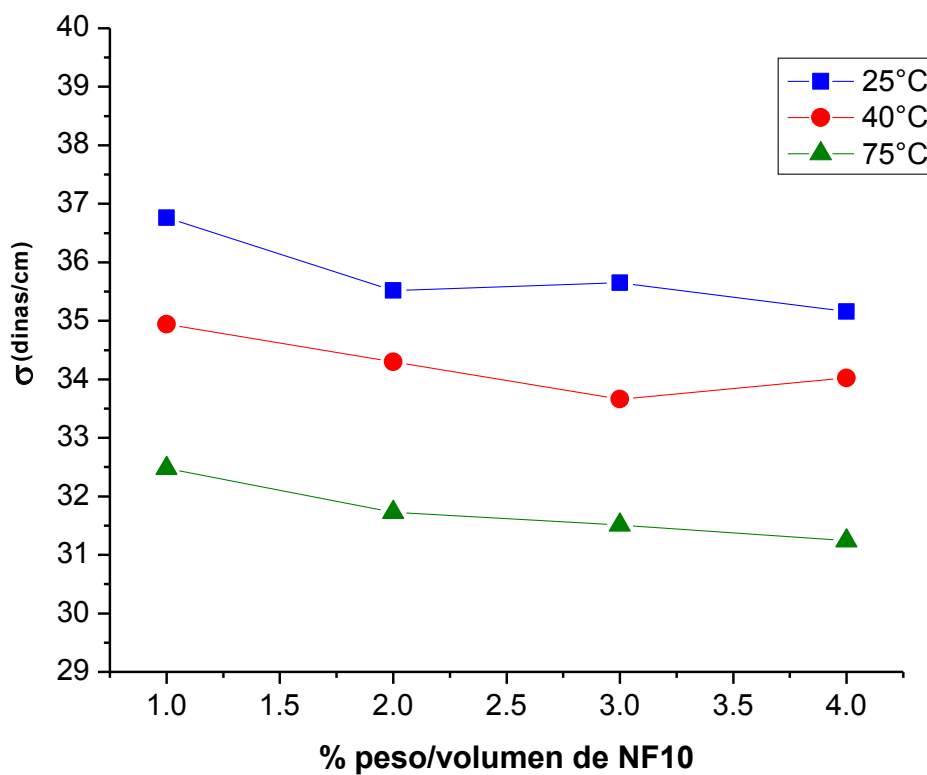


Gráfica 6.22. Tensión superficial vs concentración de NFS con NF10 al 4%

6.3.5 Sistema NF10 (a diferentes concentraciones)-NFS a diferentes temperaturas

Tabla 6.13. Promedios de tensión superficial a diferentes temperaturas

Tensión superficial (dinas/cm)			
%NF10	25°C	40°C	75°C
1	36.76	34.94	32.48
2	35.52	34.30	31.73
3	35.65	33.66	31.51
4	35.16	34.02	31.24



Gráfica 6.23. Tensión superficial vs diferentes concentraciones de NF10

6.3.6 Análisis de resultados. Método del anillo

El fenómeno de la hidrotropía (aumento en la solubilidad de una sustancia al agregar un hidrótrofo) mediante Nonil Fenol Sulfatado en comparación con electrolitos que producen aneotropía o el aumento en el grado de solvatación del tensoactivo no iónico y por lo tanto un aumento de la capacidad hidrofílica, se confirma por el aumento en la tensión superficial.

En la tensión superficial el NF10 puede distribuirse entre la superficie y la disolución acuosa, lo mismo que el NFS. La tensión superficial del NFS es mayor que la tensión superficial del NF10. Mientras que en la tensión interfacial el NF10 y el NFS pueden distribuirse en la solución, en la superficie y en el monómero. El NF10 se distribuye mejor en la fase monómero, debido a su cadena etoxilada. El NFS se distribuye en la fase acuosa y en la interfase líquido-líquido

En las gráficas de tensión superficial vs concentración de Nonil Fenol Sulfatado (NFS) obtenidas para diferentes concentraciones de Nonil Fenol de 10 moles etoxilado se observa que el comportamiento de la curva es diferente al esperado, es decir que los tensoactivos deberían disminuir la tensión superficial del agua, pero en este caso al agregar el NFS se observa un aumento en la tensión superficial, esto se debe a que el NFS es un tensoactivo iónico que tiene la función de hidrótrofo, por lo tanto, el NFS promueve la solubilidad del NF10 a mayores temperaturas, lo que trae como consecuencia que la tensión superficial aumente pero al mismo tiempo la tensión interfacial disminuya y aumente la solubilidad. Por lo tanto se usó la cantidad de NFS de 2 ml que corresponde a la mayor tensión superficial obtenida para la temperatura de operación del reactor que se encuentra entre 75°C y 80°C.

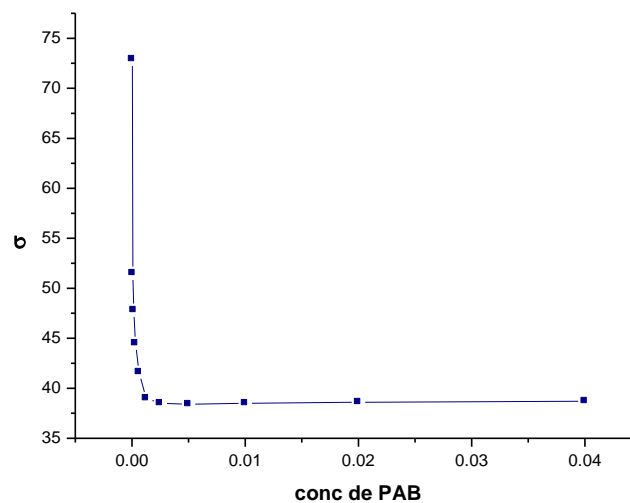
6.4 CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE EMULSIFICANTE

6.4.1 Determinación de la tensión superficial ¹

Se midió la tensión superficial a 20°C de la emulsión del polímero poli(acrilato de butilo), PAB, la cual se diluyó con agua hasta obtener una tensión superficial cercana a la del agua. A la temperatura de 20 °C, la tensión superficial del agua es 72.9 mN/m y del heptano es 20.1 mN/m, ambos líquidos fueron empleados para calibrar el aparato con el cual se midió la tensión superficial de la muestra.

Tabla 6.14. Datos de tensión superficial (σ) y calculados de presión máxima (π)

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

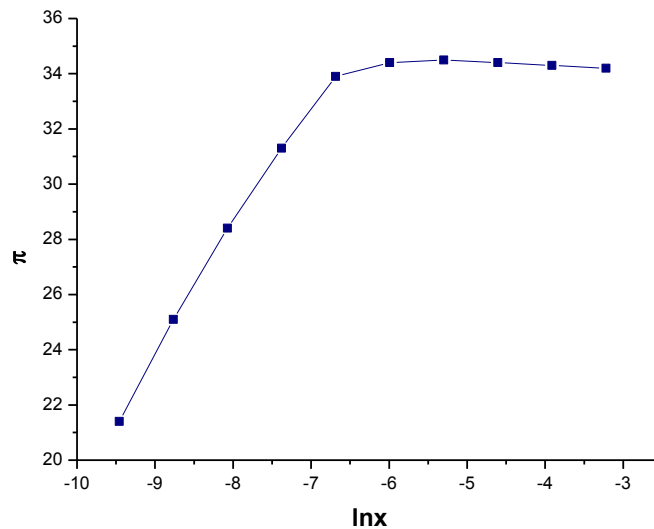


Gráfica 6.24. σ vs concentración de PAB

¹ Nota: estas determinaciones se hicieron en un trabajo anterior de tesis de licenciatura

Tabla 6.15. Datos de presión superficial y del logaritmo de la concentración

$\ln x$	π
-3.22	34.20
-3.91	34.30
-4.61	34.40
-5.30	34.50
-5.99	34.40
-6.68	33.90
-7.38	31.30
-8.071	28.40
-8.76	25.10
-9.46	21.40

Gráfica 6.25. π vs $\ln x$

A partir de los datos de la gráfica 6.24 se eliminan los datos que permanecen constantes (zona horizontal) y se escogen datos de la parte lineal (pendiente máxima), para obtener la pendiente máxima, la cual será fundamental para calcular la concentración máxima de superficie.

