CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Estudio de los factores determinantes de la distribución de tamaño de partícula en la polimerización en emulsión y su aplicación en la síntesis de partículas nanométricas núcleo – coraza.

Por:

Lorena Farías Cepeda

TESIS

Presentada como requisito parcial para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Saltillo, Coahuila. Diciembre del 2009.

Esta tesis está dedicada a las personas
más importantes en mi vida,
mis padres Heberto y Yolanda,
mi hermana Fabiola
y a mi esposo Jesús.

AGRADECIMIENTOS

Si tú estás conmigo, nada me falta. Gracias Dios, por el don de la vida y por las experiencias que me has ofrecido a lo largo del camino.

A mis padres, Heberto Farías Garza y Yolanda Cepeda Lomelí, por toda su comprensión y apoyo. Por darme toda la libertad para realizar mis más grandes anhelos.

A mi esposo Jesús Esquivel González por todo tu amor, comprensión y paciencia.

Al CIP-COMEX por el financiamiento de una parte de este proyecto de investigación y al CONACyT por la beca otorgada para la realización de esta investigación así como el financiamiento del proyecto 62047.

Al CIQA, por permitirme hacer uso de sus instalaciones y equipo.

Al Dr. Jorge Herrera Ordóñez y al Dr. Enrique Saldívar Guerra, por compartir sus conocimientos, consejos y su invaluable apoyo.

Al Prof. Mamoru Nomura por su orientación para la determinación de la fracción volumen de monómero en las partículas.

A la Dra. Esmeralda Saucedo y a M. C. María Luisa López Quintanilla por su ayuda para obtener las micrografías mediante STEM de las nanopartículas obtenidas en esta investigación.

A Tec. Josefina Zamora por su ayuda para operar el microscopio óptico para la determinación del tamaño de gota.

A M.C. Gabriela Padrón por la capacitación que me brindo en el uso de la centrifuga.

A M.C. Hortensia Maldonado Textle por su ayuda en la caracterización de pesos moleculares (GPC).

A la Sra. Patricia Siller por la ayuda en la búsqueda y recopilación de información bibliográfica.

A los doctores: Guillermo López, Graciela Morales, Rafael Salazar, Roberto Olayo y René D. Peralta por sus valiosos comentarios para el enriquecimiento de este trabajo.

A mis compañeros de generación, Fátima, Griselda, Ma. Elena, Javier y Carlos, así como a Leonor, Alondra, Elisa, Diana y a Oscar (Palma) por haberme brindado su amistad y como olvidar las sobremesas a la hora de la comida donde cambiábamos al CIQA y al mundo entero.

A todo el personal del departamento de Procesos de Polimerización, por sus enseñanzas y ayuda,

A todas las personas que colaboraron de manera directa o indirecta para la realización de este trabajo.

Índice General.

Resumen. xxiii
Introducción. 1
1. Generalidades. 7
1.1. Polimerización en emulsión y sus componentes. 7
1.1.1. Agua. 9
1.1.2. Tensoactivo (S). 9
1.1.3. Monómero (M). 11
1.1.4. Iniciador (I). 12
1.2. Teoría clásica de la polimerización en emulsión. 12
1.2.1. Concentración de monómero en las partículas. 18
1.2.2. Efecto del grado de compartimentación en la amplitud de la distribución de tamaño de partícula. 19
1.3. Mecanismos de nucleación. 20
1.4. Los coloides y la polimerización en emulsión. 23
1.4.1. Determinación de la concentración micelar crítica mediante tensiometría. 29
1.4.2. Métodos para determinar el tamaño de partícula en un coloide. 32
2. Antecedentes. 43
2.1. Síntesis de partículas de distribución de tamaño estrecha. 43
2.2. Aspectos cinéticos de la síntesis de partículas núcleo – coraza. 49
2.3. Recapitulación. 52
2.4. Objetivos generales y particulares. 54
3. Parte experimental. 59
3.1. Material 59
3.2. Metodología experimental 59
3.2.1. Procedimiento de la caracterización físico-química de los tensoactivos. 60
3.2.2. Procedimiento de las polimerizaciones en emulsión en general. 60
3.2.3. Comparación de las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas por las diferentes técnicas utilizadas. 64
3.2.4. Determinación del promedio y la distribución de tamaño de partícula (DTP). 66

4. Caracterización físico-química de los tensoactivos. 73
4.1.1. Determinación de la Concentración Micelar Crítica. 73
4.1.2. Determinación del área específica a_s en presencia partículas de polímero. 78
5. Desarrollo de tecnología para CIP-COMEX. 85
5.1. Polimerizaciones en emulsión libres de tensoactivo: selección de la concentración de iniciador. 86
5.2. Polimerizaciones en emulsión en presencia de tensoactivo: selección del tipo de tensoactivo. 89
5.3. Síntesis del núcleo por debajo de la concentración micelar crítica del MA80: esfuerzos para disminuir la amplitud de la distribución de tamaños de partícula. 94
5.3.1. Aumento del contenido de polímero y entrecruzamiento del núcleo con divinil-benceno. 94
5.4. Síntesis de partículas núcleo - coraza debajo de la concentración micelar crítica. 108
5.5. Síntesis de partículas núcleo - coraza arriba de la concentración micelar critica. 111
5.6. Recapitulación. 115
6. Modelación del efecto del tensoactivo en el hinchamiento de nanopartículas poliméricas. 119
7. Efecto del tensoactivo y su concentración en la cinética y amplitud de la distribución de tamaño de partícula. 137
7.1. Efecto del tipo y concentración inicial de tensoactivo en aspectos cinéticos de la polimerización en emulsión. 137
7.2. Efecto del tipo y concentración inicial de tensoactivo en la distribución de tamaño de partícula. 146
7.2.1. Efecto de la velocidad de agitación en la distribución de tamaño de partícula. 150
8. Efecto de otros factores en la cinética y amplitud de la distribución de tamaño de partícula. 155
8.1. Efecto del iniciador en la distribución de tamaño de partícula para reacciones realizadas a 0.5×CMC con SDS y MA80. 155
8.2. Efecto del aumento del contenido de polímero en la CMC del MA80 en la distribución de tamaño de partícula. 157

8.3. Efecto de la presencia del comonómero iónico estiren sulfonato de sodio. 159
9. Conclusiones. 169
9.1. Trabajo a Futuro 171
Apéndice A: Obtención de la ecuación para estimar la fracción volumen de monómero en partículas de polímero mediante el método gravimétrico. 173
Apéndice B: Obtención de la ecuación para estimar la fracción volumen de tensoactivo. 175
Apéndice C: Obtención de la relación entre surfactante libre y la cobertura de tensoactivo. 176
Referencias 179

Índice de Figuras.

Figura 1.1. Estructura general de un tensoactivo y la representación esquemática aproximada del corte de una micela esférica y de la concentración micelar critica. 10
Figura 1.2. Micela y otras estructuras de autoasociación de moléculas de tensoactivo[15]. ... 11
Figura 1.3. Evolución de algunos parámetros característicos durante una polimerización en emulsión. 14
Figura 1.4. Representación simplificada de los tres intervalos de una polimerización en emulsión. 15
Figura 1.5. Efecto del caso cinético de la polimerización en emulsión en la amplitud de la distribución de tamaños de partícula. 20
Figura 1.6. Mecanismos de formación de partículas. 22
Figura 1.7. Dos Maneras de Visualizar la Doble Capa. La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide. [www.zeta-meter.com] 24
Figura 1.8. Representación de fuerzas de atracción (izquierda) y repulsión (derecha) de partículas. 25
Figura 1.9. Representación esquemática de los tres tipos de repulsión[37]. 26
Figura 1.10. La curva de energía neta de interacción se forma al substraer la curva de atracción de la curva de repulsión. [www.zeta-meter.com] 27
Figura 1.11. Evolución de potencial repulsivo en la superficie con respecto a la longitud de la doble capa, para un electrolito simétrico a tres concentraciones.[35] 28
Figura 1.12. Esquema de las fuerzas que actúan en una molécula de líquido en el seno del líquido y en la superficie[39]. 29
Figura 1.13. Etapas del método del anillo de DuNouy para la medición de la tensión interfacial. 31
Figura 1.14. La variación de la tensión superficial vs. la concentración de surfactante permite determinar la Concentración Micelar Crítica [37]. 32

Figura 1.15. Esquema del principio de separación de la técnica de fraccionación en un flujo bajo un campo de flujo asimétrico. http://www.wyatt.com/theory/fieldflowfractionation/ 36
Figura 1.16. Aproximación burda de la operación del microscopia electrónica de barrido - transmisión (STEM). 37
Figura 1.17. Ejemplo de una micrografía obtenida mediante STEM en la que se muestran partículas de poliestireno sintetizadas por polimerización en emulsión. 39
Figura 2.1. Evolución de la distribución de tamaño de partícula en un experimento de crecimiento competitivo de estireno a 50 ºC. El número de partículas pequeñas fue de 2.3×10^{16} y el de las grandes de 2.6×10^{16} partículas/L; la concentración de iniciador fue 10^{-4} mol/L. El experimento fue efectuado bajo condiciones de intervalo II. 49
Figura 2.2. Esquema de formación de partículas núcleo - coraza y nucleación secundaria. 51
Figura 2.4. Esquema de los factores que afectan a la distribución de tamaño de partícula y como serán abordados en este trabajo. 55
Figura 3.1.Configuración del agitador utilizado. 62
Figura 3.2. Comparación de las tres técnicas utilizadas en el presente trabajo, para una muestra con DTP amplia 65
Figura 3.3. Comparación de las tres técnicas utilizadas en el presente trabajo, para una muestra con DTP estrecha. 65
Figura 3.4. Distribución de tamaño de partícula para partículas coloidales de las siguientes características diámetro promedio en número = 95.8 nm, la desviación estándar = 10.1 nm, diámetro promedio en peso = 98.2 nm y el índice de polidispersidad = 0.2. 70
Figura 4.1. Tensión interfacial entre soluciones de los tensoactivos y etil benceno a A) 50°C y B) 70°C en presencia y ausencia de K_2SO_4. 75
Figura 4.2. Evolución de la turbidez con la temperatura de una solución NI Comex en ausencia de K_2SO_4. 77

Figura 4.3. Tamaños de micela a diferentes temperaturas de una solución del tensoactivo no iónico en presencia y ausencia de K_2SO_4..... 78
Figura 5.1. Estrategia de síntesis el núcleo de poliestireno. 86
Figura 5.2. Evolución de A) la conversión y B) el número de partículas para polimerizaciones en emulsión de estireno libres de tensoactivo, variando la concentración de iniciador y M_0 = 52 g/l. 88
Figura 5.3. Evolución típica de la DTP con la conversión obtenida mediante DLS para una polimerización libre de tensoactivo. 89
Figura 5.4. Evolución de la conversión con respecto al tiempo de reacción, de las polimerizaciones realizadas en presencia de tensoactivo. 91
Figura 5.5. Evolución de la DTP de la reacción denominada MA80-A. M_0= 184 g/l, I_0= 2.5 g/l y S_0= CMC y T = 70°C. 93
Figura 5.6. Evolución de la DTP de la reacción denominada MA80-B. M_0= 184 g/l, I_0= 2.5 g/l y S_0= 0.5*CMC y T = 70°C. M_0, I_0 y S_0 son las concentraciones iniciales de monómero, iniciador y tensoactivo, respectivamente. 93
Figura 5.7. Efecto de la dosificación de tensoactivo en la evolución de A) la conversión de monómero y B) número de partículas. S_e es la cantidad de tensoactivo extra añadido. 96
Figura 5.8. Efecto de la dosificación de tensoactivo en la evolución del diámetro promedio y en la amplitud de la DTP ($\pm 2\sigma$), representado por las barras verticales. 97
Figura 5.9. Evolución de la conversión de las pruebas 19, 20 y 21 para las concentraciones iniciales de monómero (M_0), tensoactivo (S_0) e iniciador (I_0) indicadas. Se dosificó tensoactivo extra a los flujos indicados, para más detalles ver texto. 98
Figura 5.10. Evolución del número de partículas para las reacciónes 19, 20 y 21. 99
Figura 5.11. Evolución del número de partículas para tres reacciones donde se utilizaron diferentes flujos de adición de polímero. 101
Figura 5.12. Evolución del diámetro de partículas y amplitud de la DTP expresado como 2σ representado por las barras verticales, para reacciones por lotes de alto contenido de sólidos. 102

Figura 5.13. Incrustaciones en el reactor en una reacción con un 33.5% de sólidos. A) En lotes y B) semi-continuo. 103
Figura 5.14. Evolución de la DTP con la conversión para las reacciones a) 30 y b) 31, obtenidas mediante AF^4. 104
Figura 5.15. Evolución A) conversión y B) diámetro de partícula para la reacción 31 obtenida por DLS. 106
Figura 5.16. Evolución de la conversión contra tiempo de reacción para las reacciones donde se dosificó DVB. Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 5.9. 107
Figura 5.17. Micrografía de STEM para una reacción utilizando la metodología del BPO. Nótese la morfología núcleo-coraza y la ausencia de partículas pequeñas de homopolímero que pudieran indicar nucleación secundaria. 111
Figura 6.1. Valores de la tensión interfacial (γ) usados en los cálculos mostrados en la Figura 7.3 para las coberturas (θ) indicados en la Tabla 7.1. 125
Figura 6.2. Dependencia del parámetro λ_2 con el valor absoluto de la densidad de carga (σ) de acuerdo a la Ecuación 6.12. 126
Figura 6.3. Fracción volumen de monómero de acuerdo a la Ecuación 6.2, la cual no considera la parte hidrófoba del tensoactivo en ϕ_M. Los símbolos corresponden a los datos experimentales de Tauer y col.[83] En la leyenda, a la derecha de cada símbolo se muestran los valores de σ y su correspondiente valor de θ. La flecha indica la dirección en la cual θ se incrementa. 127
Figura 6.4. Variación de la fracción volumen de tensoactivo (ϕ_s) con el tamaño de partícula, calculado con la Ecuación 7.13 variando la cobertura de SDS. 129
Figura 6.5. Fracción volumen de monómero de acuerdo a la Ecuación 7.16 que considera la contribución de las colas hidrófobas de tensoactivo en ϕ_M. Los círculos negros corresponden a los datos experiméntales de MKA en condiciones de saturación, esto es la interfase está totalmente cubierta de tensoactivo (θ=1), y el circulo sin rellenar corresponde a condiciones de instauración (θ<1). Los valores de σ para los datos de MKA se desconocen. 131

Figura 7.1. Evolución de la conversión fraccional de monómero para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando SDS y MA80 como tensoactivos a dos concentraciones: A) CMC, B) 0.5xCMC. Se utilizó 2.5 g/l de KPS como iniciador y 200 rpm. Las barras de error representan la desviación del promedio de diferentes corridas. 138

Figura 7.2. Evolución del número de partículas obtenido por DLS para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando SDS y MA80 como surfactantes. Las concentraciones de tensoactivo utilizadas fueron: A) CMC, B) 0.5xCMC. Se emplearon 2.5 g/l de KPS como iniciador. Las barras de error representan la desviación del promedio de diferentes corridas. 139

Figura 7.3. Evolución de la conversión fraccional de monómero para polimerizaciones en emulsión de estireno realizadas con S_0 = CMC A) MA80 y B) SDS a 70°C y diferentes velocidades de agitación. 140

Figura 7.4. Evolución del número de partículas mediante DLS para polimerizaciones en emulsión de estireno realizadas con SDS a 70°C y diferentes velocidades de agitación. 141