6.4.2 Cálculo de la concentración máxima de superficie

1. Datos:

a) Tamaño de partícula: Se determinó el diámetro de la partícula promedio, empleando un dispersor óptico de la luz (Nano sizer). Obteniendo un diámetro promedio de 1.92×10^{-10} cm y un radio de 9.6×10^{-11} cm

b) Se midió la tensión superficial de la emulsión a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ o 293.15 K

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

d) $R =$ Constante Universal de los gases

$$R = 8.31 \times 10^7 \text{ ergios /mol}^{\circ}\text{C}$$

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

2. Área de una partícula:

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

$$\text{area} = 4\pi \cdot r^2$$

$$\text{Área} = 1.16 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{partícula}$$

3. Volumen de la partícula

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

$$v = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3$$

$$v = 3.70 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$$

4. Pendiente:

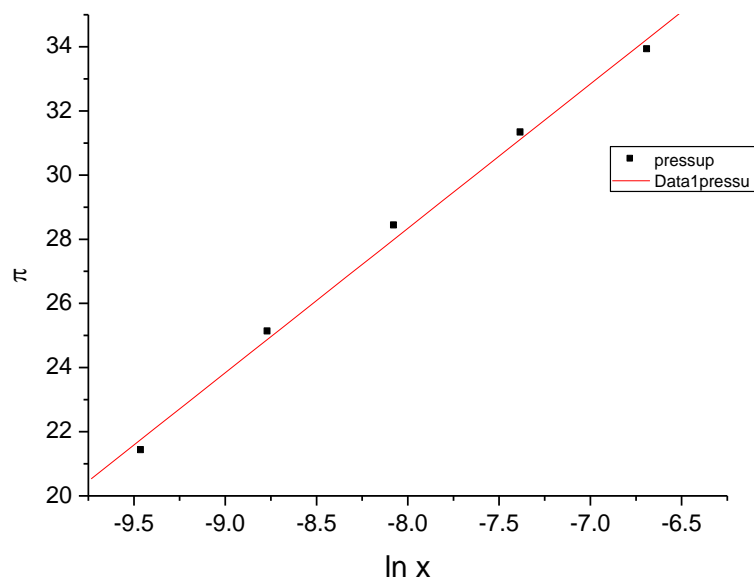
Se obtiene la pendiente a partir de la regresión lineal de los datos de la gráfica 6.18. La pendiente se calcula a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs

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

$$m = \Gamma_s RT$$

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

$$b = 64.35$$



Gráfica 6.26. π vs ln x

5. Número de partículas

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

$$\# \text{ part} = \frac{V}{v}$$

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

$$\text{Número de partículas} = 1.08 \times 10^{31} \text{ partículas}$$

6. Área Total

Área Total = área de la partícula x número de partículas

$$\text{Área Total} = 1.25 \times 10^{12} \text{ cm}^2$$

7. Concentración máxima de superficie Γ_{\max}

Se calcula la concentración máxima de superficie

$$\Gamma_{\max} = \frac{m}{R \cdot T}$$

$$\Gamma_{\max} = 1.85 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$$

8. Moles Totales

Se calcula el número de moles del emulsificante

$$N = \Gamma_{\max} \cdot A$$

$$N = 2.31 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

9. Masa:

Se calcula la masa de Emulsificante

$$M_{\text{NF10}} = 660 \text{ g/mol}$$

$$m = n \cdot M$$

$$m = 0.350 \text{ g de NF10}$$

10. Concentración óptima de emulsificante

La concentración se reporta en peso/volumen

$$C = 3.5 \times 10^{-3} = 3.5 \text{ \%p/v}$$

6.4.3 Análisis de resultados. Cálculo de la concentración óptima de emulsificante

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

Se obtuvo una concentración máxima de superficie de $1.85 \times 10^{10} \text{ mol/cm}^2$ que equivale a 2.31×10^{-2} moles de nonil fenol de 10 moles etoxilado. A partir de estos datos se obtuvo la concentración óptima del emulsificante que es de 3.5% peso/volumen.

6.5 CARACTERIZACIÓN DEL LÁTEX

6.5.1 Determinación de los sólidos totales y de la conversión

A partir de las condiciones de temperatura y composición señaladas por los diagramas de equilibrio de fases: 80°C de temperatura, 3% en peso de NF10 y 2 ml de NFS, bajo concentraciones sucesivas del monómero, se efectuaron 5 reacciones de polimerización en emulsión en un reactor enchaquetado de 250 ml.

La determinación de los sólidos totales y de la conversión se llevó a cabo para cada reacción de polimerización, mediante la toma de muestras cada 15 minutos, durante las 2 horas de adición del monómero y una última muestra al concluir el agotamiento de la reacción. Se tomó cada muestra de reacción trasladándola a una charola de vidrio, previamente pesada, se adicionaron de 2 a 3 gotas de hidroquinona 0.2 M con el fin de inhibir la producción de radicales libres formados en ese instante, las muestras se colocaron en la estufa para secado a una temperatura de $60 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Finalmente se obtuvo el peso final de la muestra, y por gravimetría se calculó el % de sólidos de cada muestra.

Reacción #1

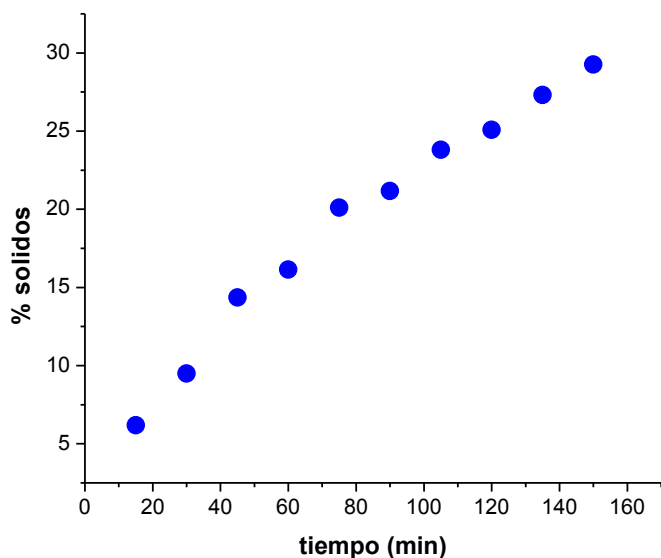
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 3 %: 200 ml
 NFS: 2 ml
 Iniciador: 0.05 g

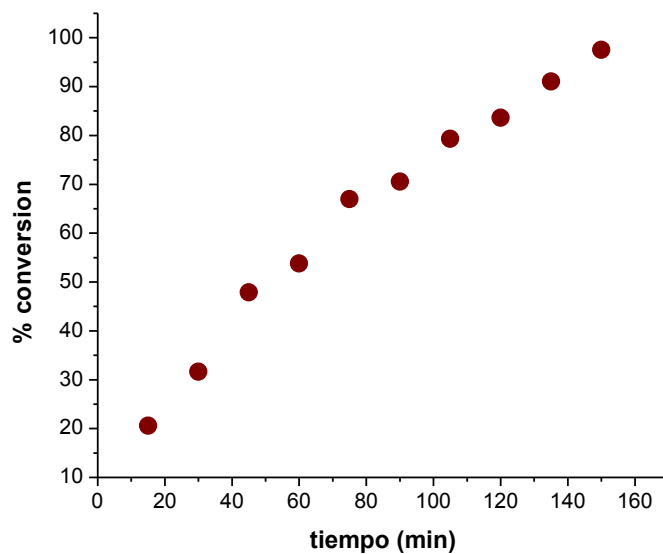
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 30 ml/h

Tabla 6.16. Reacción #1

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	14.2662	16.8058	14.4232	2.5396	0.1570	6.18	20.61
2	30	20.1855	22.0714	20.3645	1.8859	0.1790	9.49	31.64
3	45	22.7580	25.0811	23.0915	2.3231	0.3335	14.36	47.85
4	60	13.9757	16.1866	14.3326	2.2109	0.3569	16.143	53.81
5	75	23.9757	25.3884	24.2596	1.4127	0.2839	20.097	66.99
6	90	15.0072	17.4032	15.5144	2.3960	0.5072	21.17	70.56
7	105	20.4441	22.1624	20.8531	1.7183	0.4090	23.803	79.34
8	120	10.6624	12.6118	11.1513	1.9494	0.4889	25.08	83.60
9	135	11.3306	13.2298	11.8594	1.8992	0.5288	27.84	92.81
10	150	11.2192	13.0123	11.7467	1.7931	0.5275	29.42	98.06



Gráfica 6.27. % de sólidos vs tiempo



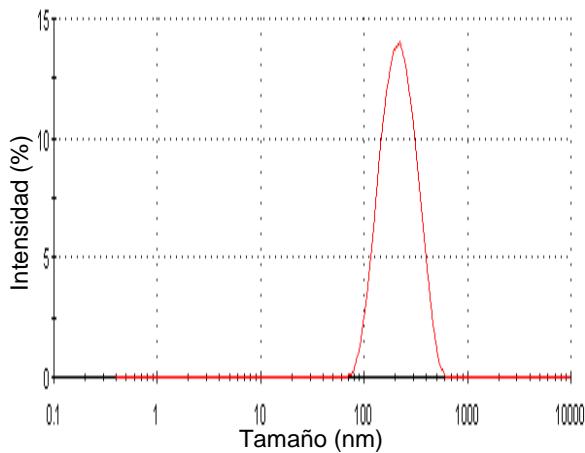
Gráfica 6.28. % de conversión vs tiempo

6.5.2 TAMAÑO DE PARTÍCULA

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

Reacción #1

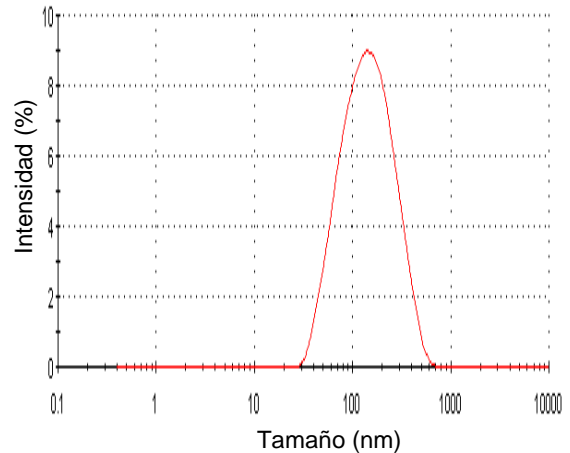
Porcentaje de sólidos = 29.42%
 Porcentaje de conversión = 98.06%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 120nm



Gráfica 6.29. Tamaño de partícula reacción 1

Reacción #2

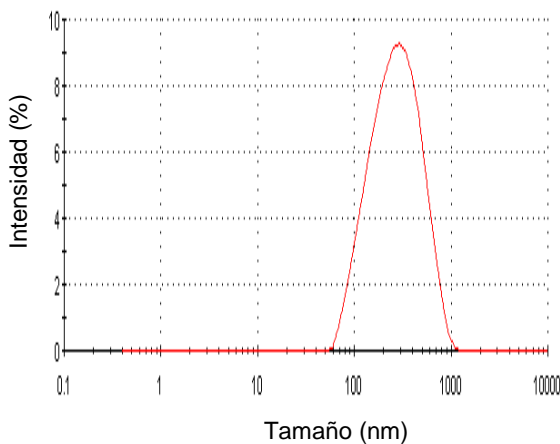
Porcentaje de sólidos = 29.48%
 Porcentaje de conversión = 98.28%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 124 nm



Gráfica 6.30. Tamaño de partícula reacción 2

Reacción #3

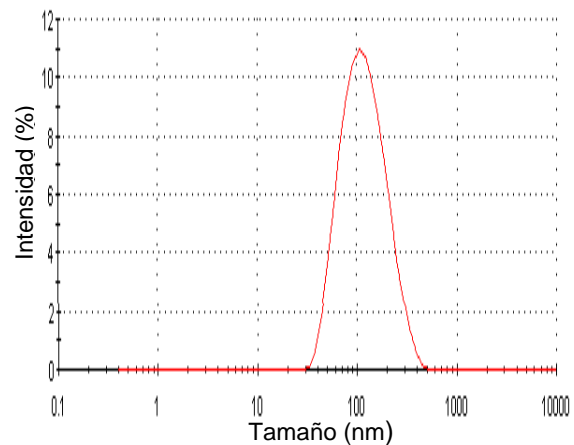
Porcentaje de sólidos = 29.49%
 Porcentaje de conversión = 98.29%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 121nm



Gráfica 6.31. Tamaño de partícula reacción 3

Reacción #4

Porcentaje de sólidos = 29.52%
 Porcentaje de conversión = 98.14%
 Tamaño de partícula (diámetro) = 129nm



Gráfica 6.32. Tamaño de partícula reacción 4

6.5.3 Comparación de resultados. Caracterización del látex

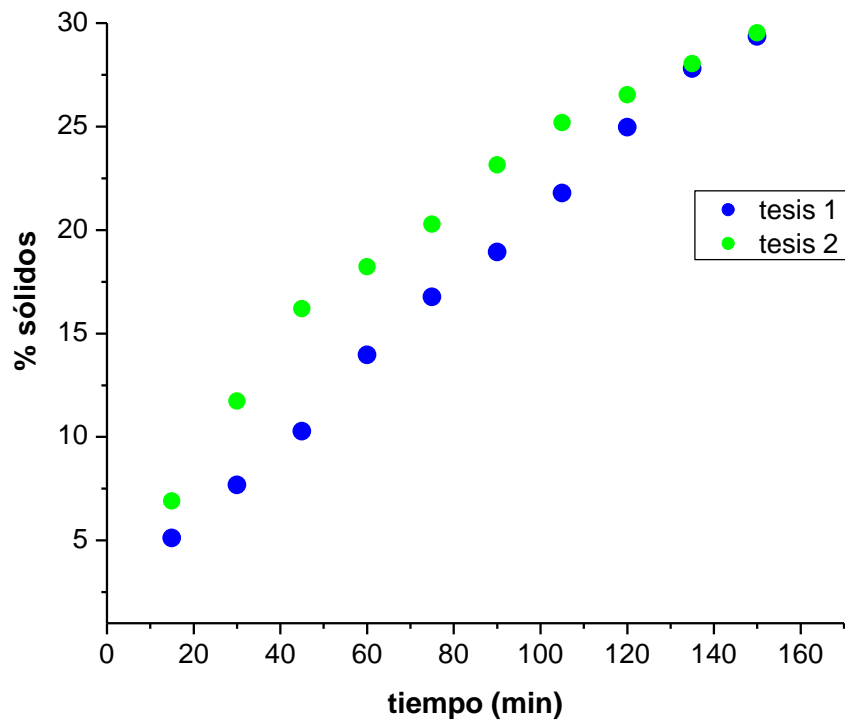
Se hizo la comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo para caracterización del látex y los resultados obtenidos en un trabajo previo de tesis de licenciatura.

Tabla 6.17. Reacción #10 Tesis de licenciatura

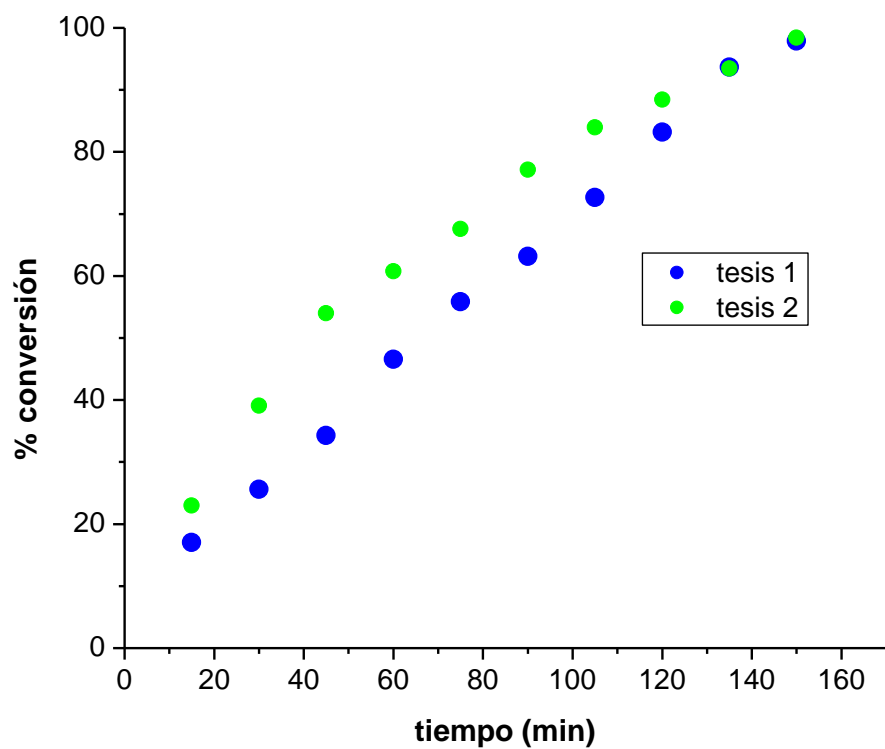
#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	15.0070	17.0025	15.1447	1.9955	0.1377	6.90	23.00
2	30	11.2341	13.2803	11.4742	2.0462	0.2401	11.73	39.11
3	45	14.2596	16.2971	14.5894	2.0375	0.3298	16.19	53.96
4	60	23.5233	25.5581	23.8940	2.0348	0.3707	18.22	60.73
5	75	11.1805	13.1725	11.5845	1.9920	0.4040	20.28	67.60
6	90	14.0324	15.9802	14.4831	1.9478	0.4507	23.14	77.13
7	105	14.3929	16.5602	14.9386	2.1673	0.5457	25.18	83.93
8	120	14.3629	16.3238	14.8831	1.9609	0.5202	26.53	88.43
9	135	13.9741	15.9859	14.5380	2.0118	0.5639	28.03	93.43
10	150	14.1505	16.2795	14.7789	2.1290	0.6284	29.52	98.39

Tabla 6.18. Reacción #4 Tesis de maestría

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	22.7569	24.6556	22.8540	1.8987	0.0971	5.11	17.05
2	30	20.5128	22.4539	20.6618	1.9411	0.1490	7.68	25.59
3	45	23.1877	25.1022	23.3846	1.9145	0.1969	10.28	34.28
4	60	14.2657	16.1118	14.5236	1.8461	0.2579	13.97	46.57
5	75	14.1435	16.1223	14.4751	1.9788	0.3316	16.76	55.86
6	90	23.0745	25.1416	23.4661	2.0671	0.3916	18.94	63.15
7	105	20.5206	22.5140	20.9550	1.9934	0.4344	21.79	72.64
8	120	23.5236	25.4860	24.0134	1.9624	0.4898	24.96	83.19
9	135	20.1852	22.1609	20.7345	1.9757	0.5493	27.8	93.68
10	150	22.2354	23.5245	22.6138	1.2891	0.3784	29.35	97.85



Gráfica 6.33. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 6.34. % de conversión vs tiempo

6.5.4 Análisis de resultados. Caracterización del látex

Para determinar las cantidades óptimas de los emulsificantes a usar en la reacción, se determinaron la tensión superficial e interfacial, teniendo como hipótesis de este trabajo que lográndose tensiones interfaciales más bajas, se logra una mejora en el tamaño de partícula del látex y por lo tanto en el desempeño de la reacción. Se efectuaron 5 reacciones de polimerización en emulsión, a partir de las condiciones de temperatura (señaladas en un trabajo anterior de tesis de licenciatura) y de composición encontradas en el trabajo actual, 3% en peso de NF10 y 2 ml de NFS, bajo concentraciones sucesivas del monómero. Se operó un porcentaje de sólidos de 30%, manteniendo la agitación y la temperatura constante durante las dos horas de reacción y la hora de agotamiento. Se trató de evitar la pérdida de monómero mediante el uso de un condensador. La hipótesis se cumplió debido a que los tamaños de partícula que se obtuvieron empleando las nuevas cantidades de emulsificante fueron menores que las obtenidos anteriormente. Los tamaños de partícula que se obtuvieron fueron de entre 120 y 130nm mientras que los obtenidos anteriormente eran de entre 150 y 190 nm. En las gráficas 6.34 y 6.35 se hizo la comparación entre los resultados obtenidos en un trabajo anterior y el trabajo actual para porcentaje de sólidos y porcentaje de conversión, a partir de estos resultados se ve que debido a las nuevas condiciones de operación del reactor para composición de los emulsificantes, se obtiene un mayor porcentaje de sólidos y un mayor porcentaje de conversión en comparación con resultados anteriores.