Figura 7.5. Distribución de tamaño de gota para las diferentes velocidades de agitación estudiadas para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando SDS como tensoactivo en la CMC, así como las fotografías obtenidas por microscopia óptica a 200 aumentos. 142

Figura 7.6. Fracción volumen de monómero en función del radio de partícula según lo predice el modelo. (Ecuación 7.16, la cual considera al tensoactivo como tercer componente). 143

Figura 7.7. Evolución de la fracción volumen de monómero para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando SDS y MA80 como tensoactivos, S_0 = CMC, I_0 = 2.5 g/l y M_0 = 52.7 g/l , 70 °C y 200 rpm. Las barras de error representan la desviación del promedio de diferentes repeticiones de las condiciones estudiadas. S_0, I_0 y M_0 son las concentraciones iniciales de tensoactivo, iniciador y monómero, respectivamente. 144

Figura 7.8. Estructura de las moléculas de MA80 (dihexilsulfosuccinato de sodio) y SDS (dodecil sulfato de sodio). 146
Figura 7.9. Distribuciones de tamaño de partícula final expresados como D/Dn para una mejor comparación para polimerizaciones en emulsión de estireno realizadas con SDS y MA80 a S_0 A) CMC, B) 0.75×CMC y C) 0.5×CMC... 149
Figura 7.10. Evolución del número promedio de radicales por partícula (ñ) para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando SDS y MA80 como tensoactivos en la CMC de cada uno de ellos. Los puntos representan datos experimentales y las líneas punteadas son guías visuales de la tendencia de los datos..... 150
Figura 7.11. Distribución de tamaño de particula final para polimerizaciones en emulsión de estireno en la CMC de A) MA80 y B) SDS, a 70 °C 2.5 g/l de KPS y 5% de polímero, a diferentes velocidades de agitación. El eje horizontal se expresa como D/D_n para una mejor comparación..... 152
Figura 8.1. Evolución de la conversión fraccional de monómero para reacciones realizadas con S_0 = 0.5×CMC de A) MA80 y B) SDS, a 70°C y M_0 = 52 g/l variando la concentración de I_0..... 156
Figura 8.2. Evolución de los gramos de polímero formado para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando MA80 como tensoactivo. S_0 = 11.6 g/l, I_0 = 2.5 g/l y donde se varió la concentración inicial de monómero. 158
Figura 8.3. Evolución de A) la conversión de monómero y B) el número de partículas, para polimerizaciones en emulsión libres de tensoactivo a 70°C, M_0 = 52 g/l e I_0 = 2.5 g/l. 160
Figura 8.4. DTP´s normalizadas con el diámetro promedio en número para polimerizaciones en emulsión de estireno A) en presencia de MA80 sin NaSS y B) libres de tensoactivo variando la concentración de NaSS. 162
Figura 8.5. Evolución de la conversión para polimerizaciones en emulsión de estireno en presencia de NaSS y MA80 A) S_0 = 0.5×CMC y B) S_0 = CMC, a 70°C, I_0 = 2.5 g/l y M_0 = 52.7 g/l. 163

Figura 8.6. DTPs normalizadas con el diámetro de partícula para polimerizaciones en emulsión de estireno en presencia de NaSS y MA80 A) S_0 = 0.5×CMC y B) S_0 = CMC, a 70°C, I_0 = 2.5 g/l y M_0 = 52.7 g/l. 165

Índice de Tablas.

Tabla 1.1. Comparación de los diferentes tipos de sistema de polimerización en emulsión [11,14] 9
Tabla 3.1.Reactivos utilizados. 59
Tabla 3.2. Comparación del Diámetro de partícula y diferentes medidas de la amplitud de distribución de tamaño de partícula, para una muestra amplia y otra estrecha. 69
Tabla 3.3. Diferentes diámetros promedios y medidas de amplitud de dos diferentes distribuciones. 69
Tabla 4.1. Características de los tensoactivos utilizados. 73
Tabla 4.2. Concentración Micelar Crítica en presencia y ausencia de electrolito a las diferentes temperaturas estudiadas. 74
Tabla 5.1. Condiciones de reacción para las polimerizaciones en emulsión libres de tensoactivo. 87
Tabla 5.2. Condiciones de reacción de polimerización en emulsión en presencia de tensoactivo donde la letra A y B que se encuentran a lado de la abreviación del tensoactivo indican si este último se encontraba por encima o por debajo de la CMC respectivamente. Las concentraciones están expresadas en gramos por litro de agua. 90
Tabla 5.3. Diámetros y amplitudes de las DTP finales de las diferentes reacciones realizadas con los tres tipos de tensoactivo diferentes, obtenidos con AF^4. Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 5.2. 92
Tabla 5.4. Condiciones a las cuales se llevaron a cabo las polimerizaciones donde se estudio el efecto de la dosificación de tensoactivo 95
Tabla 5.5. Diámetros de partícula y amplitud de DTP para las reacciones 18, 19, 20 y 21. 99
Tabla 5.6.Condiciones de reacción tendientes a alcanzar alto contenido de polímero (33%). 100
Tabla 5.7. Resultados obtenidos mediante STEM para polimerizaciones por lotes de alto contenido de sólidos. 102

Tabla 5.8. Diámetros de partícula obtenidos mediante STEM. 105
Tabla 5.9. Condiciones de reacción para la síntesis del núcleo de mayor tamaño que contiene DVB. 107
Tabla 5.10. Número de partícula y diámetros de partícula obtenidos en las reacciones donde se utilizó DVB mediante STEM..... 108
Tabla 5.11.Condiciones de reacción para la síntesis de la coraza para el tamaño más grande requerido. 110
Tabla 5.12.Diámetros obtenidos para las corridas 39 y 40..... 110
Tabla 5.13. Condiciones de reacción utilizadas en la síntesis de semillas para el núcleo. 112
Tabla 5.14.Características de los látices que serán utilizados como semillas. 112
Tabla 5.15.Condiciones de reacción para la síntesis de partículas núcleo – coraza a partir de una semilla. 114
Tabla 5.16. Número y diámetros de partícula así como diferentes medidas de la amplitud de la DTP para la síntesis de partículas núcleo – coraza. 115
Tabla 6.1. Densidades de carga (σ) experimentales de algunos látices reportados por Tauer y col. [83] y su correspondiente valor de cobertura (θ_{SDS}) de acuerdo con la Ecuación 6.11. 126
Tabla 6.2. Parámetros utilizados en los cálculos. 132
Tabla 7.1. Parámetros utilizados en los cálculos para el MA80. 143
Tabla 7.2. Número de partículas, promedio y amplitud de la DTP obtenidos mediante STEM para polimerizaciones en emulsión de estireno en presencia de SDS y MA80. Se vario la concentración de tensoactivo, I_0 = 2.5 g/l, M_0 = 52 g/l, 70 °C y 200 rpm..... 148
Tabla 7.3. Número de partículas, diámetro promedio en número e índice de polidispersidad obtenido al variar la velocidad de agitación para reacciones efectuadas con las siguientes condiciones M_0 = 52 g/l, I_0 = 2.5 g/l, S_0 = CMC y 70°C. 151
Tabla 8.1. Diámetro y número de partícula así como la amplitud de la distribución de tamaño de partícula. Para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando MA80 y SDS como tensoactivo a la mitad de su CMC, variando la concentración de iniciador. 157

Tabla 8.2. Diámetro, número final de partículas y la amplitud de la DTP, para polimerizaciones en emulsión de estireno a 70°C, I_0= 2.5 g/l y S_0 = 11.6 g/l, variando la concentración inicial de monómero. 158

Tabla 8.3. Diámetro, número de partículas y la amplitud de la distribución para polimerizaciones en emulsión de estireno libres de tensoactivo y se utilizó NaSS como comonómero, a 70°C, M_0 = 52 g/l e I_0 = 2.5 g/l. 162

Tabla 8.4. Diámetro promedio en número, número de partículas final e índice de polidispersidad para polimerizaciones en emulsión de estireno en presencia de NaSS y MA80 A) S_0 = 0.5×CMC y B) S_0 = CMC, a 70°C, I_0 = 2.5 g/l y M_0 = 52.7 g/l. 164

Resumen.

Las dispersiones poliméricas (látex) son de gran interés industrialmente porque se pueden obtener partículas de polímero con diferentes características. Mediante el proceso de polimerización en emulsión se pueden obtener dichas dispersiones poliméricas. Dependiendo de las condiciones de reacción se pueden ver modificadas las propiedades del látex, tanto su composición química como la morfología de las partículas, el tamaño promedio y la distribución de tamaño de partícula (DTP). Siendo esta última un factor importante para algunas aplicaciones ya que influye en propiedades reológicas, de adhesión, características de secado, propiedades de formación de película y propiedades ópticas del producto. Estas características dependen de la distribución completa más que de los promedios, por lo que el control de la DTP es de gran interés tanto en el medio académico como en el industrial. El objetivo principal de la presente investigación se centra en estudiar algunos factores que modifican la amplitud de la DTP.

Entre los factores más importantes es el tipo y concentración de tensoactivo, ya que de este depende tanto el mecanismo de nucleación como la estabilidad coloidal del sistema. En cuanto al tipo de tensoactivo existen reportes en la literatura que con el MA80 se obtienen DTP monodispersas comparando con otros tensoactivos como el SDS, pero hasta el momento no existe un estudio que explique el porqué de dicho comportamiento. En esta investigación se estudió con mayor profundidad este aspecto. Se llevaron a cabo polimerizaciones en emulsión de estireno con los tensoactivos antes mencionados a condiciones cinéticas similares. Y se encontró que las reacciones donde se utilizó MA80 son más rápidas que las realizadas con SDS. Por tal motivo se hizo un estudio cinético más profundo y se determino la concentración de monómero en las partículas (C_{MP}), donde se encontró que la C_{MP} es mayor para el MA80 que para el SDS. Mediante la propuesta y el uso de un modelo matemático se pudo explicar está mayor capacidad de hinchamiento de las partículas estabilizadas con MA80. En el modelo se propone introducir al tensoactivo como tercer componente en la ecuación que predice el hinchamiento de partículas poliméricas contenidas en un látex (Ec.de

Morton modificada por Tauer). Mediante el uso de dicho modelo se pudo explicar el mayor hinchamiento de las partículas estabilizadas con MA80, ya que dicho tensoactivo posee dos colas hidrófobas que “ayudan” a solubilizar una mayor cantidad de monómero en las partículas comparado con el SDS que solo posee una cola hidrófoba. Y es está característica de hinchamiento del MA80 el que provoca que las reacciones sean más rápidas y que además se alcancen sistemas pseudo – masa más fácilmente lo que provoca que las partículas no presenten tiempos de inactividad, por lo que crecen más rápidamente y con un tamaño más homogéneo.

Se estudiaron otros factores como lo es la presencia de un comonómero iónico. El efecto de incorporar el estiren sulfonato de sodio (NaSS, comonómero iónico) es el mismo que incrementar la concentración de tensoactivo en la amplitud de la DTP, es decir al aumentar el tensoactivo aumenta la amplitud de la DTP. Otro de los factores estudiados fue la concentración de iniciador por debajo de la CMC de los tensoactivo para ver si variando la fuerza iónica modifica o no la amplitud y se encontró que la DTP no es modificada al menos para las condiciones estudiadas. Y por último se modifico la concentración de tensoactivo para observar su efecto en la DTP donde se observo que se obtienen partículas monodispersas al aumentar la concertación de monómero inicial eso debido a que existe una mayor coagulación limitada de partículas lo que genera una homogenización de tamaños.

Introducción.

Las polimerizaciones en heterofase, también conocidas como polimerizaciones en medios dispersos, están definidas de manera general como procesos que dan como resultado dispersiones poliméricas [1], que es un estado de la materia donde los polímeros están finamente dispersos en una fase continua que, para efectos del presente proyecto, es una fase acuosa. En este proyecto se utilizan de manera indistinta los términos dispersión polimérica, látex y látices.

El valor económico de estas dispersiones poliméricas depende de la calidad de las mismas, donde la distribución de tamaño de partícula (DTP) es esencial, ya que influye en propiedades reológicas[2], de adhesión, características de secado [3], propiedades de formación de película [4] y propiedades ópticas [5-7] del producto. Estas características dependen de la distribución completa más que de los promedios, por lo que el control de la DTP es de gran interés tanto en el medio académico como en el industrial.

La aplicación define la forma de la DTP que es deseable (o en algunos casos indispensable) para que el producto exhiba un desempeño óptimo. Por ejemplo, en el caso de algunas aplicaciones ópticas las partículas deben presentar un arreglo muy ordenado (cristal coloidal) por lo que su polidispersidad debe ser muy baja [5-7]. También es deseable la homogeneidad de tamaño para aplicaciones biomédicas [8]. En contraste, cuando se desea sintetizar látices de alto contenido de sólidos y baja viscosidad esto sólo es factible mediante DTPs multimodales en las que las partículas más pequeñas se alojan en los intersticios de las grandes.

Existen diferentes métodos para producir dispersiones poliméricas que pueden dar lugar a diferentes tamaños promedio y formas de la DTP. Sin embargo, todos ellos tienen un marco fenomenológico en común que gobierna la evolución de la DTP y que incluye los siguientes fenómenos: formación de partículas (nucleación), crecimiento y coagulación de partículas, éste último altamente influenciado por las condiciones hidrodinámicas [9]. La

modificación de estos factores es lo que en principio puede permitir controlar la DTP para una determinada geometría y agitación de reactor. Sin embargo estos factores no están del todo comprendidos, particularmente para el caso de la polimerización en emulsión, que es el proceso al que nos enfocaremos ya que mediante él se pueden obtener las partículas del tamaño (nanométrico) requerido para las aplicaciones antes mencionadas.

Sobre la base de estudios científicos, el Centro de Investigación en Polímeros del Grupo COMEX (CIP-COMEX) empresa que junto con CONACYT financió esta investigación está interesado en el desarrollo de partículas núcleo coraza, y asimismo requiere que los látices obtenidos tengan DTP estrechas. Por esta razón, el presente trabajo está enfocado a la síntesis de este tipo de partículas y a la comprensión de los fenómenos relevantes involucrados. Cabe mencionar que dada la confidencialidad del proyecto, algunos detalles se omitieron deliberadamente.

El presente documento está estructurado de la siguiente manera. En el Capítulo 1 se presentan algunas generalidades de la polimerización en emulsión, como lo es la teoría clásica de la polimerización en emulsión, los mecanismos de nucleación, así como algo relacionado a los coloides.

En el Capítulo 2 se presenta el estado del arte acerca de la síntesis de partículas con DTP estrecha y de algunos aspectos sobre la síntesis de partículas con morfología núcleo – coraza, así como los objetivos de esta investigación. En el Capítulo 3 se presenta la metodología experimental para llevarlo a cabo, respectivamente.

En el Capitulo 4 se desarrolla la discusión de resultados de la caracterización físico – química de los tensoactivos utilizados en la presente investigación. Posteriormente en el Capítulo 5 se describe la tecnología desarrollada para la empresa CIP-COMEX. Este capítulo se considera como base para el desarrollo posterior del trabajo de investigación ya que durante el transcurso del mismo se encontraron áreas de oportunidad científica.

En el Capítulo 6 se presenta el desarrollo de un modelo matemático para la predicción del hinchamiento de partículas poliméricas con tensoactivo adsorbido en su superficie. Esté modelo incorpora las colas hidrófobas del tensoactivo como un tercer componente dentro de la partícula.