Los polímeros obtenidos en las 5 reacciones tuvieron porcentajes de sólidos de 29% y porcentajes de conversión entre 97 y 98% y formaron películas cualitativamente continuas, resistentes y elásticas.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

En sistemas donde se emplean tensoactivos etoxilados no iónicos, el aumento en temperatura reditúa a su vez en un aumento en la presión superficial o en una disminución de la tensión interfacial, lo anterior da como resultado tamaños de partícula menores, por lo tanto los tensoactivos etoxilados, además de lograr y de permitir desarrollar las funciones de emulsificante, tienen una función importante en la determinación de la tensión interfacial entre el sistema agua-monómero en especial cuando son operados a temperatura superior a la temperatura ambiente y en especial cuando estas temperaturas son cercanas a los puntos críticos de solubilidad inferior.

En el actual trabajo se diseñó y construyó un equipo para medir tensiones interfaciales del sistema monómero- agua con o sin la presencia de los tensoactivos correspondientes, primero sometiendo el sistema a una cantidad constante de nonil fenol etoxilado de 10 moles para posteriormente variar la concentración de nonil fenol etoxilado sulfatado. Estas pruebas de tensión interfacial se efectuaron con el método de pesada o volumen de gota ya que el sistema permite efectuar determinaciones tanto a temperatura ambiente como a temperaturas superiores a la ambiente. A través de estos experimentos se investigó la contribución y el efecto de los emulsificantes en la tensión interfacial, observando que los valores de tensión interfacial monómero-agua disminuían a consecuencia de la presencia del tensoactivo no iónico y el iónico.

El efectuar una reacción en cada una de las composiciones de tensión interfacial medidas durante el experimento representaría una labor larga y de alta inversión de tiempo, es por eso que se recurrió a los puntos extremos. Por un lado, se efectuaron reacciones de polimerización en emulsión con un contenido cero del tensoactivo no iónico y por otro lado reacciones donde la medición de la tensión interfacial había llegado a su máxima caída. Entonces cada uno de estos estados de tensión interfacial

en compañía de los dos tensoactivos, está respaldado por la presencia de una reacción de polimerización, sometida a caracterización en términos de rendimiento y de tamaño de partícula.

En la medida de la contribución y la participación de los dos tensoactivos iónico y no iónico se produce un efecto sinérgico de los tensoactivos en la tensión interfacial y es justamente en aquellas regiones o estados termodinámicos donde se alcanza una tensión interfacial menor donde se obtenga un menor tamaño de partícula. Para procesos de polimerización en emulsión el tamaño de partícula es una de las variables relevantes y fundamentales del proceso, ya que en la población destinada a procesos de polimerización en emulsión se dan por un lado micelas que aceptan gotas de monómero y que hinchan la micela pero por otro lado partículas que se rompen y dispersan en el medio ambiente y que constituyen reservas de monómero. De esta forma estados de tensión interfacial cada vez más bajos traen como consecuencia la determinación de tamaños de partícula más pequeños y mientras estas partículas sean de menor tamaño y su distribución sea uniforme o tienda a una distribución uniforme, entonces hay una mayor estabilidad del látex. Si se comparan los tamaños de partícula obtenidos en esta investigación, con los obtenidos en trabajos anteriores, se puede ver que los tamaños de partícula que se obtuvieron empleando las nuevas cantidades de los emulsificantes fueron menores que las obtenidos anteriormente.

La operación de la reacción de polimerización en las vecindades del Punto Crítico de Solubilidad Inferior produjo emulsiones estables y una alta conversión. El Punto Crítico de Solubilidad Inferior fue modificado por la presencia del iniciador y del tensoactivo iónico que actuó no sólo como hidrótrofo sino como un agente que permitió obtener tensiones interfaciales menores. Estos resultados validan la hipótesis original de esta investigación. Además de las condiciones termodinámicas volumétricas y de superficie indicadas en este trabajo, se propone una alternativa de fácil manejo para evaluar el ámbito de concentración más apropiada de emulsificante(s) La ecuación de Langmuir explica y justifica el aumento en la presión

superficial tanto por el aumento en temperatura como por el aumento en carácter hidrofóbico y por lo tanto la formación de la micela será a menores concentraciones.

A través de la concentración máxima de superficie, se definió la cantidad óptima de emulsificante, esto debido a que una deficiencia de la cantidad de emulsificante trae consigo la inestabilidad de la emulsión por la falta de cobertura superficial, por el contrario, un exceso en la cantidad de emulsificante abate la tensión superficial de la emulsión, lo que provoca una disminución de la adhesión de la película y ésta plastifica, en detrimento de sus capacidades mecánicas.

CAPÍTULO VIII APÉNDICE

8.1 MÉTODO POR PESADA Y/O VOLUMEN DE GOTA. MEDICIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL

Para las mediciones se usó una aguja de metal con diámetro externo de 0.125 cm, radio externo de 0.0625 cm y los cálculos se hicieron a la gravedad de la ciudad de México que es 977 cm/s^2

8.1.1 SISTEMA MONÓMERO + NF10 4%

Tabla 8.1. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 4%

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.26	0.01	0.24	0.19	0.83	5.92
2	0.26	0.01	0.24	0.19	0.83	5.92
3	0.27	0.01	0.24	0.18	0.83	6.13
4	0.26	0.01	0.24	0.19	0.83	5.92
5	0.27	0.01	0.24	0.18	0.83	6.13
6	0.27	0.01	0.24	0.18	0.83	6.13

Tensión Interfacial promedio = 5.99 dinas/cm

Desviación estándar = 0.12

Tabla 8.2. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 4%

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.27	0.01	0.01	0.24	0.18	0.83	6.11
2	0.26	0.01	0.01	0.23	0.19	0.83	5.89
3	0.26	0.01	0.01	0.23	0.19	0.83	5.89
4	0.27	0.01	0.01	0.24	0.18	0.83	6.11
5	0.27	0.01	0.01	0.24	0.18	0.83	6.11
6	0.27	0.01	0.01	0.24	0.18	0.83	6.11

Tensión Interfacial promedio = 5.97 dinas/cm

Desviación estándar = 0.11

8.1.2 SISTEMA MONÓMERO + NF10 1% + NFS

Volumen NF10 1% = 15 ml

Volumen NFS = 0 ml

Tabla 8.3. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.31	0.02	0.25	0.25	0.77	5.29
2	0.34	0.02	0.26	0.24	0.78	5.75
3	0.32	0.02	0.25	0.25	0.77	5.45
4	0.32	0.02	0.25	0.25	0.77	5.45

Tensión Interfacial promedio = 5.49 dinas/cm

Desviación estándar = 0.19

Tabla 8.4. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.29	0.01	0.01	0.24	0.26	0.77	4.97
2	0.34	0.02	0.02	0.26	0.24	0.78	5.73
3	0.33	0.02	0.02	0.25	0.25	0.78	5.58
4	0.31	0.02	0.02	0.25	0.25	0.77	5.27

Tensión Interfacial promedio = 5.39 dinas/cm

Desviación estándar = 0.34

SISTEMA MONÓMERO + NF10 1% + NFS

Volumen NF10 1% = 15 ml

Volumen NFS = 0.5 ml

Tabla 8.5. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (0.5ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.27	0.01	0.23	0.27	0.76	4.48
2	0.27	0.01	0.23	0.27	0.76	4.48
3	0.28	0.01	0.24	0.26	0.76	4.62
4	0.28	0.01	0.24	0.26	0.76	4.62

Tensión Interfacial promedio = 4.55 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

SISTEMA MONÓMERO + NF10 1% + NFS

Tabla 8.6. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (0.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.27	0.01	0.01	0.23	0.27	0.76	4.46
2	0.27	0.01	0.01	0.23	0.27	0.76	4.46
3	0.28	0.01	0.01	0.24	0.26	0.76	4.61
4	0.28	0.01	0.01	0.24	0.26	0.76	4.61

Tensión Interfacial promedio = 4.53 dinas/cm

Desviación estándar = 0.08

SISTEMA MONÓMERO + NF10 1% + NFS

Volumen NF10 1% = 15 ml

Volumen NFS = 1 ml

Tabla 8.7. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (1ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.24	0.01	0.23	0.27	0.75	4.21
2	0.23	0.01	0.23	0.28	0.75	4.05
3	0.25	0.01	0.23	0.27	0.75	4.37
4	0.25	0.01	0.23	0.27	0.75	4.37

Tensión Interfacial promedio = 4.25 dinas/cm

Desviación estándar = 0.15

Tabla 8.8. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (1ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.23	0.01	0.01	0.23	0.28	0.75	4.04
2	0.23	0.01	0.01	0.23	0.28	0.75	4.04
3	0.24	0.01	0.01	0.23	0.27	0.75	4.19
4	0.24	0.01	0.01	0.23	0.27	0.75	4.19

Tensión Interfacial promedio = 4.11 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

SISTEMA MONÓMERO + NF10 1% + NFS

Volumen NF10 1% = 15 ml

Volumen NFS = 1.5 ml

Tabla 8.9. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (1.5ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58
2	0.19	0.01	0.21	0.30	0.73	3.43
3	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58
4	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58