En el Capítulo 7 se presenta y discute los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la concentración y del tipo de tensoactivo tanto en aspectos cinéticos como en la DTP. En esta parte se utiliza el modelo matemático desarrollado en el Capítulo 6 para soportar los resultados experimentales obtenidos. Posteriormente en el Capítulo 8 se desarrolla la discusión de resultados acerca del contenido de polímero, la concentración de iniciador y el uso de un comonómero iónico tanto en aspectos cinéticos como en la DTP.

Algunos de los resultados más importante de este trabajo se encuentran publicados en la revista Colloid and Polymer Science donde un artículo ya está publicado (Colloid and Polymer Science 2009, 287, 1215 - 1220) y otro aceptado.

CAPÍTULO 1.

GENERALIDADES

1. Generalidades.

1.1. Polimerización en emulsión y sus componentes.

Durante la Segunda Guerra Mundial el proceso de polimerización en emulsión empezó a tener un gran desarrollo debido a la necesidad de encontrar nuevas alternativas para la producción de hule sintético. Industrialmente, la polimerización en emulsión se sigue expandiendo, dada la versatilidad del proceso y por la habilidad de controlar las propiedades del látex obtenido. Recientemente, por cuestiones ambientales, tiende a disminuir la fabricación y consumo de recubrimientos y pinturas a base de solventes orgánicos y se están prefiriendo los productos base agua [10]. Está técnica de polimerización tiene una gran diversidad de aplicaciones que incluye a los hules sintéticos, pinturas, adhesivos, pulidores de pisos, selladores, aditivos para cemento y concreto, alfombras, etc. Los látices también son utilizados para aplicaciones de especialidad como son: pruebas de diagnóstico, inmuno - ensayos, marcado de células, sistemas de liberación de medicamentos, separaciones cromatográficas y estándares de calibración de tamaño de partícula para microscopios electrónicos [10,11].

En los últimos años, se ha presentado un gran interés en látices de partículas nano-estructuradas diseñadas con características físicas especiales. La formación de estas partículas multicomponentes, con características diferentes a los copolímeros o a la mezcla de polímeros, son una clase muy versátil de materiales[12]. Los látices estructurados se utilizan en recubrimientos arquitectónicos y automovilísticos, modificadores de impacto y dureza en plásticos de ingeniería, en adhesivos y en muchos otros productos con valor agregado, como membranas de separación y biotecnología [8].

De manera general, un sistema de polimerización en emulsión está formado por cuatro componentes fundamentales: medio de dispersión, generalmente agua, monómero, emulsificante o tensoactivo e iniciador soluble en el medio acuoso. La característica más importante de esta técnica de polimerización consiste en que los radicales se generan en la fase acuosa y la reacción de polimerización se lleva a cabo predominantemente en las

partículas de polímero hinchadas con monómero. Los polímeros en emulsión también se conocen como látex, dispersiones poliméricas o coloides poliméricos.

La forma física en la que se lleva a cabo la polimerización en emulsión presenta algunas ventajas. A diferencia de otras técnicas de polimerización permite la obtención de pesos moleculares altos a velocidades de polimerización elevadas, como resultado de la segregación de radicales dentro de partículas de polímero en crecimiento (compartimentación). Por sus altas velocidades de reacción, los costos de producción disminuyen. Como el sistema de polimerización permanece líquido durante toda la reacción es relativamente fácil eliminar el calor de reacción y se puede controlar más fácilmente la temperatura. Esta técnica también tiene desventajas como la impureza del polímero resultante dado que contiene relativamente altas cantidades de tensoactivo, por lo cual no se puede utilizar en productos que requieran una alta pureza. Además que si el polímero se tiene que utilizar en forma de polvo, es necesario secarlo y aislarlo [13].

Como ya se mencionó anteriormente hay dos fases en una emulsión: la fase dispersa que contiene al o los monómeros y otros componentes solubles en el monómero, y la fase continua (acuosa) que contiene a los componentes solubles en agua como el iniciador y el tensoactivo.

Hay tres variantes de la polimerización en emulsión: polimerización en emulsión convencional o macroemulsión, miniemulsión y microemulsión. La Tabla 1.1 1.1 muestra las principales características de estas técnicas de polimerización.

En este estudio nos enfocaremos en la polimerización en emulsión convencional. Como ya se mencionó anteriormente hay dos fases en una emulsión: la fase dispersa que contiene al o los monómeros y otros componentes solubles en el monómero, y la fase continua (acuosa) que contiene a los componentes solubles en agua. A continuación se describen los componentes individuales más importantes que se utilizan en la polimerización en emulsión y sus funciones.

Tabla 1.1. Comparación de los diferentes tipos de sistema de polimerización en emulsión [11,14].

Tipo de emulsión	Emulsión convencional	Miniemulsión	Microemulsión
Tamaño de las gotas	1 - 10 μm	30 nm	10 nm
Duración de la estabilidad	Segundos - Horas	Horas - Días	Indefinidamente
Estabilidad difusional	Cinética	Cinética	Termodinámica
Mecanismo de nucleación	Micelar, homogéneo	Gotas	Micelar, homogéneo
Concentración de emulsificante	Moderada	Moderada	Alta
Tipo de coestabilizador	Ninguno	Hexadecano, alcohol cétilico	Hexanol, pentanol
Tamaño de partícula	50 – 300 nm	30 – 100 nm	10 – 30 nm
Número de partículas (N/l_{H2O})	10^{16} - 10^{19}	10^{16} - 10^{19}	10^{18} - 10^{21}

1.1.1. **Agua.**

Constituye la fase continua que contiene el iniciador y el tensoactivo. El agua tiene una alta capacidad calorífica, lo que facilita extraer grandes cantidades de energía térmica durante la polimerización. La baja viscosidad del medio acuoso permite un excelente mezclado e intercambio de calor. El agua es barata y no tiene ninguna consecuencia negativa en el medio ambiente. La calidad del agua, en términos de las impurezas (las sales disueltas y otros electrolitos), podría afectar la polimerización y las características finales del látex.

1.1.2. **Tensoactivo (S).**

Los tensoactivos son moléculas anfífilas, es decir, contienen una parte hidrófila y otra hidrófoba, como se muestra en la Figura 1.1 1.1. El tensoactivo controla el tamaño de partícula del látex y proporciona estabilidad coloidal al sistema. Diversos tipos de

tensoactivos están disponibles comercialmente. Los tensoactivos iónicos son aquellos donde la parte hidrófila está localizada en algún punto de la molécula, en muchos casos en un extremo donde la parte hidrófila puede ser un anión o un catión y la parte lipófila está compuesta por cadenas alifáticas ya sean lineales o ramificadas en las cuales pueden estar presentes grupos aromáticos. Los tensoactivos no iónicos o poliméricos son macromoléculas a lo largo de las cuales, o en partes de ella, existen grupos hidrófilos no iónicos.

Diversos tipos de emulsificantes se pueden utilizar en la misma formulación para proporcionar estabilidad adicional bajo condiciones específicas. Por ejemplo, las mezclas de tensoactivos aniónicos y no iónicos son comunes. El tensoactivo aniónico controla la etapa de nucleación de la partícula, mientras que el no iónico imparte tolerancia adicional a los electrolitos en el medio, estabilidad mecánica y estabilidad al congelamiento y descongelamiento del sistema. Algunos tensoactivos realizan funciones múltiples. Los tensoactivos reactivos (surfmers) reaccionan con el monómero y se anclan en la superficie de las partículas, por lo que no pueden ser desorbidos. Los tensoactivos también pueden contener grupos reactivos que funcionan como iniciadores (inisurfs) o como agentes de transferencia de cadena (transurfs). Los agentes antiespumosos (defoamers), típicamente silicones o hidrocarburos, pueden incorporarse en la formulación de la emulsión para contrarrestar los efectos del tensoactivo al producir espuma [14].

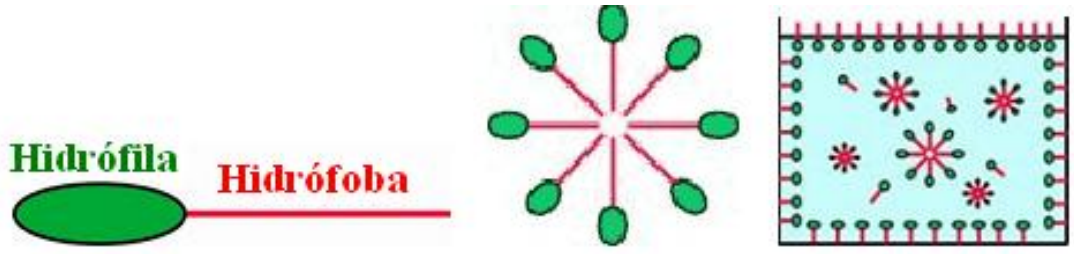


Figura 1.1. Estructura general de un tensoactivo y la representación esquemática aproximada del corte de una micela esférica y de la concentración micelar critica.

Cuando la concentración del tensoactivo excede su concentración micelar crítica (CMC), el exceso de moléculas de tensoactivo se asocian para formar pequeños agregados coloidales

denominadas micelas. El número promedio de moléculas de tensoactivo que forman una micela se denomina número de agregación (n_{ag}), el cual depende del tipo de tensoactivo, de la presencia de otras substancias como sales disueltas, compuestos orgánicos y de la temperatura. Además de que la concentración de tensoactivo debe ser mayor que CMC, otra condición necesaria para que se formen las micelas es que la temperatura debe ser mayor que la temperatura "Kraft" del tensoactivo en cuestión. Esta última corresponde a aquella a la cual la solubilidad en agua y la CMC de dicho tensoactivo son iguales. Las micelas pueden tener varias formas, la más común es la esférica, típicamente con dimensiones de 2-10 nm y si se sigue añadiendo tensoactivo al sistema, pueden llegar a ser de forma cilíndrica, entre otras (Figura 1.2). Las moléculas del tensoactivo se arreglan en una micela con su parte hidrófoba hacia el interior de la micela y su extremo hidrófilo hacia el exterior, es decir hacia la fase acuosa. El número de micelas y su tamaño depende de la cantidad de tensoactivo [15].

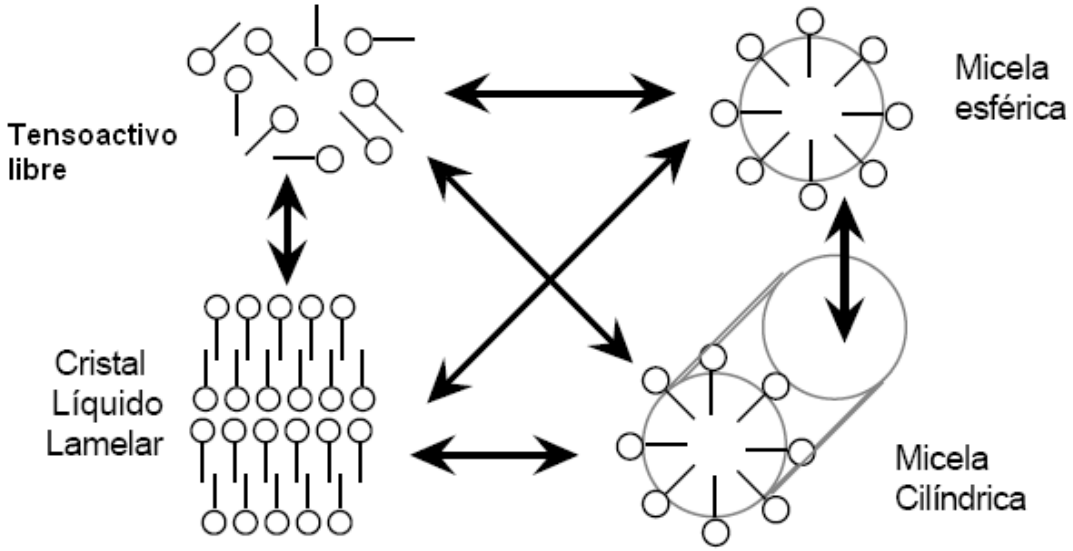


Figura 1.2. Micela y otras estructuras de autoasociación de moléculas de tensoactivo[15].

1.1.3. **Monómero (M).**

Los monómeros son de interés principal en la polimerización en emulsión y deben ser elegidos basados en los requerimientos para el producto final. El costo es otro factor crítico en la selección del monómero apropiado. El monómero no puede ser totalmente miscible en la fase acuosa (se trataría de una polimerización en solución), ni puede ser totalmente insoluble (la polimerización por emulsión convencional no podría proceder). La mayoría de los monómeros son escasamente solubles en agua y caen dentro de estas pautas. Los monómeros típicos usados en procesos de polimerización en emulsión son: estireno, acrílicos, metacrilatos, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, butadieno, etileno, etc. [13].

1.1.4. **Iniciador (I).**

La función del iniciador en la polimerización en emulsión es generar los radicales para dar lugar a la polimerización. Algunos iniciadores usados en la polimerización en emulsión, tales como los persulfatos (persulfato de potasio, KPS), son iónicos y tienden a ser solubles en agua. La polimerización en fase acuosa produce oligómeros anfifílos debido al grupo iónico proveniente del iniciador que se encuentra en un extremo de la cadena, es decir, hay producción in situ de tensoactivo, por lo que dichos oligómeros proporcionan una carga superficial aniónica que promueve la estabilidad coloidal. Por esta razón, los iniciadores iónicos contribuyen indirectamente en mayor o menor grado en la estabilidad coloidal de las partículas, dependiendo de su concentración [13].

1.2. Teoría clásica de la polimerización en emulsión.

Los aspectos cualitativos de la teoría de la polimerización en emulsión fueron establecidos por Harkins [16]. Cuando se adiciona un monómero insoluble en agua a un sistema micelar, se forman tres fases monoméricas: la mayor parte del monómero aparece formando gotas de tamaño micrométrico dispersas en la fase acuosa, estabilizadas con agente tensoactivo. Una pequeña cantidad de monómero queda solubilizada en las micelas de agente tensoactivo, las cuales aumentan de tamaño por esta causa. Otra cantidad de monómero

mucho menor queda disuelta en la fase acuosa por lo que en la mayoría de los casos puede considerarse despreciable. La formación de este sistema se favorece si se aplica agitación, en caso contrario, las gotitas de monómero tienden a coalescer y eventualmente ocurre separación de fases. Cuando al sistema descrito anteriormente se le agrega un iniciador soluble en el medio acuoso, su descomposición da lugar a la formación de radicales libres, los cuales provocan la polimerización del monómero. Los radicales formados en la fase acuosa son absorbidos rápidamente por las micelas hinchadas de monómero, las cuales se convierten de esta manera en el lugar donde se inicia la polimerización.

Una vez que se ha iniciado la reacción de polimerización en las micelas, la propagación de las cadenas se realiza rápidamente, debido a que la concentración de monómero en dichas micelas es elevada. Al mismo tiempo existe un fenómeno de difusión de monómero desde las gotas hasta las micelas, el cual repone el monómero que ha polimerizado. Con ello, las micelas se transforman en partículas de polímero hinchadas con monómero y estabilizadas con el emulsificante. A medida que la polimerización transcurre, estas partículas de polímero aumentan de tamaño y absorben moléculas de emulsificante. Esta absorción de emulsificante y la creación continua de nuevas partículas ocasiona una disminución paulatina de la concentración del emulsificante micelar, que hace que en un momento dado las micelas desaparezcan del medio acuoso. En estas condiciones, ya no es apreciable la formación de partículas nuevas de polímero y su número por unidad de volumen se mantiene constante durante el resto de la polimerización. La adsorción de todo el emulsificante micelar se refleja en un incremento brusco de la tensión superficial del medio (Figura 1.3). Una vez que se ha agotado el emulsificante micelar, la polimerización continúa en las partículas de polímero-monómero, las cuales reciben más monómero procedente de las gotitas. A su vez, el tamaño de estas gotas disminuye a medida que avanza la polimerización, hasta que desaparecen totalmente a una conversión determinada. Cuando esto ha sucedido, la reacción de polimerización se produce en las partículas de polímero-monómero a expensas del monómero retenido en ellas, hasta que se agota también y la reacción termina.

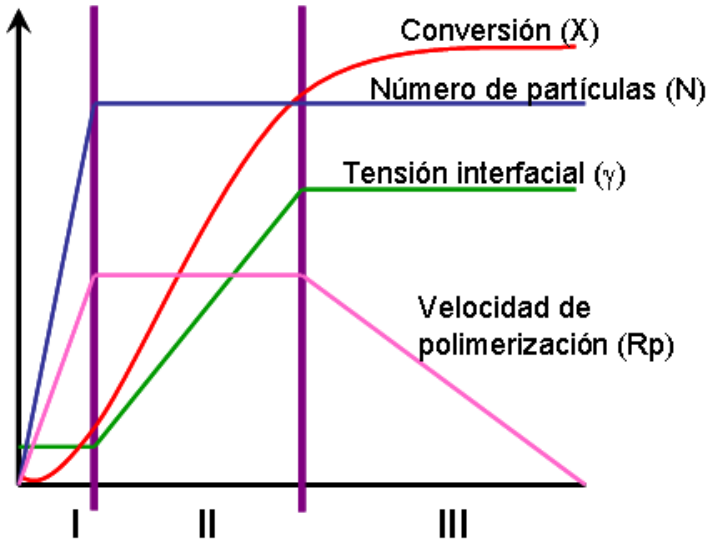


Figura 1.3. Evolución de algunos parámetros característicos durante una polimerización en emulsión.

Considerando el mecanismo de polimerización descrito anteriormente, es posible diferenciar tres intervalos bien definidos en una polimerización en emulsión (Figura 1.4), cuya descripción clásica es la siguiente [13]:

- **Intervalo I o de nucleación:** Este periodo es el más corto y dura desde que comienza la polimerización hasta que se agota el emulsificante micelar. En sistemas típicos la conversión (*X*) alcanzada puede ser de hasta ~15%, aunque puede ser más elevada. El número de partículas (*N*) aumenta de forma continua, así como la velocidad de polimerización, hasta el final del periodo.
- **Intervalo II:** En esta etapa el número de partículas y la velocidad de polimerización (*Rp*) permanecen constantes y comprende desde la terminación del intervalo I hasta que desaparecen todas las gotitas de monómero. La conversión que se alcanza al finalizar este periodo depende fundamentalmente de la solubilidad del polímero en el monómero siendo más baja cuanto más soluble sea el polímero. En polimerizaciones de estireno suele acabar a conversiones próximas al 40% [17], mientras que con el cloruro de vinilo se alcanzan valores del 70-80% [13].
- **Intervalo III:** Comienza cuando desaparecen las gotitas de monómero del medio de reacción (condiciones ávidas) y dura hasta que acaba la polimerización. Durante

este periodo *N* permanece constante; el tamaño de estas partículas disminuye ligeramente debido a la contracción de volumen que origina la polimerización; la viscosidad en las entidades polimerizantes aumenta y, en consecuencia, la constante de velocidad de la reacción de terminación disminuye, debido al efecto gel que aparece. La conversión que se alcanza en esta etapa normalmente es muy cercana al 100%.

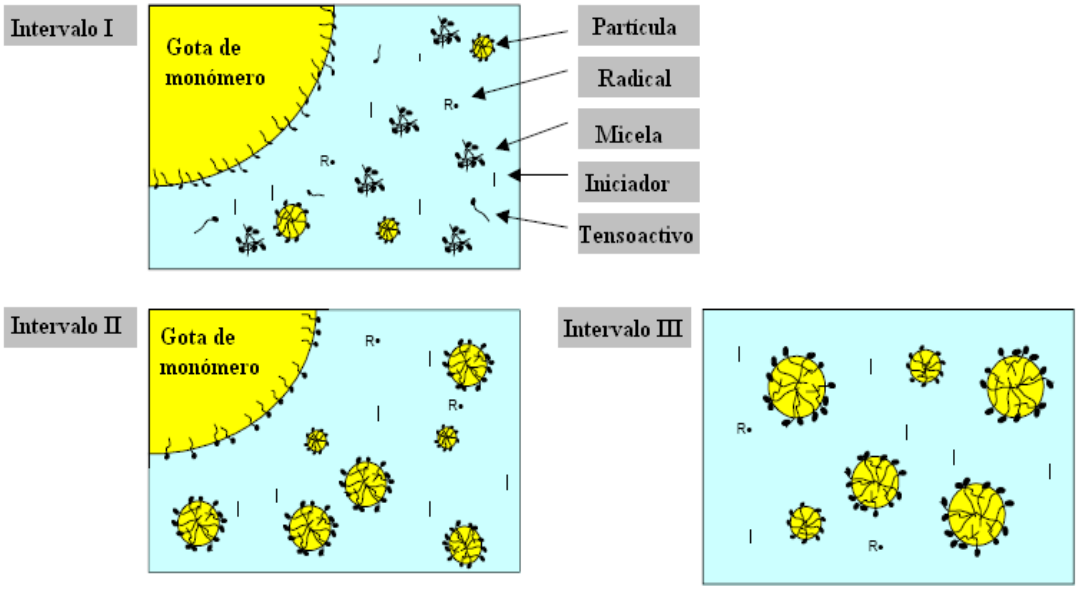


Figura 1.4. Representación simplificada de los tres intervalos de una polimerización en emulsión.

El número de evidencias experimentales que difieren de la concepción clásica de los intervalos que acabamos de describir ha ido en aumento (Figura 1.3). Se ha reportado que tanto *Rp* como *N* se incrementan durante el intervalo II [18]. Parece ser que actualmente es aceptado este comportamiento de la *Rp* en polimerizaciones en emulsión efectuadas arriba de la CMC del tensoactivo [19], pero la confiabilidad de los resultados experimentales donde se observa el incremento de *N* ha sido cuestionada [20-22].

Debido a que la evolución de la *Rp* y *N* no son confiables como criterios únicos para delimitar los intervalos de la polimerización, se puede utilizar como información complementaria la evolución de la tensión superficial del látex y la cobertura de las

partículas [19]. Durante el intervalo I las partículas recién formadas están totalmente cubiertas de tensoactivo (cobertura θ = 1) y la tensión interfacial (γ) entre partículas – agua permanece constante. Cuando cesa el intervalo I y las micelas desaparecen, las partículas continúan creciendo lo que ocasiona que durante el intervalo II la cobertura de tensoactivo disminuya (θ <1) y la tensión interfacial (γ) se incremente porque ya no hay micelas que provean del tensoactivo necesario para cubrir la nueva área que se está generando (Figura 1.3). Debido a la disminución de θ, existe la posibilidad de que si la densidad de carga en la superficie de las partículas (σ) no es la suficiente, las partículas experimentarían coagulación limitada hasta alcanzar una σ mayor (sección1.3).

Por otra parte, cuando la concentración de tensoactivo se encuentra por debajo de la CMC o este componente no está presente, también existe la formación de partículas. Se ha aceptado de manera general que el mecanismo por el cual se forman dichas partículas bajo estas condiciones es por nucleación homogénea coagulativa (sección.1.3). En este sistema de polimerización el final del intervalo I no está tan claro como en las polimerizaciones arriba de CMC en la que la desaparición de micelas marca el término de este intervalo. Para fines de este proyecto se puede decir que el fin del intervalo I sería el momento en que el número de partículas y el diámetro son tales que la captura de radicales es favorecida sobre la formación de partículas nuevas. En esta etapa N puede presentar un máximo [23] como consecuencia de coagulación limitada. Ésta ultima puede extenderse durante el intervalo II (N disminuye) y durante el intervalo III inclusive. La velocidad de polimerización en los sistemas que se encuentran por debajo de CMC es muy lenta comparada con las polimerizaciones realizadas por encima de la CMC.

Los aspectos básicos del tratamiento cuantitativo de la polimerización en emulsión fueron establecidos por Smith y Ewart [24]. El modelo propuesto por estos autores utiliza la teoría de Harkins [16] y considera que las diferentes etapas de la polimerización (descomposición del iniciador, reacción de iniciación, propagación, terminación y transferencia de cadena) cumplen las mismas relaciones cinéticas que en la polimerización homogénea. La teoría de Smith y Ewart se centra principalmente en establecer las relaciones que determinan el número final de partículas y la velocidad de la reacción de polimerización. A continuación

nos enfocaremos a esta última; la cuestión de la formación de partículas se aborda en la sección 1.3.

La velocidad de polimerización en una entidad aislada puede expresarse por medio de la ecuación:

$$-\frac{d(M)}{dt} = R_p = k_p[M][M*]$$

Ecuación 1.1

Siendo [M] y [M*] las concentraciones de monómero y de radicales, respectivamente, en el lugar de la reacción y k_p el coeficiente de la reacción de propagación.

Los radicales que se encuentran en la fase acuosa pueden entrar en las partículas y propagarse (entrada verdadera), desorberse o aniquilarse con un radical en propagación que existía previamente en la partícula. Considerando estas opciones no se puede hablar de una concentración de radicales constante sino de un promedio ($\tilde{n}$). En lo cual se distinguen tres casos [13]:

- **Caso 1**: La partícula es muy pequeña o la solubilidad del monómero es alta con respecto al agua, por lo tanto hay mucha desorción de radicales producidos por transferencia de cadena al monómero dentro de la partícula y $\tilde{n}$ es muy pequeña.
- **Caso 2**: La desorción es despreciable, es decir cuando un radical entra a una partícula este se propaga hasta que otro entre y se aniquilen entre sí, cinética 0 -1, en este caso $\tilde{n}$ es igual a 0.5.
- **Caso 3**: Cuando la partícula es lo suficientemente grande para que dos o más radicales pueden coexistir en ella sin aniquilarse entre sí, $\tilde{n}$ puede ser mucho mayor que uno y la polimerización sigue una cinética de polimerización en masa (condiciones seudo-masa).

Considerando los aspectos indicados anteriormente, la velocidad de polimerización tomará la forma:

$$R_p = k_p C_{MP} \frac{N}{N_A} \tilde{n}$$

Ecuación 1.2

Siendo C_{MP} la concentración de monómero en las partículas y N_A el número de Avogadro. La relación entre los casos cinéticos de Smith-Ewart y la DTP se aborda en la sección 1.2.2.

Analizando los demás factores que influyen en la *Rp*, se tiene que la k_p varia muy poco durante los intervalos I y II, mientras que en el intervalo III disminuye hacia el final de éste debido al efecto gel. *N* depende de la concentración de iniciador y tensoactivo, porque cuanto mayor sea su concentración se generan más radicales y sitios de nucleación, respectivamente, lo que da lugar a un mayor número de partículas[13]. A continuación se profundizara sobre la C_{MP}.

1.2.1. **Concentración de monómero en las partículas.**

Resultados experimentales muestran que la concentración de monómero en las partículas de polímero-monómero de un sistema de polimerización en emulsión, permanece relativamente constante mientras existen gotitas de monómero en el medio. La difusión del monómero desde las gotitas a las partículas de polímero hinchadas es más rápida que la velocidad de polimerización. [25] Sin embargo, existen trabajos tanto teóricos [20,21] y experimentales [26] que demuestran que la C_{MP} no es constante durante los inervados I y II. Esté tema se abordara más adelante en la sección de discusión de resultados (sección 7.1).

Existen varios métodos para predecir la fracción volumen de monómero en las partículas (ϕ_M), los empíricos y los termodinámicos[27]. Entre los métodos termodinámicos el más

utilizado hasta el momento es el desarrollado por Morton y col.[28], el cual se expone a continuación.

La ecuación de Morton –Kaizerman –Altier [28](MKA) es muy utilizada para describir el hinchamiento de partículas contenidas en un látex polimérico. De acuerdo con la ecuación MKA, cuando la partícula se encuentra hinchada, existe la siguiente condición:

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_M^P = \left[\ln(1-\phi_P) + (1-m_{MP})\phi_P + \chi_{MP}\phi_P{}^2\right] + \frac{2\gamma\overline{V}_M}{rRT}$$

Ecuación 1.3

Donde los términos entre los corchetes es la contribución osmótica a ΔG, que corresponde a la expresión de la teoría de Flory - Huggins [29] para soluciones poliméricas donde ϕ_P es la fracción volumen de polímero, m_{MP} es la relación entre el número equivalente de segmentos moleculares entre monómero y polímero (generalmente expresado como la relación de volúmenes molares entre el monómero y el polímero), χ_{MP} es el parámetro de interacción de Flory - Huggins. El último término de la Ecuación 1.3 1.3 es la contribución de la energía interfacial donde γ es la tensión interfacial, V_M es el volumen molar de monómero y r es el radio de partícula.

1.2.2. **Efecto del grado de compartimentación en la amplitud de la distribución de tamaño de partícula.**

En la Figura 1.5 1.5 se muestra cualitativamente como se ve afectada la amplitud de la DTP, dependiendo del caso cinetico Smith y Ewart (sección 1.2). En los casos 1 y 2, existe una mayor desorción de radicales debido a que las partículas son de tamaño relativamente pequeños y/o la solubilidad del monómero en agua es relativamente alta. Por estas razones, en estos casos la probabilidad de captura disminuye por lo que las partículas que pierden su radical cesan su crecimiento lo que trae como consecuencia una mayor polidispersidad. En el caso 3, al haber una mayor cantidad de radicales por partícula es muy difícil que ésta

cese su crecimiento y si todas las partículas crecen al mismo tiempo y a la misma velocidad esto tiene como consecuencia DTP menos polidispersas.

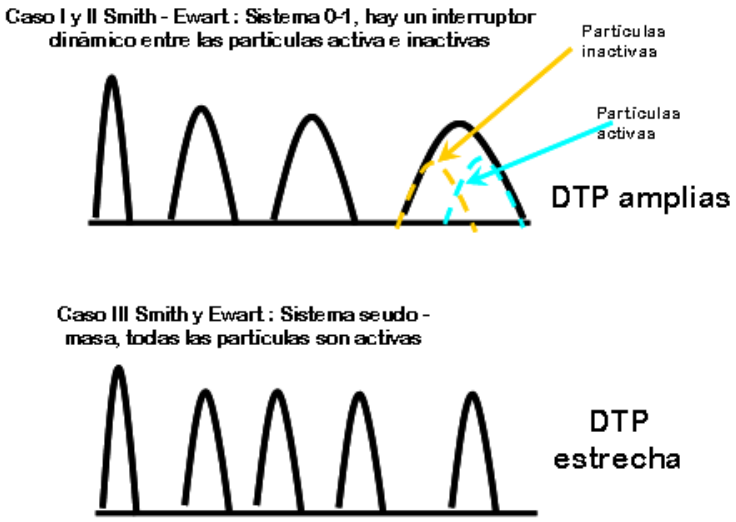


Figura 1.5. Efecto del caso cinético de la polimerización en emulsión en la amplitud de la distribución de tamaños de partícula.