Tensión Interfacial promedio = 3.54 dinas/cm

Desviación estándar = 0.08

Tabla 8.10. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (1.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.19	0.01	0.01	0.21	0.30	0.73	3.41
2	0.19	0.01	0.01	0.21	0.30	0.73	3.41
3	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57
4	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57

Tensión Interfacial promedio = 3.49 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

SISTEMA MONÓMERO + NF10 1% + NFS

Volumen NF10 1% = 15 ml

Volumen NFS = 2 ml

Tabla 8.11. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (2ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
2	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
3	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
4	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27

Tensión Interfacial promedio = 3.27 dinas/cm

Desviación estándar = 0

Tabla 8.12. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 1% + NFS (2ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57
2	0.18	0.01	0.01	0.21	0.30	0.72	3.25
3	0.18	0.01	0.01	0.21	0.30	0.72	3.25
4	0.18	0.01	0.01	0.21	0.30	0.72	3.25

Tensión Interfacial promedio = 3.33 dinas/cm

Desviación estándar = 0.16

SISTEMA MONÓMERO + NF10 1% + NFS

Volumen NF10 1% = 15 ml

Volumen NFS = 2.5 ml

Tabla 8.13. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (2.5ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
2	0.19	0.01	0.21	0.30	0.73	3.43
3	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
4	0.19	0.01	0.21	0.30	0.73	3.43

Tensión Interfacial promedio = 3.35 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

Tabla 8.14. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (2.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.19	0.0095	0.0095	0.2115	0.2955	0.7297	-0.27031
2	0.18	0.0090	0.0090	0.2077	0.3009	0.7248	-0.27522
3	0.19	0.0095	0.0095	0.2115	0.2955	0.7297	-0.27031

Tensión Interfacial promedio = 3.36 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

8.1.3 SISTEMA MONÓMERO + NF10 2% + NFS

Volumen NF10 2% = 10 ml

Volumen NFS = 0 ml

Tabla 8.15. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.26	0.01	0.24	0.27	0.76	4.52
2	0.27	0.01	0.24	0.26	0.76	4.68
3	0.27	0.01	0.24	0.26	0.76	4.68
4	0.26	0.01	0.24	0.27	0.76	4.52

Tensión Interfacial promedio = 4.62 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

Tabla 8.16. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.26	0.01	0.01	0.23	0.27	0.76	4.50
2	0.27	0.01	0.01	0.24	0.26	0.76	4.66
3	0.26	0.01	0.01	0.23	0.27	0.76	4.50
4	0.27	0.01	0.01	0.24	0.26	0.76	4.66

Tensión Interfacial promedio = 4.61 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

SISTEMA MONÓMERO + NF10 2% + NFS

Volumen NF10 2% = 10 ml

Volumen NFS = 0.5 ml

Tabla 8.17. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (0.5ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.24	0.01	0.23	0.27	0.75	4.21
2	0.24	0.01	0.23	0.27	0.75	4.21
3	0.24	0.01	0.23	0.27	0.75	4.21
4	0.24	0.01	0.23	0.27	0.75	4.21

Tensión Interfacial promedio = 4.21 dinas/cm

Desviación estándar = 0

Tabla 8.18. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (0.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.25	0.01	0.01	0.23	0.27	0.75	4.35
2	0.25	0.01	0.01	0.23	0.27	0.75	4.35
3	0.24	0.01	0.01	0.23	0.27	0.75	4.19
4	0.25	0.01	0.01	0.23	0.27	0.75	4.35

Tensión Interfacial promedio = 4.30 dinas/cm

Desviación estándar = 0.08

SISTEMA MONÓMERO + NF10 2% + NFS

Volumen NF10 2% = 10 ml

Volumen NFS = 1 ml

Tabla 8.19. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (1ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.22	0.01	0.22	0.28	0.74	3.90
2	0.22	0.01	0.22	0.28	0.74	3.90
3	0.22	0.01	0.22	0.28	0.74	3.90
4	0.22	0.01	0.22	0.28	0.74	3.90

Tensión Superficial promedio = 3.90 dinas/cm

Desviación estándar = 0

Tabla 8.20. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (1ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.22	0.01	0.01	0.22	0.28	0.74	3.88
2	0.22	0.01	0.01	0.22	0.28	0.74	3.88
3	0.23	0.01	0.01	0.23	0.28	0.75	4.04
4	0.22	0.01	0.01	0.22	0.28	0.74	3.88

Tensión Interfacial promedio = 3.93 dinas/cm

Desviación estándar = 0.08

SISTEMA MONÓMERO + NF10 2% + NFS

Volumen NF10 2% = 10 ml

Volumen NFS = 1.5 ml

Tabla 8.21. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (1.5ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58
2	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58
3	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58
4	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58

Tensión Interfacial promedio = 3.58 dinas/cm

Desviación estándar = 0

Tabla 8.22. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (1.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57
2	0.21	0.01	0.01	0.22	0.29	0.74	3.73
3	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57
4	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57

Tensión Interfacial promedio = 3.62 dinas/cm

Desviación estándar = 0.08

SISTEMA MONÓMERO + NF10 2% + NFS

Volumen NF10 2% = 10 ml

Volumen NFS = 2.0 ml

Tabla 8.23. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (2ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
2	0.19	0.01	0.21	0.30	0.73	3.43
3	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
4	0.19	0.01	0.21	0.30	0.73	3.43

Tensión Interfacial promedio = 3.37 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

Tabla 8.24. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (2ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.18	0.01	0.01	0.21	0.30	0.72	3.25
2	0.19	0.01	0.01	0.21	0.30	0.73	3.41
3	0.18	0.01	0.01	0.21	0.30	0.72	3.25
4	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57

Tensión Interfacial promedio = 3.41 dinas/cm

Desviación estándar = 0.15

SISTEMA MONÓMERO + NF10 2% + NFS

Volumen NF10 2% = 10 ml

Volumen NFS = 2.5 ml

Tabla 8.25. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (2.5ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
2	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
3	0.19	0.01	0.21	0.30	0.73	3.43
4	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58

Tensión Interfacial promedio = 3.43 dinas/cm

Desviación estándar = 0.15

Tabla 8.26. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 2% + NFS (2.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.19	0.01	0.01	0.21	0.30	0.73	3.41
2	0.19	0.01	0.01	0.21	0.30	0.73	3.41
3	0.18	0.01	0.01	0.21	0.30	0.72	3.25

Tensión Interfacial promedio = 3.36 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

8.1.4 SISTEMA MONÓMERO + NF10 3% + NFS

Volumen NF10 3% = 10 ml

Volumen NFS = 0 ml

Tabla 8.27. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 3% + NFS

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor
1	0.29	0.01	0.24	0.26	0.77	4.99
2	0.29	0.01	0.24	0.26	0.77	4.99
3	0.30	0.02	0.25	0.25	0.77	5.14
4	0.30	0.02	0.25	0.25	0.77	5.14

Tensión Interfacial promedio = 5.06dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

Tabla 8.28. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 3% + NFS

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.30	0.01	0.01	0.25	0.25	0.77	5.12
2	0.29	0.01	0.01	0.24	0.26	0.77	4.97
3	0.30	0.01	0.01	0.25	0.25	0.77	5.12
4	0.30	0.01	0.01	0.25	0.25	0.77	5.12

Tensión Interfacial promedio = 5.08dinas/cm

Desviación estándar = 0.08

SISTEMA MONÓMERO + NF10 3% + NFS

Volumen NF10 3% = 10 ml

Volumen NFS = 0.5 ml

Tabla 8.29. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 3% + NFS (0.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor
1	0.25	0.01	0.23	0.27	0.75	4.37
2	0.25	0.01	0.23	0.27	0.75	4.37
3	0.25	0.01	0.23	0.27	0.75	4.37
4	0.25	0.01	0.23	0.27	0.75	4.37

Tensión Interfacial promedio = 4.37 dinas/cm

Desviación estándar = 0

Tabla 8.30. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 3% + NFS (0.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.25	0.01	0.01	0.23	0.27	0.75	4.35
2	0.23	0.01	0.01	0.23	0.28	0.75	4.04
3	0.25	0.01	0.01	0.23	0.27	0.75	4.35
4	0.25	0.01	0.01	0.23	0.27	0.75	4.35

Tensión Interfacial promedio = 4.27 dinas/cm

Desviación estándar = 0.16

SISTEMA MONÓMERO + NF10 3% + NFS

Volumen NF10 3% = 10 ml

Volumen NFS = 1 ml

Tabla 8.31. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 3% + NFS (1ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.21	0.01	0.22	0.29	0.74	3.74
2	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58
3	0.21	0.01	0.22	0.29	0.74	3.74
4	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58

Tensión Interfacial promedio = 3.67 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

Tabla 8.32. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 3% + NFS (1ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57
2	0.21	0.01	0.01	0.22	0.29	0.74	3.73
3	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57
4	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57

Tensión Interfacial promedio = 3.61 dinas/cm

Desviación estándar = 0.08

SISTEMA MONÓMERO + NF10 3% + NFS

Volumen NF10 3% = 10 ml

Volumen NFS = 1.5 ml

Tabla 8.33. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 3% + NFS (1.5ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.19	0.01	0.21	0.30	0.73	3.43
2	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
3	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
4	0.17	0.01	0.20	0.31	0.72	3.11