1.3. Mecanismos de nucleación.

La formación de partículas se lleva a cabo predominantemente por **nucleación micelar** [24] cuando la concentración de tensoactivo se encuentra por arriba de su CMC. De acuerdo a este mecanismo los radicales derivados del iniciador generados en la fase acuosa, "entran" en una micela y se propagan dentro de ella; a partir de este momento esa micela se convierte en partícula de polímero hinchada con monómero (Figura 1.6a). Otro mecanismo alternativo a la formación de partículas es el denominado **nucleación homogénea** [23,30] que ocurre cuando los radicales derivados del iniciador se propagan en la fase acuosa y forman radicales oligómericos que, cuando alcanzan un grado de polimerización crítico (j_{cr}) llegan a ser insolubles y precipitan (Figura 1.6b). Estas especies se estabilizan al adsorber en su superficie tensoactivo proveniente de la fase acuosa, el cual a su vez proviene de las gotas de monómero y las micelas hinchadas con monómero si es que estas últimas están presentes. El mecanismo de **nucleación homogénea – coagulativa** (Figura 1.6c) consiste en la coagulación de las llamadas partículas precursoras o primarias, formadas por

nucleación homogénea. La nucleación homogénea - coagulativa es importante debajo de la CMC. La fuerza impulsora para la coagulación de partículas precursoras es su relativa inestabilidad comparada con partículas más grandes, es decir, no hay la cantidad de tensoactivo necesario para estabilizar un número más grande de partículas. Una vez que las partículas alcancen un tamaño lo suficientemente grande para ser estabilizadas por el tensoactivo disponible, ya no hay dicha fuerza impulsora para la coagulación adicional y a partir de este punto el crecimiento ocurre solamente por propagación [31]. El mecanismo de **nucleación coagulativa** consiste en que las partículas primarias, formadas ya sea por nucleación micelar u homogénea, coagulan por su poca estabilidad coloidal (Figura 1.6d).

El papel de las micelas en los mecanismos homogéneos y homogéneo - coagulativo es proporcionar solamente el tensoactivo requerido para estabilizar las partículas de polímero, mientras que en los mecanismos micelar y coagulativo, además de esta función, las micelas actúan como sitios de nucleación. En los mecanismos micelar y homogéneo, los partículas crecen solamente por la propagación de radicales y porque el polímero formado se hincha. En los mecanismos homogéneo - coagulativo y coagulativo, las partículas del polímero crecen principalmente por "**coagulación limitada**". En contraste con las partículas maduras del látex, las partículas primarias del polímero tienen incompleta su fase hidrófila. No hay segregación clara entre las fases hidrófilas y lipófilas de modo que los grupos hidrófilos son escasos para formar una "cubierta" polar que pueda encapsular a la fase no polar. Por consiguiente, la concentración de monómero en su interior y por lo tanto su crecimiento por propagación, es bajo. Otra consecuencia de la escasez de grupos hidrófilos es la baja densidad de carga superficial (σ) que da lugar a que ocurra coagulación limitada. La coagulación de partículas primarias implica una reducción de su área interfacial y, por lo tanto, σ aumenta. La coagulación ocurre (está limitada) hasta el momento en el que σ es suficiente para que las repulsiones electrostáticas mantengan estables a las partículas que ahora se les denomina “partículas maduras”[19,31,32].

La coagulación limitada de partículas precursoras arriba de la CMC (nucleación coagulativa) ha sido objeto de debate en la literatura [21,33,34]. Mediciones de la DTP obtenidas mediante la técnica AFFFF y reportadas muy recientemente [22] indican que las

partículas precursoras no son tan inestables como lo propone la teoría de coagulación limitada.

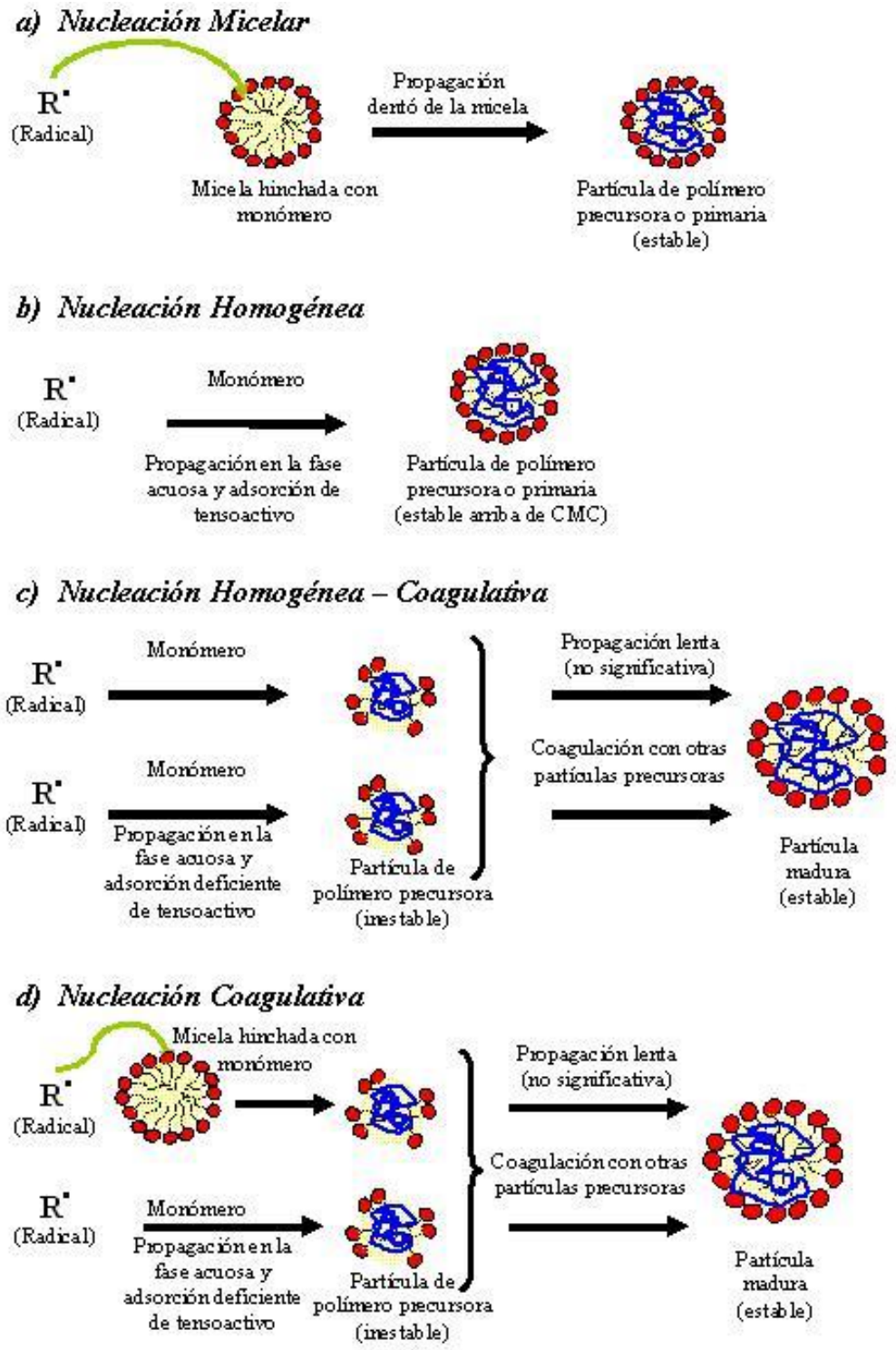


Figura 1.6. Mecanismos de formación de partículas.

1.4. Los coloides y la polimerización en emulsión.

En la determinación de las características coloidales de un látex, las propiedades en la superficie de la partícula tienen un papel muy importante. Estas dependen generalmente de tres factores: los grupos (iónicos) procedentes del iniciador, tensoactivos adsorbidos y polímeros injertados, particularmente los que son solubles en el medio de dispersión.

La superficie de la partícula se carga eléctricamente por la presencia de grupos ionizables en medio acuoso, por ejemplo grupos ácidos o básicos del iniciador y/o tensoactivo, la superficie de la partícula se carga eléctricamente. El sistema visto como un todo es neutro. El medio de dispersión contiene la carga equivalente pero de signo contrario que la de la partícula. Si se considera a la partícula por separado, inmersa en un líquido, estará rodeada por una doble capa eléctrica (Figura 1.7). Una capa está formada por la carga en la superficie de la partícula (capa de Stern). La segunda capa está formada por iones de carga opuesta en la solución, en general por el contra-ion del coloide. Estos iones experimentan dos tipos de fuerzas, la atracción electrostática y el movimiento browniano que tiende a dispersarlos, el equilibrio de estas dos fuerzas opuestas da como resultado una atmósfera iónica difusa (capa difusa), donde la carga de dichos iones se extiende cierta distancia sobre la superficie de la partícula y disminuye gradualmente al aumentar la distancia[35].

La estabilidad de los coloides liófobos está grandemente gobernada por las interacciones entre partículas. Si las fuerzas de repulsión entre partículas son suficientemente grandes el coloide es estable, pero si hay poca repulsión y la atracción es mucho mayor que ésta, entonces el sistema pierde su estabilidad y coagula. Las fuerzas atractivas están relacionadas con las interacciones de Van der Waals y las repulsivas a la doble capa [36]. A continuación se describen brevemente las principales fuerzas que actúan en los sistemas coloidales: las fuerzas atractivas de Van der Waals y las fuerzas de repulsión electrostáticas y estéricas.

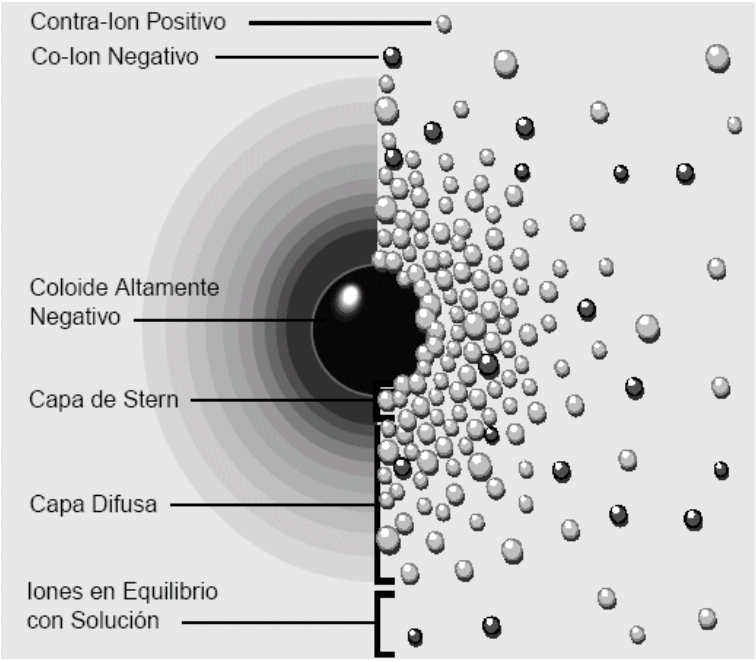


Figura 1.7. Dos Maneras de Visualizar la Doble Capa. La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide. [www.zeta-meter.com]

a) Fuerzas de Van der Waals.

Las fuerzas de Van der Waals que actúan entre partículas coloidales son del mismo tipo que las que actúan entre átomos, moléculas o iones. Pero debido a la gran cantidad de moléculas que contiene cada partícula, son de mayor magnitud y suelen actuar a distancias más largas. Engloban tres componentes: interacción dipolo-dipolo o de Keeson, interacción dipolo-dipolo inducido o de Debye e interacciones debidas a fluctuaciones en la distribución de densidad electrónica o de London[35]

b) Fuerzas electrostáticas.

Obedecen a las cargas que las partículas coloidales tienen en su superficie así como al efecto de los iones presentes en la fase homogénea. Cuando dos partículas coloidales con carga superficial neta se aproximan entre sí, se produce una superposición de las partes difusas de sus correspondientes dobles capas eléctricas, dando lugar a fuerzas de tipo repulsivo (Figuras 1.8 y 1.9). Este tipo de fuerzas de repulsión son muy importantes en la polimerización en emulsión ya que generalmente se utiliza un tensoactivo iónico.

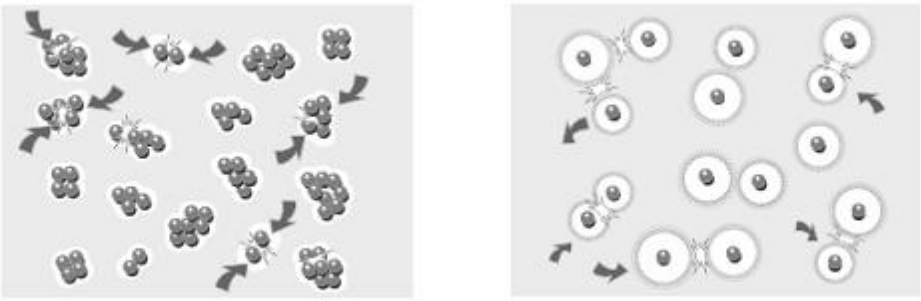


Figura 1.8. Representación de fuerzas de atracción (izquierda) y repulsión (derecha) de partículas.

c) Repulsión estérica.

La aproximación de unas partículas a otras puede impedirse mediante la construcción de una barrera física a su alrededor, constituida por una capa adsorbida de macromoléculas, generalmente (aunque no necesariamente) no iónicas. Cuanto mayor sea el espesor de esta capa y la distancia entre las partículas, mayor será la estabilidad de la dispersión. A esta clase de proceso de estabilización se le denomina estabilización estérica y es la que se suele usar en medios no polares, donde la estabilidad electrostática es muy difícil de alcanzar (Figura 1.9). Se pueden distinguir dos tipos de moléculas estabilizantes. En el primer tipo se incluyen polímeros de alto peso molecular, con una energía de adsorción por monómero pequeña pero finita. El segundo tipo lo constituyen macromoléculas de peso molecular relativamente bajo con un grupo de anclaje que se adsorbe con facilidad y una cola compatible con el disolvente (tensoactivo). Generalmente los tensoactivos no iónicos no se utilizan durante la etapa de nucleación en la polimerización en emulsión, sino como aditivos posteriores para incrementar la estabilidad coloidal del sistema.

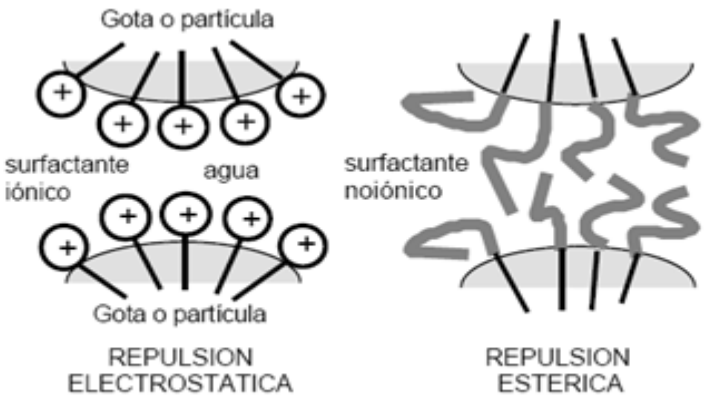


Figura 1.9. Representación esquemática de los tres tipos de repulsión[37].

La teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) es la clásica explicación del comportamiento de los coloides en dispersión. Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen. La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie. La atracción de van der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; o sea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de van der Waals con la distribución entre las partículas. La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de van der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la *energía neta de interacción*. A cada distancia el valor pequeño se resta del valor mayor para

dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba del eje horizontal si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva. La curva de interacción neta cambia siempre de atracción a repulsión y nuevamente a atracción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama la *barrera de energía*. La altura de esta barrera indica cuan estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar estas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la *trampa de energía*, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de van der Waals (Figura 1.10) [35,38]. Básicamente la estabilidad coloidal de un sistema de polimerización en emulsión se rige por la teoría DLVO.