Tensión Interfacial promedio = 3.27 dinas/cm

Desviación estándar = 0.13

Tabla 8.34. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 3% + NFS (1.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.19	0.01	0.01	0.21	0.30	0.73	3.41
2	0.18	0.01	0.01	0.21	0.30	0.72	3.25
3	0.19	0.01	0.01	0.21	0.30	0.73	3.41
4	0.16	0.01	0.01	0.20	0.31	0.71	2.94

Tensión Interfacial promedio = 3.25 dinas/cm

Desviación estándar = 0.22

SISTEMA MONÓMERO + NF10 3% + NFS

Volumen NF10 3% = 10 ml

Volumen NFS = 2 ml

Tabla 8.35. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 3% + NFS (2ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.17	0.01	0.20	0.31	0.72	3.11
2	0.17	0.01	0.20	0.31	0.72	3.11
3	0.17	0.01	0.20	0.30	0.72	3.11
4	0.17	0.01	0.20	0.31	0.72	3.11

Tensión Interfacial promedio = 3.11 dinas/cm

Desviación estándar = 0

Tabla 8.36. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 3% + NFS (2ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.17	0.01	0.01	0.20	0.31	0.72	3.10
2	0.17	0.01	0.01	0.20	0.31	0.72	3.10
3	0.17	0.01	0.01	0.20	0.30	0.72	3.10
4	0.17	0.01	0.01	0.20	0.31	0.72	3.10

Tensión Interfacial promedio = 3.10 dinas/cm

Desviación estándar = 0

SISTEMA MONÓMERO + NF10 3% + NFS

Volumen NF10 3% = 10 ml

Volumen NFS = 2.5 ml

Tabla 8.37. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 3% + NFS (2.5ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
2	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
3	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
4	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27

Tensión Interfacial promedio = 3.27 dinas/cm

Desviación estándar = 0

Tabla 8.38. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 3% + NFS (2.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.18	0.01	0.01	0.21	0.30	0.72	3.25
2	0.18	0.01	0.01	0.21	0.30	0.72	3.25
3	0.18	0.01	0.01	0.21	0.30	0.72	3.25

Tensión Interfacial promedio = 3.25 dinas/cm

Desviación estándar = 0

8.1.5 SISTEMA MONÓMERO + NF10 4% + NFS

Volumen NF10 4% = 10 ml

Volumen NFS = 0 ml

Tabla 8.39. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.29	0.01	0.24	0.26	0.77	4.99
2	0.28	0.01	0.24	0.26	0.76	4.83
3	0.28	0.01	0.24	0.26	0.76	4.83

Tensión Interfacial promedio = 4.88 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

Tabla 8.40. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.30	0.01	0.01	0.25	0.25	0.77	5.12
2	0.28	0.01	0.01	0.24	0.26	0.76	4.81
3	0.27	0.01	0.01	0.24	0.26	0.76	4.66

Tensión Interfacial promedio = 4.86 dinas/cm

Desviación estándar = 0.24

SISTEMA MONÓMERO + NF10 4% + NFS

Volumen NF10 4% = 10 ml

Volumen NFS = 0.5 ml

Tabla 8.41. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (0.5ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ(dinas/cm)
1	0.24	0.01	0.23	0.27	0.75	4.21
2	0.24	0.01	0.23	0.27	0.75	4.21
3	0.23	0.01	0.23	0.28	0.75	4.05

Tensión Interfacial promedio = 4.16 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

Tabla 8.42. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (0.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.24	0.01	0.01	0.23	0.27	0.75	4.19
2	0.23	0.01	0.01	0.23	0.28	0.75	4.04
3	0.24	0.01	0.01	0.23	0.27	0.75	4.19

Tensión Interfacial promedio = 4.16 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

SISTEMA MONÓMERO + NF10 4% + NFS

Volumen NF10 4% = 10 ml

Volumen NFS = 1 ml

Tabla 8.43. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (1ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.22	0.01	0.22	0.28	0.74	3.90
2	0.22	0.01	0.22	0.28	0.74	3.90
3	0.23	0.01	0.23	0.28	0.75	4.05

Tensión Interfacial promedio = 3.95 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

Tabla 8.44. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (1ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.22	0.01	0.01	0.22	0.28	0.74	3.88
2	0.23	0.01	0.01	0.23	0.28	0.75	4.04
3	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57

Tensión Interfacial promedio = 3.96 dinas/cm

Desviación estándar = 0.24

SISTEMA MONÓMERO + NF10 4% + NFS

Volumen NF10 4% = 10 ml

Volumen NFS = 1.5 ml

Tabla 8.45. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (1.5ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58
2	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58
3	0.21	0.01	0.22	0.29	0.74	3.74

Tensión Interfacial promedio = 3.64 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

Tabla 8.46. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (1.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57
2	0.20	0.01	0.01	0.22	0.29	0.73	3.57
3	0.19	0.01	0.01	0.21	0.30	0.73	3.41

Tensión Interfacial promedio = 3.57 dinas/cm

Desviación estándar = 0.09

SISTEMA MONÓMERO + NF10 4% + NFS

Volumen NF10 4% = 10 ml

Volumen NFS = 2.0 ml

Tabla 8.47. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (2ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.20	0.01	0.22	0.29	0.73	3.58
2	0.19	0.01	0.21	0.30	0.73	3.43
3	0.21	0.01	0.22	0.29	0.74	3.74

Tensión Interfacial promedio = 3.58 dinas/cm

Desviación estándar = 0.16

Tabla 8.48. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (2ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.19	0.01	0.01	0.21	0.30	0.73	3.41
2	0.19	0.01	0.01	0.21	0.30	0.73	3.41
3	0.21	0.01	0.01	0.22	0.29	0.74	3.73

Tensión Interfacial promedio = 3.52 dinas/cm
 Desviación estándar = 0.18

SISTEMA MONÓMERO + NF10 4% + NFS

Volumen NF10 4% = 10 ml

Volumen NFS = 2.5 ml

Tabla 8.49. Método por volumen de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (2.5ml)

Medición	V total (cm ³)	V gota (cm)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.19	0.01	0.21	0.30	0.73	3.43
2	0.18	0.01	0.21	0.30	0.73	3.27
3	0.19	0.01	0.21	0.30	0.73	3.43

Tensión Interfacial promedio = 3.37 dinas/cm
 Desviación estándar = 0.09

Tabla 8.50. Método por pesada de gota. Sistema monómero + NF10 4% + NFS (2.5ml)

Medición	masa gotas(g)	masa 1 gota(g)	V gota (cm ³)	V ^{1/3}	r/V ^{1/3}	factor	σ (dinas/cm)
1	0.18	0.01	0.01	0.21	0.30	0.72	3.25
2	0.19	0.01	0.01	0.21	0.30	0.73	3.41
3	0.19	0.01	0.01	0.21	0.30	0.73	3.41

Tensión Interfacial promedio = 3.36 dinas/cm
 Desviación estándar = 0.09

8.2 MEDICIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL POR EL MÉTODO DEL ANILLO

El diámetro del anillo es de 5.992 cm, su radio externo R es de 2.996cm, su radio interno r, es de 0.056 cm. R/r es 53.6. Los cálculos se hicieron tomando la aceleración de la gravedad como 977.94 cm/s².

8.2.1 Sistema NF10 1% NFS

Tabla 8.51. Mediciones por el método del anillo a 25°C. Sistema NF10 1% NFS

conc NFS	0	0.03	0.06	0.09	0.12
NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
1	0.42	0.44	0.46	0.46	0.47
2	0.42	0.44	0.46	0.46	0.47
3	0.42	0.45	0.46	0.46	0.47
4	0.42	0.44	0.46	0.46	0.47
5	0.42	0.44	0.46	0.46	0.47
Promedio	0.42	0.44	0.46	0.46	0.47
σ(dinas/cm)	34.24	36.15	37.51	37.67	38.22

Tabla 8.52. Mediciones por el método del anillo a 40°C. Sistema NF10 1% NFS

NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
1	0.40	0.42	0.43	0.44	0.45
2	0.40	0.42	0.43	0.44	0.45
3	0.40	0.42	0.43	0.44	0.45
4	0.40	0.42	0.43	0.44	0.45
5	0.40	0.42	0.43	0.44	0.45
Promedio	0.40	0.42	0.43	0.44	0.45
σ(dinas/cm)	32.83	34.25	35.17	36.07	36.40

Tabla 8.53. Mediciones por el método del anillo a 70°C. Sistema NF10 1% NFS

NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
1	0.38	0.39	0.40	0.41	0.41
2	0.38	0.39	0.40	0.41	0.41
3	0.38	0.39	0.40	0.41	0.41
4	0.38	0.39	0.40	0.41	0.41
5	0.38	0.39	0.40	0.41	0.41
Promedio	0.38	0.39	0.40	0.41	0.41
σ(dinas/cm)	30.78	31.87	32.87	33.26	33.62

8.2.2 Sistema NF10 2% NFS

Tabla 8.54. Mediciones por el método del anillo a 25°C. Sistema NF10 2% NFS

conc NFS	0	0.5	1.0	1.5	2.0
NFS (ml)	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00
1	0.42	0.43	0.44	0.44	0.45
2	0.42	0.43	0.44	0.45	0.45
3	0.42	0.43	0.44	0.44	0.45
4	0.42	0.43	0.44	0.45	0.45
5	0.42	0.43	0.44	0.44	0.45
Promedio	0.42	0.43	0.44	0.44	0.45
σ(dinas/cm)	34.13	34.99	35.69	36.26	36.54