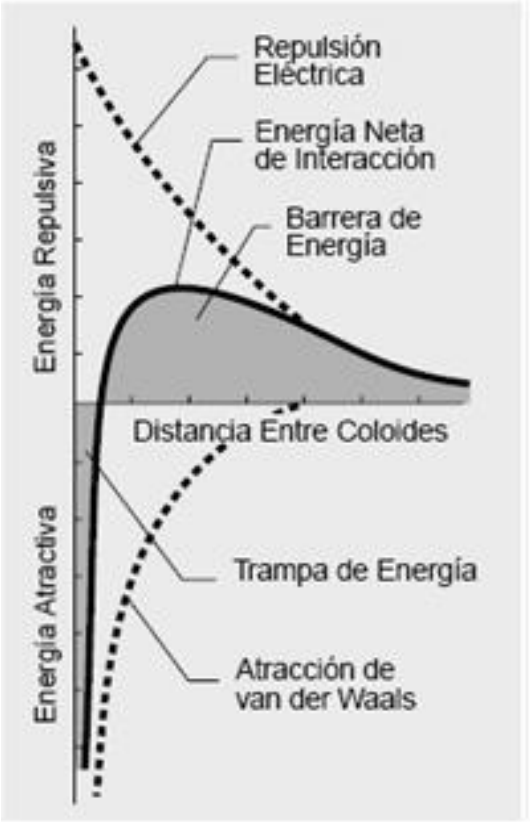


Figura 1.10. La curva de energía neta de interacción se forma al substraer la curva de atracción de la curva de repulsión. [www.zeta-meter.com]

Dependiendo de nuestros propósitos es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética. Pueden usarse varios métodos para este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica, el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide. En cada caso la medida del potencial zeta indicará el efecto de la alteración, principalmente en su estabilidad. En la Figura 1.11 1.11 se muestra el efecto de añadir un electrolito simetrico a un coloide, donde se observa que el espesor de la doble capa y la energía potencial repulsiva disminuye al aumentar la concentración de electrolito o iones [35]. En la polimerización en emulsión generalmente se utiliza una sal (ej. persulfato de potasio) como iniciador y como se explicó anteriormente esta puede modificar el entorno iónico y afectar la estabilidad coloidal del sistema.

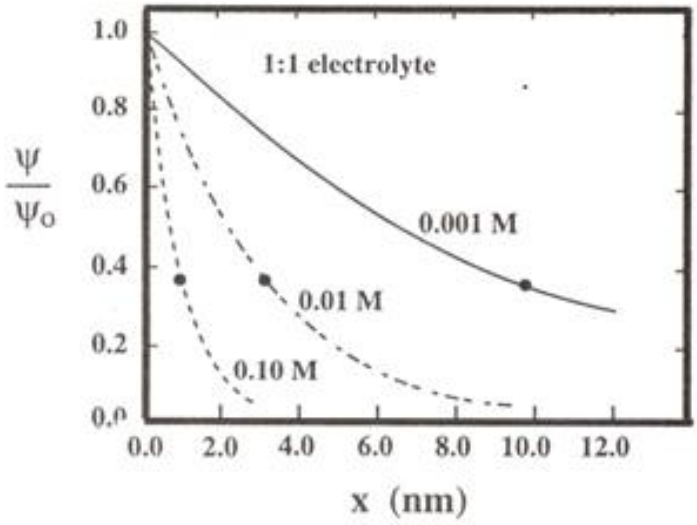


Figura 1.11. Evolución de potencial repulsivo en la superficie con respecto a la longitud de la doble capa, para un electrolito simétrico a tres concentraciones.[35]

A continuación se presentan las técnicas que se utilizan para la determinación de la concentración micelar crítica (CMC) de tensoactivos y la determinación del tamaño promedio y distribución de tamaño de partículas coloidales.

1.4.1. **Determinación de la concentración micelar crítica mediante tensiometría.**

La tensiometría es la técnica que se emplea para medir la tensión superficial e interfacial. Es muy útil para determinar CMC (sección 1.1.2), así como los límites de los intervalos de la polimerización en emulsión, entre otras cosas.

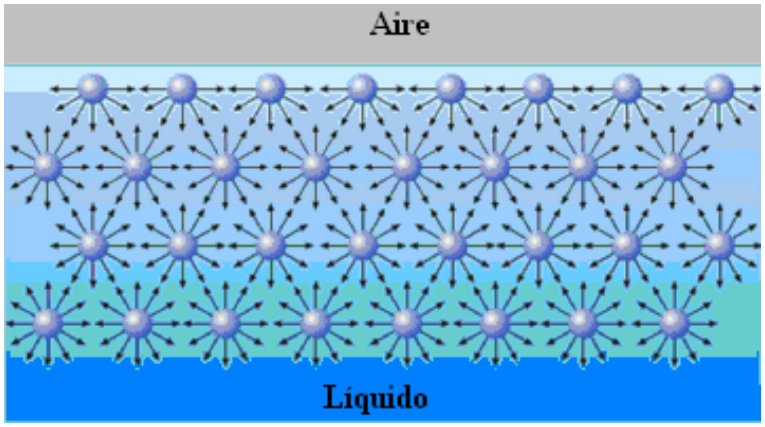


Figura 1.12. Esquema de las fuerzas que actúan en una molécula de líquido en el seno del líquido y en la superficie[39].

La tensión superficial es la medida de las fuerzas cohesivas presentes en una interfase. En un líquido, las moléculas en el seno del líquido están sometidas a la acción de fuerzas atractivas de cohesión (fuerzas débiles de Van der Waals) en todas las direcciones, siendo la resultante de todas ellas una fuerza nula. Pero las moléculas que están situadas en la superficie del líquido (interfase), están sometidas a la acción de fuerzas de cohesión que no están balanceadas, cuya resultante es una fuerza perpendicular a la superficie dirigida hacia el interior del líquido (Figura 1.12). Las moléculas de la superficie tienen una mayor energía libre que las moléculas en el interior y tienden a irse al seno del líquido; por tal razón, la superficie del líquido tiende a contraerse o reducirse formando una "membrana" que tiende a ocupar el área más pequeña posible. Cuando la interfase se encuentra entre un líquido y un gas se conoce como tensión superficial (γ_s), pero si la interfase es entre dos líquidos se conoce como tensión interfacial (γ_i). γ_s y γ_i pueden ser afectadas por la temperatura y por la presencia de impurezas.

Las unidades comunes para la tensión superficial e interfacial son dinas/cm o mN/m, y se puede medir mediante tensiometría, la cual es una técnica basada en la medición de la fuerza de interacción de una probeta con la superficie de un líquido o en la interfase de dos líquidos. En estos experimentos se cuelga una probeta de una balanza y posteriormente la probeta se sumerge y se pone en contacto con la interfase del analito. La fuerza que experimenta la balanza conforme la probeta interactúa con la superficie del líquido puede utilizarse para calcular la tensión superficial. Para el caso de la medición de la tensión interfacial, la determinación se lleva a cabo de forma semejante, asegurándose de que la probeta se encuentre sumergida en la fase ligera antes de comenzar la medición. Las fuerzas presentes en esta situación dependen de los siguientes factores: la forma y el tamaño de la probeta, el ángulo de contacto de interacción líquido / sólido y la tensión superficial del líquido. La forma y el tamaño de la probeta son fácilmente controlables. En cuanto al ángulo de contacto, éste se controla ajustando a cero la balanza, es decir, la probeta debe estar sumergida en la fase ligera. Para la presente investigación se utilizará el método del anillo de DuNouy para determinar la CMC de los tensoactivos.

a) Anillo de DuNouy.

Este método utiliza la interacción de un anillo de platino con la superficie a analizar. El anillo se sumerge por debajo de la interfase y posteriormente se eleva a su posición inicial. Conforme el anillo es elevado se genera un menisco proveniente del líquido. Este menisco se rompe y regresa a su posición original. Antes de que esto ocurra, el volumen del líquido contenido en el anillo, y por lo tanto la fuerza aplicada por el líquido, alcanza un valor máximo y comienza a disminuir hasta la ruptura del menisco (Figura 1.13).

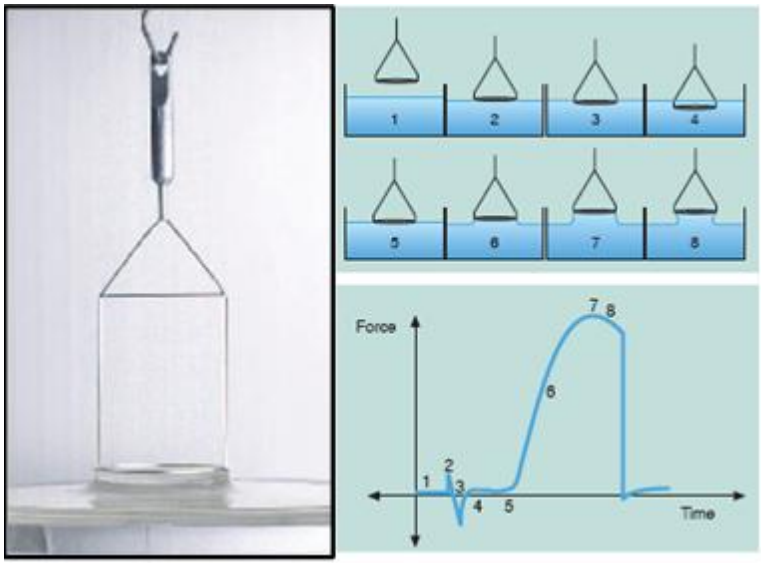


Figura 1.13. Etapas del método del anillo de DuNouy para la medición de la tensión interfacial.

La Figura 1.14 indica la variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante y posee todas las características del caso general. A partir del valor que corresponde al agua pura (72 mN/m ó dina/cm a 25°C), se observa una disminución de la tensión superficial con el aumento de concentración de surfactante; en esta primera zona (I), la gran mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben en la superficie agua-aire, y la concentración superficial crece rápidamente.

A partir de un cierto valor, la superficie está ocupada por una capa monomolecular de surfactante, y la tensión interfacial decrece linealmente con el logaritmo de la concentración, esto indica que la concentración superficial permanece constante. En esta segunda zona (II) la superficie es por lo tanto saturada y las moléculas de surfactante que se añaden deben solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético, por la presencia del grupo no-polar.

A partir de una cierta concentración, la fase acuosa se "satura" en moléculas individuales, y se observa el cambio a la tercera zona (III) de la Figura **1.14** 1.14, en la cual la tensión superficial permanece constante. En esta región, cualquier molécula suplementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de "saturación" en fase acuosa, y su

"solubilización" ocurre en agregados de tipo coloidal llamados micelas. Se usan comillas para los términos "saturación" y "solubilización" ya que se emplean en un sentido no convencional. Lo correcto sería decir que a partir de cierta concentración, las interacciones hidrófobas entre moléculas de surfactantes se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante/agua para que se forme espontáneamente una asociación. En medio acuoso las micelas pueden agrupar varias decenas y aún algunos centenares de moléculas; la dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente de la estructura del surfactante y del ambiente físico-químico[15,37]. En una polimerización en emulsión se pueden presentar cualquiera de los escenarios mostrados en las diferentes zonas de la Figura **1.14** 1.14 e inclusive puede presentarse una evolución de una a otra zona.

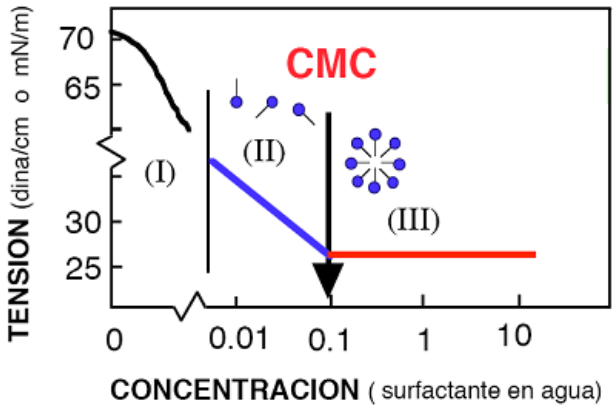


Figura 1.14. La variación de la tensión superficial vs. la concentración de surfactante permite determinar la Concentración Micelar Crítica [37].

1.4.2. **Métodos para determinar el tamaño de partícula en un coloide.**

Aun cuando existen docenas de métodos de análisis de tamaños de partículas, solo hay tres o cuatro diferentes principios básicos que son usados como base para la gran mayoría de los métodos. Estos son [40]:

1. *Microscopia* la cual incluye óptica, electrónica de barrido, transmisión y tunelamiento.

2. *Dispersión de luz* la cual incluye la clásica y la quasi-elástica.
3. *Movimiento de partícula* la cual incluye todos los métodos donde las partículas están en movimiento como, cromatografía hidrodinámica (HC), cromatografía de exclusión de líquidos, fraccionación hidrodinámica capilar (CHDF), fraccionación por flujo bajo un campo de flujo de sedimentación (SF^3), fraccionación por flujo bajo un campo de flujo asimétrico (AF^4), entre otras.
4. *Acústicos*, los cuales están basados en el área superficial como adsorción de gases o titulación de surfactante, o los basados en clasificación como cribado, filtración o calificación por aire, útiles pero no son considerados como métodos buenos en este esquema.

A continuación se describen los métodos utilizados en esté trabajo para la caracterización del tamaño y la distribución de tamaños de partículas.

1.4.2.1. Dispersión de luz dinámica (DLS)

En contraste con la dispersión de luz estática la cual concierne al promedio de luz dispersada, DLS se basa en el tiempo y frecuencia de las fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada causada por el movimiento Browniano del dispersante. Analizando dichas fluctuaciones se puede obtener el tamaño, forma y carga de la partícula[40].

En un experimento de DLS, un haz de luz mono-cromático es enfocado a una suspensión de partículas diluida y la intensidad de luz dispersada es medida a un ángulo fijo por un detector. La fase y la polarización de la luz dispersada depende de la posición y de la orientación de cada dispersante, esto porque las partículas en una solución están en constante movimiento Browniano, lo que resulta en un ensanchamiento del espectro debido al efecto Doppler. El parámetro clave que se determina con DLS es el coeficiente de difusión (D), o difusividad de la partícula, el cual puede ser relacionado con el diámetro (d) mediante la ecuación de Stokes – Einstein[40,41]:

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

Ecuación 1.4

Donde η es la viscosidad del medio, T la temperatura absoluta y k_B la constante de Boltzmann.

El coeficiente de difusión es determinado al analizar la intensidad y la frecuencia de la fluctuaciones, las cuales pueden ser descritas por una función de correlación dependiente del tiempo, utilizando técnicas de auto-correlación digitales[40].

Algunas ventajas de DLS son:

- Tiempo de análisis cortó.
- Un amplio intervalo de detección (0.003 – 5 μm).
- Tratamiento de muestra mínimo.
- Solamente se necesita el índice de refracción y viscosidad del medio de dispersión.
- Tamaño de muestra pequeño.
- Casi cualquier medio de dispersión es aceptable mientas sea transparente.
- No se necesita calibrar el instrumento.
- Manejo de datos computacionales.
- Se pueden hacer mediciones de estabilidad.
- Alta precisión.

Algunas de sus limitaciones son:

- Asume una función analítica para tamaños de partícula.
- Dificultad de detectar y tratar distribuciones multimodales.
- Se necesitan matemáticas complejas.
- Las partículas deben ser esféricas para un análisis preciso.
- Relaciona el coeficiente de difusión a la forma de la partícula.
- Instrumento de alto costo.

- Para detectar DTPs bimodales necesita que al menos el 10% de la intensidad dispersada provenga del componente más pequeño.
- Sensible al polvo lo cual incrementa la intensidad de dispersión.

1.4.2.2. Fraccionación en un flujo bajo un campo de flujo asimétrico (AF^4)

La fraccionación en un campo de flujo mediante un flujo asimétrico (AF^4) es una técnica que se comercializó a finales de los años 90´s. Se le puede considerar como una técnica de separación universal, debido a su amplio intervalo de resolución (1 nm – 100 μm) y sus aplicaciones (macromoléculas, virus, DNA, proteínas, etc.) además de que puede separar material con un amplio intervalo de pesos moleculares (10^5 – 10^9 kDa). Su funcionamiento está basado en la diferencia que existe entre los coeficientes de difusión de partículas de diversos tamaños. La separación de partículas en el AF^4 se lleva a cabo en un canal de flujo delgado, el cual se compara con una columna de separación de las utilizadas en cromatografía, en el canal se tiene flujo laminar. El líquido acarreador puede ser un solvente acuoso u orgánico. A diferencia de GPC, en AF^4 primero eluyen las partículas pequeñas y después las de mayor tamaño.

La separación de las partículas tiene lugar al aplicarse una fuerza perpendicular al flujo en el canal. Esta fuerza consistente en un flujo secundario, llamado flujo cruzado el cual obliga a las partículas a moverse hacia la pared inferior del canal. Esta pared está compuesta por un plato cerámico poroso y una membrana de ultrafiltración cuya finalidad es retener las partículas dentro del canal. El movimiento originado por el flujo cruzado es contrarrestado por el movimiento difusivo de las partículas, proporcionándoles diferentes posiciones dentro de un perfil de flujo que se genera por la diferencia de los coeficientes de difusión entre partículas pequeñas y grandes (Figura 1.15). De esta manera, las partículas pequeñas se localizarán en el área de mayor flujo del canal, por lo cual eluirán antes que las partículas grandes.

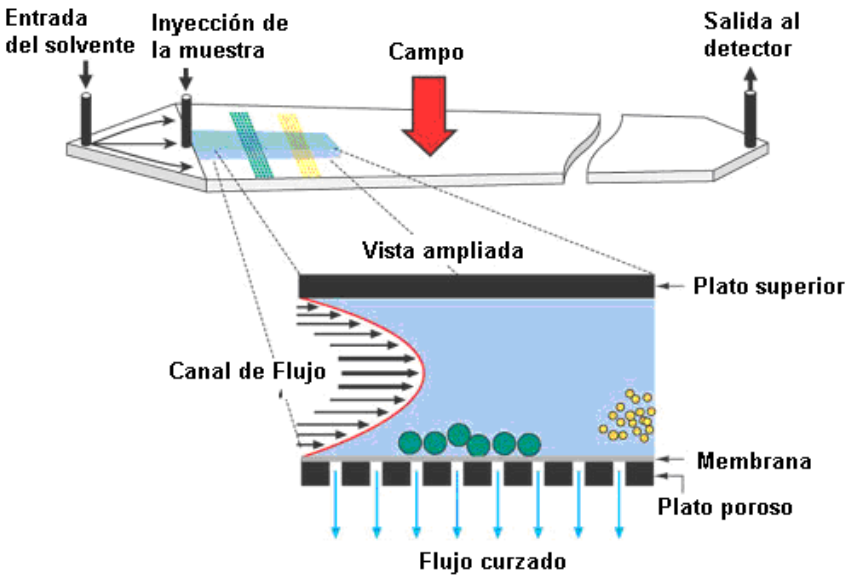


Figura 1.15. Esquema del principio de separación de la técnica de fraccionación en un flujo bajo un campo de flujo asimétrico. http://www.wyatt.com/theory/fieldflowfractionation/

Después de ser separadas, las partículas pasan a través de los detectores y se obtiene un fractograma (intensidad vs. tiempo de elusión), a partir del cual y mediante el uso de una curva de calibración, se calcula la DTP.

Algunas ventajas del AF^4 son [40]:

- No se necesita calibración ya que el tiempo de retención esta relacionado al tamaño de la partícula y la densidad mediante la teoría de está técnica.
- Un amplio intervalo de separación (0.004 > 100 μm).
- Alta selectividad y velocidad (2-10 min).
- Manejo de partículas frágiles.
- Se pueden colectar y aislar fracciones para mediciones fuera de línea.
- Se puede acoplar a otros aparatos de medición.

Algunas de sus desventajas son:

- Compromiso entre resolución y tiempo de análisis.
- Complicaciones hidrodinámicas a flujos altos de análisis.
- Poca precisión con partículas no esféricas.

1.4.2.3. Microscopia electrónica de barrido - transmisión (STEM).

Un microscopio electrónico utiliza electrones en vez de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales (hasta 500000 aumentos comparados con los 1000 aumentos de los mejores microscopios ópticos) debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones.

Un microscopio electrónico funciona con un haz de electrones acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de una computadora.

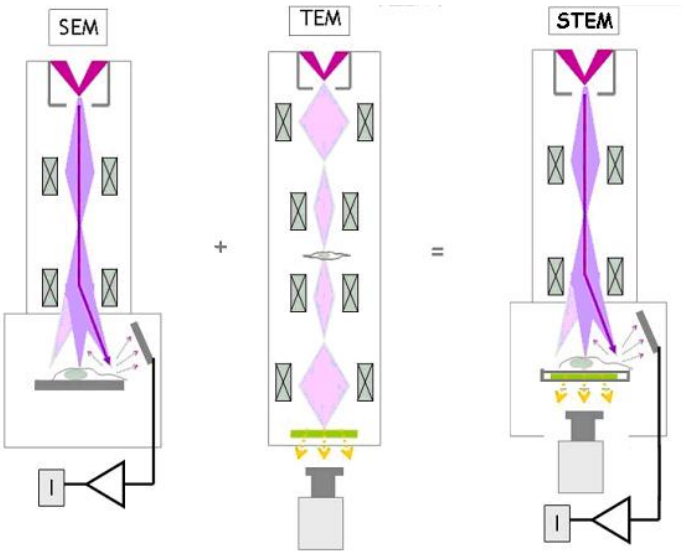


Figura 1.16. Aproximación burda de la operación del microscopia electrónica de barrido - transmisión (STEM).

Existen dos tipos principales de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión y el microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de angstrom. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces (ver Figura 1.16).

En el microscopio electrónico de barrido (SEM) la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectado en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

En CIQA se cuenta con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con un detector de electrones transmitidos (STEM). Esta es una técnica que incrementa la capacidad del SEM al tener un detector debajo de la muestra, para colectar los electrones trasmitidos a través de ella. Esta técnica es conocida como “STEM in SEM”, la cual toma ventaja de las energías del haz relativamente bajas (menores a 30 keV), y hace más fácil estudiar materiales que contengan átomos ligeros como carbón, el cual no es muy eficiente para dispersar electrones. Esta técnica es particularmente útil para estudiar polímeros, nanotubos de carbón entre otros materiales orgánicos. En la Figura 1.17 1.17 se muestra un ejemplo de micrografía obtenida mediante STEM.

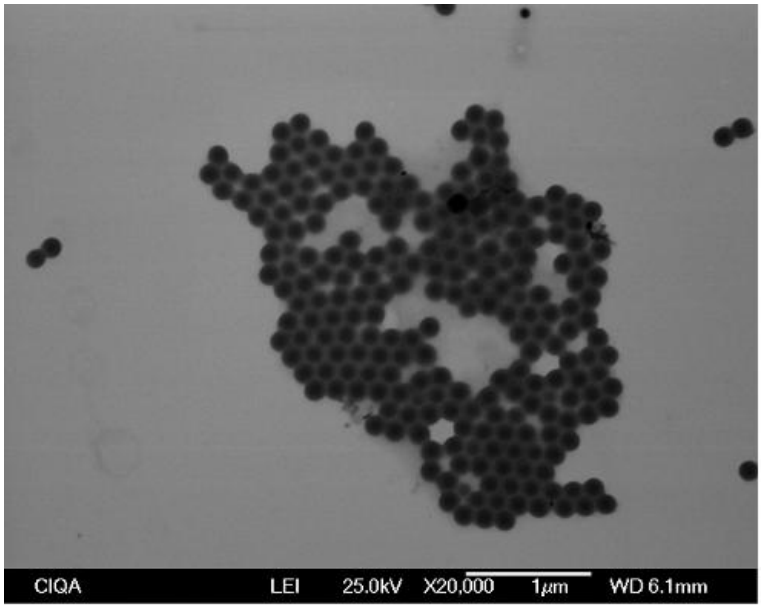


Figura 1.17. Ejemplo de una micrografía obtenida mediante STEM en la que se muestran partículas de poliestireno sintetizadas por polimerización en emulsión.

CAPÍTULO 2.

ANTECEDENTES

2. Antecedentes.

2.1. Síntesis de partículas de distribución de tamaño estrecha.

Los látices coloidales a base de polímero son importantes en muchas áreas de la tecnología, como en las pinturas y recubrimientos, procesos cerámicos y biotecnología. Estas partículas son preparadas frecuentemente mediante polimerización en emulsión, dicha técnica produce partículas esféricas y de polidispersidades de tamaño variadas y las partículas pueden ser de poliestireno, polimetilmetacrilato, etc.[42]

Un grupo de investigación de la empresa Dow Chemicals Corp., en 1947, fue el primero en demostrar la síntesis de partículas coloidales de poliestireno monodispersas [42-44]. La extraordinaria uniformidad de estos coloides fue demostrada en los primeros estudios de microscopia electrónica de Backus y Williams. Este trabajo fue seguido por la implementación de diferentes técnicas para producir partículas coloidales monodispersas. Dichas técnicas incluyen a la polimerización en emulsión, polimerización en emulsión sembrada, copolimerización en emulsión libre de tensoactivo, polimerización por precipitación y polimerización en dispersión[42].

Los látices con tamaños de partícula definidos y con una DTP estrecha, así como, características superficiales especiales se conocen como estándares. Desde 1950, la polimerización en emulsión por lotes se utiliza para preparar este tipo de látices, aunque los mayores avances en el área, se llevaron a cabo durante los 60 y 70s. Estos látices se pueden preparar con alguna característica en especial o comprarse de acuerdo a lo que se encuentra disponible comercialmente. En cualquiera de los casos, los látices son de poliestireno invariablemente, el cual ha sido limpiado después de su preparación (diálisis o intercambio iónico) y completamente caracterizado. Este tipo de látices ahora se usan rutinariamente como modelos coloidales para estudios en esta área de la ciencia, lo que hace que se facilite el entendimiento de aspectos tanto teóricos como prácticos de la ciencia de los coloides ya que de otra manera no es posible. Además se utilizan para la calibración de equipos para determinación de tamaño de partícula[45]. Actualmente las partículas monodispersas están

experimentando un “renacimiento” ya que se cree que tienen aplicaciones potenciales como cristales coloidales (photonic band gap crystals), moldes o máscaras (templetes) removibles para la fabricación de materiales porosos de diferente tamaño de poro, máscaras físicas para procesos litográficos o elementos de difracción en sensores ópticos [44].

El tamaño de partícula final del látex depende del tiempo de crecimiento de ésta, desde el momento que se forma hasta el final de la reacción. Si la DTP de las partículas activas es estrecha, la DTP final también lo será. De tal manera que, el primer requisito en la preparación de partículas monodisperas es tener un periodo corto de nucleación. Esto generalmente se logra usando concentraciones altas de iniciador y temperaturas altas de polimerización, lo que genera un flujo alto de radicales del iniciador [46]. Otra ventaja de utilizar flujo de radicales alto es que durante los intervalos II y III la velocidad de entrada de radicales por partícula es alta, lo que garantiza, que la probabilidad de que el tiempo que una partícula esté activa o inactiva sea corto. Bajo estas condiciones, la DTP naturalmente se hace más estrecha mientras las partículas crecen. Entonces cuanto mayor sea la relación entre la cantidad de polímero formado durante la etapa de crecimiento al polímero formado durante la nucleación, serán más estrechas las DTPs generadas. [45].

Algunos métodos se han adoptado para la preparación de látices monodispersos. Los primeros involucran a la polimerización en emulsión convencional utilizando formulaciones y condiciones de reacción seleccionadas cuidadosamente y etapas de crecimiento posterior para alcanzar tamaños de partícula más grandes. Durante los 60s y 70s, se desarrollo la polimerización en emulsión libre de tensoactivo, en la cual las cargas derivadas del iniciador en los extremos de la cadena de polímero son usadas para dar la densidad de carga necesaria para mantener la estabilidad coloidal. La naturaleza de la densidad de carga (aniónica o catiónica) es controlada mediante la selección del iniciador[45].

Partículas monodispersas de diámetros menores de 100 nm se obtienen comúnmente mediante polimerización en emulsión convencional, es decir, en presencia de tensoactivo. Así mismo, partículas con diámetros aproximados a 1 μm se pueden producir directamente vía polimerización en emulsión libre de tensoactivo “*ab initio*”, aunque también se suele

utilizar la polimerización en emulsión sembrada para producir látices con diámetros mayores a 500 nm. Estos látices se pueden preparar a partir de un látex monodisperso utilizando etapas de crecimiento subsecuentes, esto es, hinchando el látex (semilla) con el monómero adicional que se requiere para el tamaño deseado, si es necesario se añade tensoactivo para mantener la estabilidad coloidal y después se efectúa la polimerización. De esta manera se pueden obtener partículas con diámetros de alrededor de 5μm. Si a la semilla monodispersa primero se le agrega un componente insoluble en la fase acuosa, es posible alcanzar relaciones de hinchamiento muy altas y se pueden obtener partículas muy grandes, hasta mayores de 50μm, con una DTP estrecha, todo esto en una sola etapa de crecimiento. Sin embargo, es más común utilizar etapas de crecimiento sucesivas para preparar partículas monodispersas con diámetros mayores de 1μm y hasta 200μm. Cuando se preparan partículas monodispersas de diámetros mayores de 3μm, se tienen que superar algunas dificultades. Esto se debe a que las partículas del látex son lo suficientemente pesadas para sedimentarse rápidamente. Incrementar la velocidad de agitación para compensar el efecto anterior solo sirve para exacerbar el problema de la coalescencia de partículas, lo cual produce partículas sobredimensionadas, esto ocurre porque las partículas coloidales hinchadas con monómero son muy suaves. Una manera de sobrellevar este problema de la sedimentación es llevar a cabo la polimerización en condiciones de gravedad cero, como se han realizado durante vuelos espaciales de la NASA. Polimerizaciones en emulsión sembradas en el espacio producen látices libres de coágulos independiente del tamaño de partícula, además las partículas son perfectamente esféricas con una DTP estrechísima. Partículas coloidales monodispersas con diámetros mayores de 30μm se han preparado en el espacio utilizando la estrategia de crecimiento en etapas, y varios de ellos han sido certificados como materiales estándar como referencia por el National Bureau of Standards en Estados Unidos. Subsecuentemente, para reacciones hechas en la tierra, el usar un reactor cilíndrico que rote horizontalmente en su eje, se ha demostrado que reduce el problema de sedimentación ya que asegura que la fuerza gravitacional de cada partícula es cero. Utilizando la técnica anterior se han preparado partículas monodispersas con tamaños de partícula de hasta 60μm usando seis etapas consecutivas de crecimiento[45].