Tabla 8.55. Mediciones por el método del anillo a 40°C. Sistema NF10 2% NFS

NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
1	0.40	0.41	0.42	0.43	0.43
2	0.40	0.41	0.42	0.43	0.43
3	0.40	0.41	0.42	0.43	0.43
4	0.40	0.41	0.42	0.43	0.43
5	0.40	0.41	0.42	0.43	0.43
Promedio	0.40	0.41	0.42	0.43	0.43
σ(dinas/cm)	32.79	33.77	34.40	35.14	35.38

Tabla 8.56. Mediciones por el método del anillo a 70°C. Sistema NF10 2% NFS

NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
1	0.38	0.39	0.39	0.39	0.40
2	0.38	0.39	0.39	0.39	0.40
3	0.38	0.38	0.39	0.39	0.40
4	0.38	0.38	0.39	0.39	0.40
5	0.38	0.38	0.39	0.39	0.40
Promedio	0.38	0.38	0.39	0.39	0.40
σ(dinas/cm)	30.93	31.37	31.81	32.14	32.41

8.2.3 Sistema NF10 3% NFS

Tabla 8.57. Mediciones por el método del anillo a 25°C. Sistema NF10 3% NFS

conc NFS	0	0.5	1.0	1.5	2.0
NFS (ml)	0	0.5	1	1.5	2
1	0.42	0.43	0.44	0.45	0.45
2	0.42	0.43	0.44	0.45	0.45
3	0.42	0.43	0.44	0.45	0.45
4	0.42	0.43	0.44	0.45	0.45
5	0.42	0.43	0.44	0.45	0.45
Promedio	0.42	0.43	0.44	0.45	0.45
σ(dinas/cm)	34.45	35.30	35.76	36.31	36.41

Tabla 8.58. Mediciones por el método del anillo a 40°C. Sistema NF10 3% NFS

NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
1	0.40	0.41	0.41	0.42	0.42
2	0.40	0.41	0.41	0.42	0.42
3	0.40	0.41	0.41	0.42	0.42
4	0.40	0.41	0.41	0.42	0.42
5	0.40	0.41	0.41	0.42	0.42
Promedio	0.40	0.41	0.41	0.42	0.42
σ(dinas/cm)	32.74	33.21	33.69	34.19	34.45

Tabla 8.59. Mediciones por el método del anillo a 70°C. Sistema NF10 3% NFS

NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
1	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39
2	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39
3	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39
4	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39
5	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39
Promedio	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39
σ(dinas/cm)	30.90	31.17	31.56	31.78	32.12

8.2.4 Sistema NF10 4% NFS

Tabla 8.60. Mediciones por el método del anillo a 25°C. Sistema NF10 4% NFS

NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
1	0.42	0.42	0.43	0.43	0.44
2	0.42	0.42	0.43	0.44	0.44
3	0.42	0.42	0.43	0.43	0.44
4	0.42	0.42	0.43	0.43	0.44
5	0.42	0.42	0.43	0.44	0.44
Promedio	0.42	0.42	0.43	0.43	0.44
σ (dinas/cm)	34.13	34.29	35.02	35.48	36.07

Tabla 8.61. Mediciones por el método del anillo a 40°C. Sistema NF10 4% NFS

NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
1	0.41	0.41	0.41	0.41	0.42
2	0.41	0.41	0.41	0.41	0.42
3	0.41	0.41	0.41	0.41	0.42
4	0.41	0.41	0.41	0.41	0.42
5	0.41	0.41	0.41	0.41	0.42
Promedio	0.41	0.41	0.41	0.41	0.42
σ (dinas/cm)	33.10	33.56	33.70	33.78	33.95

Tabla 8.62. Mediciones por el método del anillo a 70°C. Sistema NF10 4% NFS

NFS (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
1	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39
2	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39
3	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39
4	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39
5	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39
Promedio	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39
σ (dinas/cm)	30.68	30.93	31.14	31.52	31.91

8.3 CARACTERIZACIÓN.PORCENTAJE DE SÓLIDOS Y DE CONVERSIÓN

Reacción #2

Condiciones de operación:

Solución:

NF10 3 %: 200 ml

NFS: 2 ml

Iniciador: 0.05 g

Reactor de 250 ml:

Temperatura: 80°C

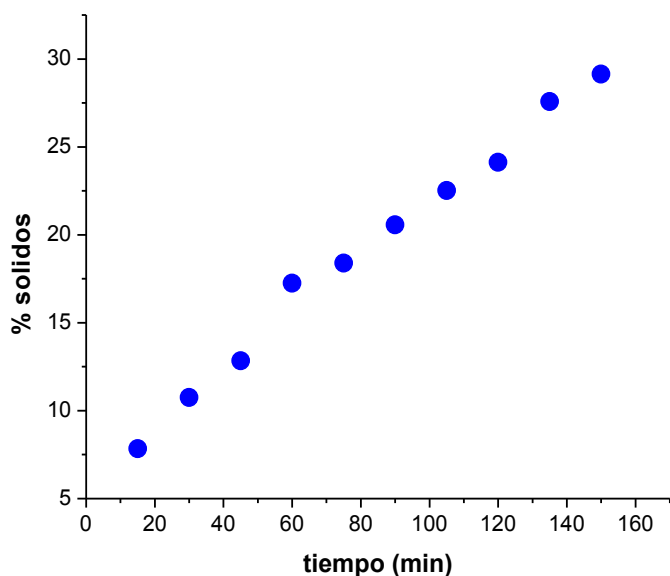
Tiempo de adición: 2h

Tiempo de agotamiento: 1h

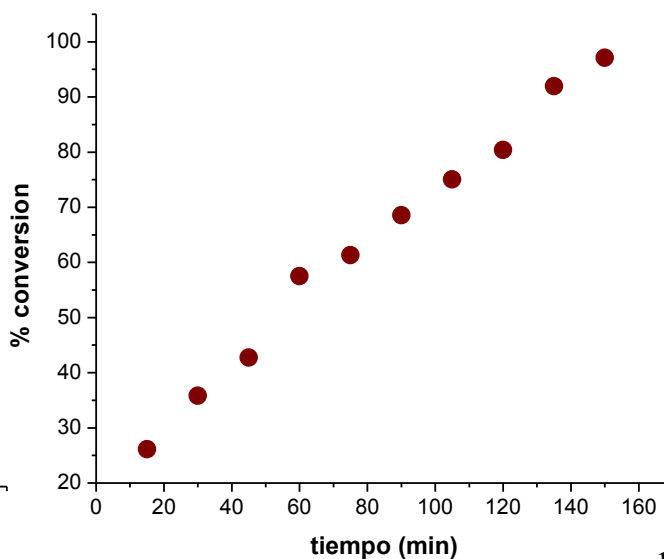
Velocidad de adición: 30 ml/h

Tabla 8.63. Reacción #2

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	14.4151	16.3852	14.5695	1.9701	0.1544	7.84	26.12
2	30	14.1540	15.9652	14.3486	1.8112	0.1946	10.74	35.81
3	45	15.0063	16.8116	15.2379	1.8053	0.2316	12.83	42.76
4	60	13.9743	15.8040	14.2899	1.8297	0.3156	17.25	57.50
5	75	23.5227	25.4612	23.8793	1.9385	0.3566	18.40	61.32
6	90	14.2648	16.0289	14.6276	1.7641	0.3628	20.57	68.55
7	105	20.4430	22.3047	20.8621	1.8617	0.4191	22.51	75.04
8	120	10.6614	12.5901	11.1267	1.9287	0.4653	24.13	80.42
9	135	11.1801	12.8153	11.6411	1.6352	0.4610	28.19	93.97
10	150	20.1845	23.0643	21.0336	2.8798	0.8491	29.48	98.28



Gráfica 8.1. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 8.2. % de conversión vs tiempo

Reacción #3

Condiciones de operación:

Solución:

NF10 3%: 200 ml

NFS: 2 ml

Iniciador: 0.05 g

Reactor de 250 ml:

Temperatura: 80°C

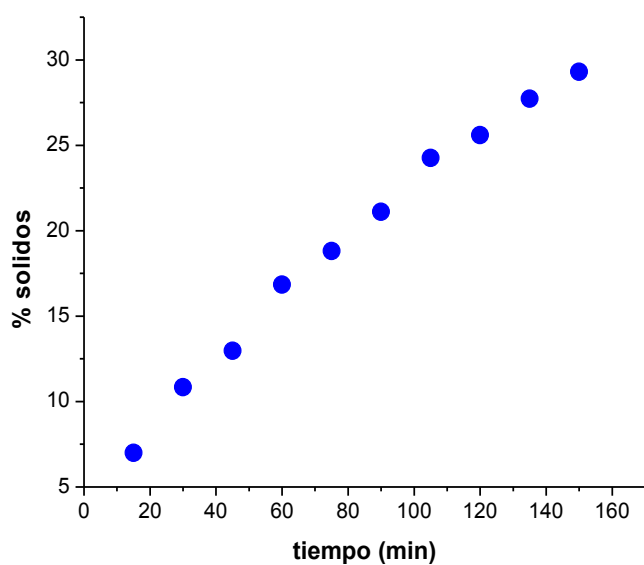
Tiempo de adición: 2h

Tiempo de agotamiento: 1h

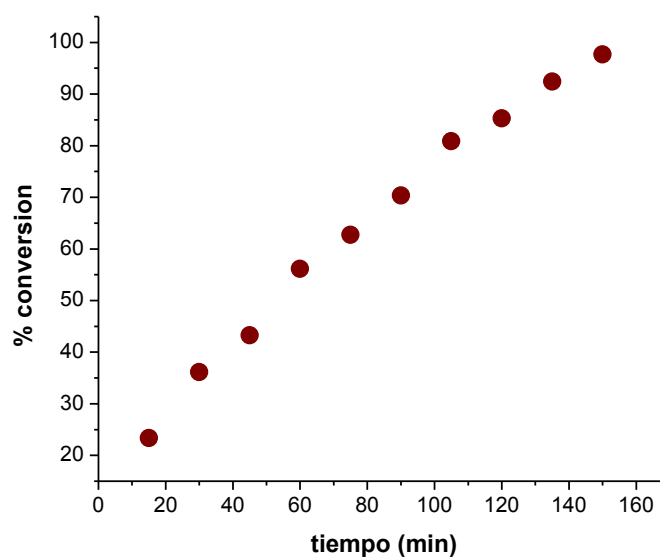
Velocidad de adición: 30 ml/h

Tabla 8.64. Reacción #3

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	11.1403	13.1411	11.2821	2.0008	0.1418	7.09	23.62
2	30	14.1123	16.1343	14.3205	2.0220	0.2082	10.30	34.32
3	45	13.9349	15.7851	14.1700	1.8502	0.2351	12.71	42.36
4	60	11.2631	13.1092	11.5723	1.8461	0.3092	16.75	55.83
5	75	14.9509	16.9701	15.3335	2.0192	0.3826	18.95	63.16
6	90	23.4452	25.4252	23.8819	1.9800	0.4367	22.06	73.52
7	105	13.9833	16.5115	14.5702	2.5282	0.5869	23.21	77.38
8	120	14.3145	16.4200	14.8511	2.1055	0.5366	25.49	84.95
9	135	20.3960	22.4163	20.9513	2.0203	0.5553	27.49	91.62
10	150	14.3487	16.4937	14.9812	2.1450	0.6325	29.49	98.29



Gráfica 8.3. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 8.4. % de conversión vs tiempo

Reacción #4

Condiciones de operación:

Solución:

NF10 3 %: 200 ml

NFS: 2 ml

Iniciador: 0.05 g

Reactor de 250 ml:

Temperatura: 80°C

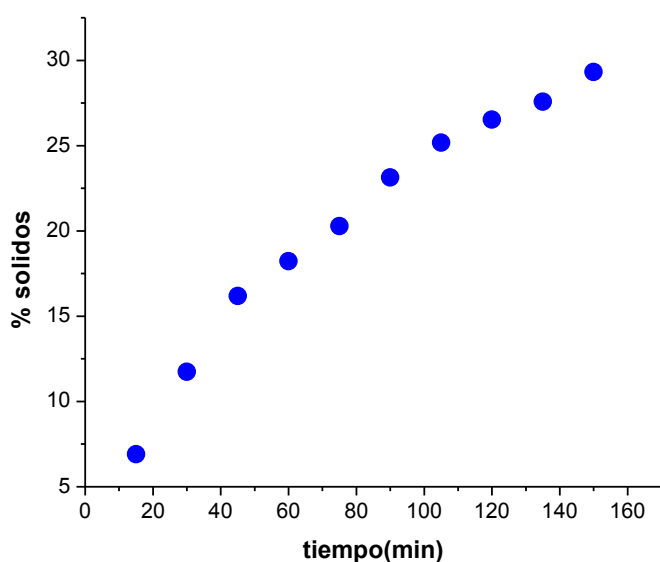
Tiempo de adición: 2h

Tiempo de agotamiento: 1h

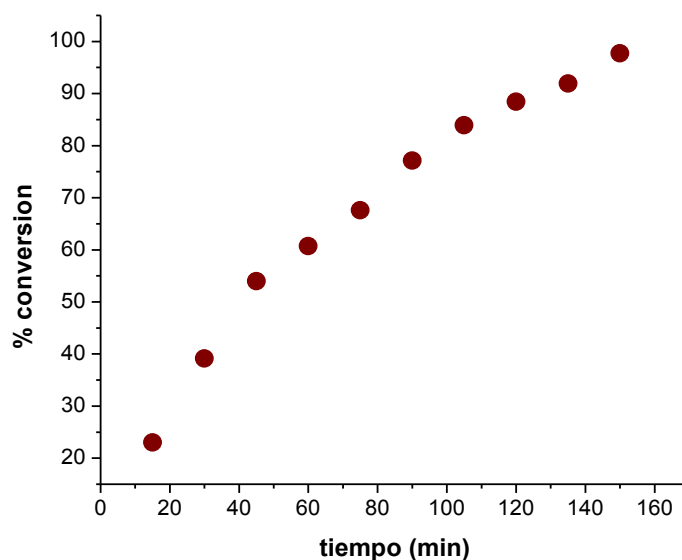
Velocidad de adición: 30ml/h

Tabla 8.65. Reacción #4

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	15.0070	17.0025	15.1447	1.9955	0.1377	6.90	23.00
2	30	11.2341	13.2803	11.4742	2.0462	0.2401	11.73	39.11
3	45	14.2596	16.2971	14.5894	2.0375	0.3298	16.19	53.96
4	60	23.5233	25.5581	23.8940	2.0348	0.3707	18.22	60.73
5	75	11.1805	13.1725	11.5845	1.9920	0.4040	20.28	67.60
6	90	14.0324	15.9802	14.4831	1.9478	0.4507	23.14	77.13
7	105	14.3929	16.5602	14.9386	2.1673	0.5457	25.18	83.93
8	120	14.3629	16.3238	14.8831	1.9609	0.5202	26.53	88.43
9	135	13.9741	15.9859	14.5380	2.0118	0.5639	28.03	93.43
10	150	14.1505	16.2795	14.7789	2.1290	0.6284	29.52	98.39



Gráfica 8.5. % de sólidos vs tiempo



Gráfica 8.6. % de conversión vs tiempo

Reacción #5

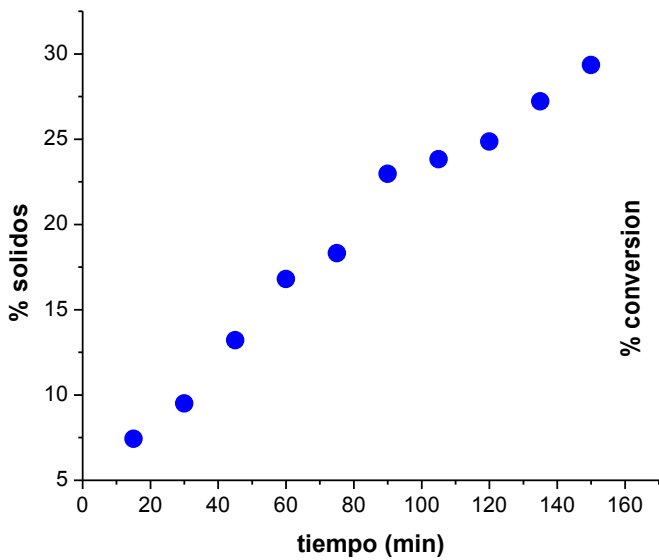
Condiciones de operación:

Solución:
 NF10 3 %: 200 ml
 NFS: 2 ml
 Iniciador: 0.05 g

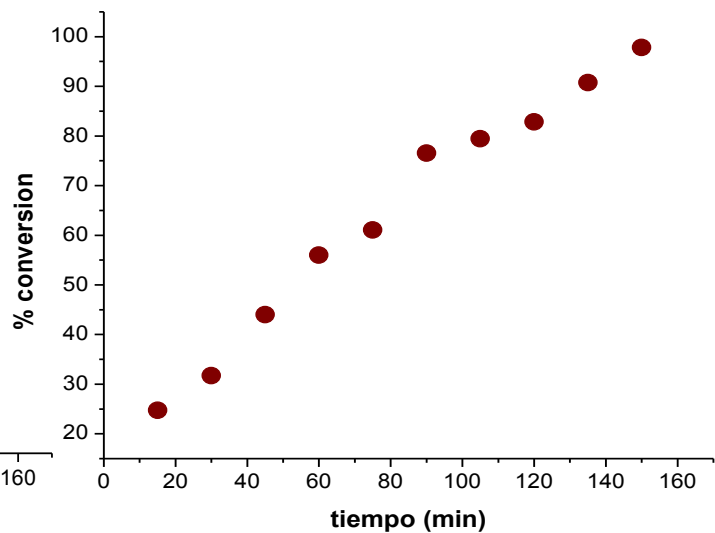
Reactor de 250 ml:
 Temperatura: 80°C
 Tiempo de adición: 2h
 Tiempo de agotamiento: 1h
 Velocidad de adición: 30 ml/h

Tabla 8.66. Reacción #5

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% S	%C
	min	g	g	g	g	g		
1	15	15.0075	18.0622	15.2343	3.0547	0.2268	7.42	24.75
2	30	23.5252	26.6419	23.8216	3.1167	0.2964	9.51	31.70
3	45	14.2034	17.2750	14.6090	3.0716	0.4056	13.20	44.02
4	60	14.3672	17.3747	14.8726	3.0075	0.5054	16.80	56.02
5	75	14.0534	17.1670	14.6238	3.1136	0.5704	18.32	61.07
6	90	11.1819	14.3150	11.9015	3.1331	0.7196	22.97	76.56
7	105	14.2587	17.1819	14.9553	2.9232	0.6966	23.83	79.43
8	120	11.2356	14.2678	11.9892	3.0322	0.7536	24.85	82.84
9	135	14.2645	17.2068	15.0654	2.9423	0.8009	27.22	90.73
10	150	11.2183	14.3240	12.1327	3.1057	0.9144	29.44	98.14



Gráfica 8.7. % de conversión vs tiempo



Gráfica 8.8. % de conversión vs tiempo