El grupo de la Universidad de Sydney [46] realizó polimerizaciones en emulsión de estireno (St) utilizando concentraciones equimolares de tres diferentes tensoactivos y comparó la polidispersidad de los látices obtenidos, observando que los látices preparados con Aerosol MA80 tuvieron una distribución más estrecha que los obtenidos con Aerosol OT y SDS. Ellos proponen que un factor determinante para la monodispersidad final de los látices es el número de partículas (N) generado en la polimerización, que para el caso del aerosol MA80 fue muy bajo. De acuerdo con la teoría de nucleación homogénea - coagulativa propuesta por este grupo, N depende de la habilidad del tensoactivo para estabilizar a las partículas precursoras. Si la cantidad de tensoactivo adsorbido no es suficiente para que la partícula sea estable ésta coagulará y por lo tanto disminuirá el número de partículas durante el periodo de nucleación, lo cual aumentará la frecuencia de captura de radicales por partícula (ρ). Cuanto mayor sea ρ disminuye la ampliación de la distribución por el efecto denominado "stochastic broadening". Este efecto consiste en que las partículas que están en crecimiento (contienen un radical) dejan atrás, en cuanto a tamaño, a las que no se encuentran en crecimiento. Puesto que la conversión de unas a otras (determinada por ρ) no es muy rápida, esto genera un ensanchamiento de la distribución. Cuanto menor es N, como en el caso del MA80, mayor es ρ, por lo que la interconversión entre partículas inactivas y activas es más rápida y, por lo tanto, la amplitud de la distribución es menor. Un inconveniente de este trabajo del grupo de Sydney es que está basado en el mecanismo de nucleación homogénea - coagulativa, el cual fue refutado por ellos mismos en 1992 para condiciones arriba de CMC [33]. El grupo de Sydney [33,47] solo se enfoca al estudio de tensoactivos iónicos.

Por otra parte Herrera-Ordóñez y Olayo [20] mediante un modelo matemático, predicen para polimerizaciones en emulsión por arriba de CMC una DTP bimodal, la cual es producto de tres factores: (i) la probabilidad de desorción de radicales monómericos es mayor cuanto más pequeñas son las partículas; (ii) la probabilidad de captura de radicales aumenta cuanto mayor es el tamaño de las partículas; (iii) de acuerdo a la ecuación de Morton, la concentración de monómero dentro de las partículas y, consecuentemente, la rapidez de crecimiento son menores en partículas pequeñas. Debido a estos tres factores muchas de las partículas recién nacidas se vuelven inactivas y permanecen así debido a que es baja la

probabilidad de que pueda entrar otro radical para re-activarlas, mientras que otras partículas que conservan su radical continúan creciendo. Eventualmente esto da lugar a la formación de DTPs bimodales. Esta dependencia del crecimiento de las partículas con el tamaño de éstas es consistente con un experimento de crecimiento competitivo de Morrison y col. [33]; ver Figura 2.1. En este experimento se mezclaron dos semillas de diferente tamaño (20 y 60 nm aproximadamente). Al término de la polimerización se observó que el pico de partículas grandes se desplazó hacia tamaños mayores mientras que una parte del pico de partículas pequeñas casi no creció. Recientemente Carro y Herrera-Ordóñez [22] reportan evidencias obtenidas por AF^4 de la existencia de la DTP bimodal mencionada al comienzo del párrafo y que no es observada por otras técnicas como DLS. Gerrens [48] y Robb [49] han reportado también DTPs en las que se observa una población de partículas pequeñas significativa. Estos resultados experimentales confirman que las partículas grandes crecen más rápido que las muy pequeñas y que la captura de radicales y, por lo tanto, el ensanchamiento de la DTP no son procesos estocásticos.

Existen otros experimentos [50] de crecimiento competitivo reportados en la literatura en los que no se observa un rezago en el crecimiento de las partículas, inclusive el pico de partículas pequeñas llega a alcanzar al de las grandes. En estos estudios las semillas eran mayores de 264 nm. A partir de este tamaño la desorción es poco significativa para el caso de estireno además de que la terminación bimolecular comienza a dejar de ser instantánea [20,51]. Esto sugiere que se tienen condiciones pseudo-masa (sección 1.2) en la que todas las partículas crecen lo que puede explicar el diferente comportamiento con respecto al experimento de Morrison y col. [33].

Existen numerosos artículos en los que se reporta la síntesis de látices de tamaño submicrométrico con baja polidispersidad [42,50,52-57]. En estos trabajos la síntesis se realiza utilizando concentraciones de tensoactivo por debajo de la CMC e inclusive libres de tensoactivo. Se puede decir que los autores que trabajaron en polimerizaciones libres de tensoactivo los contenidos de sólidos fueron menores o iguales al 10%. Vanderhoff y col. [50] reclaman haber aumentado el contenido de sólidos hasta un 48% con la “ayuda” de un estabilizante, utilizando sólo el necesario para evitar la coagulación del látex y la aparición

de una nueva población de partículas; no reportan la polidispersidad final obtenida. Por otro lado Ou y col. [52] estudiaron el efecto de comonómeros hidrófilos y solventes en la preparación de látices monodispersos. Llama la atención que en todos estos trabajos se menciona que se obtuvieron látices monodispersos así como también que, a excepción de Goodall y col. [57],no se reportan DTPs o polidispersidades. Goodall y col.[57] son los únicos que definen a lo que le llaman "látex monodisperso"; ellos proponen una desviación estándar menor del 10%. Recientemente Reese y col. [42,58] presentan la síntesis de partículas de poliestireno "monodispersas" altamente cargadas, ellos utilizan el tensoactivo MA80, además de un comonómero con carga el (2-hidroietilmetacrilato) y el contenido de sólidos es de alrededor del 20%. Al igual que en los casos de los demás autores mencionados, no muestran alguna DTP, solo muestran micrografías en las cuales se ve que las partículas son de tamaño muy uniforme.

En polimerizaciones por debajo de CMC las partículas tienden a ser más grandes y menos polidispersas que en condiciones arriba de CMC, debido a que la nucleación homogénea-coagulativa es el único mecanismo que opera. Mientras más se acentúe la coagulación limitada la DTP es más angosta porque la coagulación entre partículas de diferente tamaño (heterocoagulación) se ve favorecida [59] lo cual da como resultado la homogenización de tamaños de partícula. Bajo estas condiciones los tamaños de partícula son relativamente grandes. Sin embargo, si la coagulación limitada es excesiva puede ocurrir coagulación entre partículas de tamaño muy similar (homocoagulación) originando ensanchamiento de la DTP [60], lo cual se puede minimizar utilizando concentraciones bajas de monómero, típicamente menores al 10% en peso [61], y utilizando cantidades adecuadas de tensoactivo [50,62].

En contraste, por arriba de CMC la coagulación limitada es menos acentuada por lo que se obtiene un número de partículas mayor y de menor tamaño así como distribuciones más amplias comparadas con las condiciones abajo de CMC [11]. En este caso, la polidispersidad depende fuertemente de la duración de la etapa de nucleación; en cuanto está sea menor la DTP será menos amplia. Si la duración de esta etapa es corta, casi todas las partículas se forman al mismo tiempo por lo que tendrán un tamaño muy similar. En el caso contrario, al

incrementar el tiempo de nucleación habrá partículas que se formaron a tiempos muy cortos y otras no, lo que implica que habría unas más grandes que otras, por lo tanto tendrán una distribución más ancha comparadas con las que se crearon en un periodo corto de nucleación. Experimentalmente para obtener látices (arriba de la CMC) con una mayor monodispersidad se puede aumentar la cantidad de iniciador y/o aumentar la temperatura para que la generación de radicales sea mayor y así acortar el tiempo de nucleación [11].

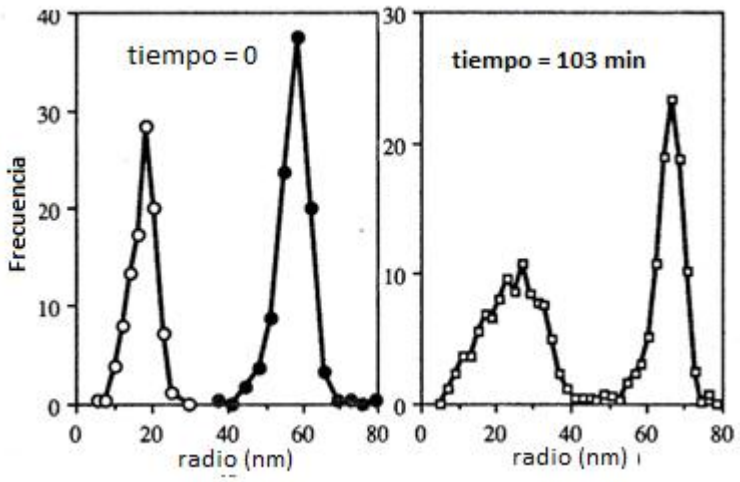


Figura 2.1. Evolución de la distribución de tamaño de partícula en un experimento de crecimiento competitivo de estireno a 50 ºC. El número de partículas pequeñas fue de 2.3×10^{16} y el de las grandes de 2.6×10^{16} partículas/L; la concentración de iniciador fue 10^{-4} mol/L. El experimento fue efectuado bajo condiciones de intervalo II.

2.2. Aspectos cinéticos de la síntesis de partículas núcleo – coraza.

La síntesis de partículas núcleo coraza está muy documentada en la literatura [8,55,63-73]. La mayoría de los trabajos se enfocan a aspectos termodinámicos relacionados con la morfología de las partículas y se pone poca atención a aspectos cinéticos, particularmente en lo que respecta a la DTP y a la posibilidad de que ocurra nucleación secundaria. Se infiere que esto se debe a que la formación de otra generación de partículas no es muy relevante para la mayoría de las aplicaciones de este tipo de látex. Sin embargo, para el enfoque del presente trabajo esta situación es crítica debido a que las partículas formadas

por nucleación secundaría y el consecuente incremento de la polidispersidad pueden dar lugar a imperfecciones que afecten muy significativamente ciertas propiedades de las películas (por confidencialidad no se mencionan cuales). Por esta razón, enfocamos ahora nuestra atención a este tipo de nucleación.

Al sintetizar látices monodispersos hay que tener un especial cuidado porque pueden ocurrir otras formas de nucleación secundaria. Morrison y col.[74] proponen un modelo simple para predecir la nucleación secundaria en sistemas con concentraciones de tensoactivos iónicos por debajo de CMC. Para el desarrollo del modelo, ellos utilizan el modelo de captura de radicales propuesto con anterioridad por el mismo grupo de investigación [75], desarrollan completamente la cinética de la fase acuosa y consideran que la nucleación secundaria ocurre exclusivamente por nucleación homogénea – coagulativa (ver Figura 2.2), pero en sus cálculos omiten la coagulación. En su trabajo encontraron que hay condiciones específicas en las que puede ocurrir nucleación secundaria. Es decir, existe un número de partículas crítico (N_{crit}) por debajo del cual ocurre la formación de partículas nuevas, para un determinado tamaño de partículas semilla y concentración de iniciador dada. Entre más grande sea el tamaño de partícula menor será el N_{crit}, para que exista la nucleación secundaria. Se sabe que para que exista la formación de partículas nuevas, la captura de radicales debe ser baja y esto se ve favorecido al tener tamaños de partícula pequeños y concentraciones de partículas relativamente bajas.

Por otra parte Coen y col.[59], también desarrollaron un modelo para predecir DTP y la formación secundaria de partículas para tensoactivos iónicos. Dado que los tensoactivos poliméricos reducen la frecuencia de entrada de radicales y estos se propagan en la fase acuosa hasta formar partículas nuevas, ellos proponen que ajustando el grado de polimerización crítico para captura de radicales (z) pueden predecir la nucleación secundaria para sistemas estabilizados con este tipo de tensoactivos. Estos investigadores toman en cuenta en su modelo la coagulación limitada de partículas precursoras, así como la cinética en la fase acuosa de todas las especies de radicales tanto derivados del iniciador como los radicales desorbidos (monoméricos). Para sistemas arriba de la CMC consideran competencia entre la nucleación micelar y la homogénea.

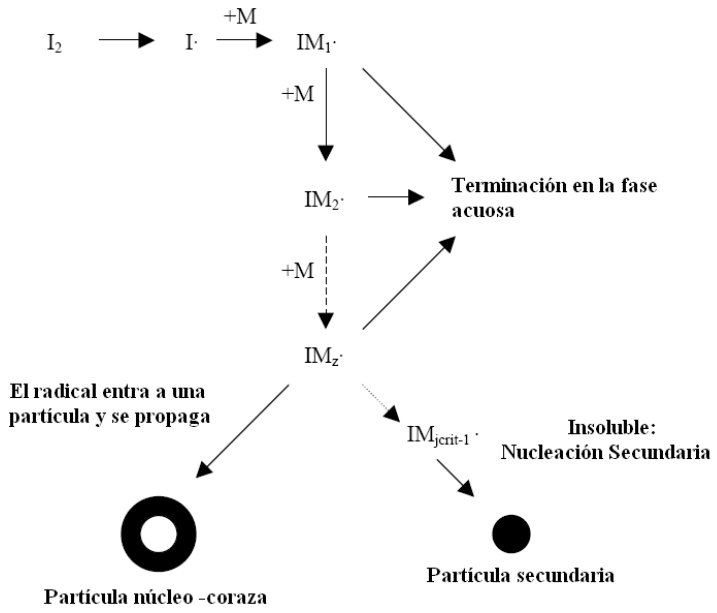


Figura 2.2. Esquema de formación de partículas núcleo - coraza y nucleación secundaria.

Así mismo, Cheong y Kim [76] desarrollaron un modelo matemático para simular la nucleación secundaria en polimerizaciones en emulsión de MMA sembradas libres de tensoactivo. La síntesis de la semilla se realizó utilizando estireno y el monómero bifuncional estiren sulfonato de sodio el cual aportó cargas a la superficie de las partículas. En su modelo consideran el efecto de la densidad de carga de las semillas por medio de la teoría DLVO. Ellos concluyen que el factor de mayor influencia en la captura de radicales es la repulsión electrostática entre las semillas y el oligoradical en la fase acuosa. En las simulaciones que llevaron a cabo encontraron que la densidad de carga de las semillas afecta la velocidad de polimerización, así como la concentración de radicales en la fase acuosa. Al aumentar la densidad de carga de las semillas, la alta repulsión electrostática que esto genera reduce la captura de radicales. Por la baja captura de radicales, disminuye el número de radicales por partícula, por lo tanto también la velocidad de polimerización, y se favorece la formación de partículas nuevas.

Recientemente Ferguson y col. [77] desarrollaron un modelo más simple que el de Coen y col. [59] (ambos del grupo de Sydney) para la formación de partículas en polimerizaciones en emulsión sembradas libres de tensoactivo, donde las semillas son de poliestireno o poli

acetato de vinilo. El objetivo de su trabajo es encontrar las condiciones a las cuales se evita la nucleación secundaria, y utilizar estas condiciones para formar partículas con morfología núcleo - coraza. Su modelo es una extensión del propuesto por Morrison y col. [74]. Ellos toman en cuenta la cinética de descomposición del iniciador, la concentración de partículas semilla, así como las condiciones de alimentación al reactor (dosificación de monómero). Su modelo predice que la nucleación secundaria en el sistema (St / VAc) se vería favorecida al polimerizar VAc en presencia de partículas grandes de poliestireno (PSt) por lo que la formación de partículas núcleo – coraza (St/VAc) era poco probable. En contraste, si polimerizaban estireno en presencia de partículas pequeñas de poliacetato de vinilo (PVAc) la formación de dicha estructura se llevaría a cabo mediante la inversión de fases. Al empezar a polimerizarse el estireno en la superficie de PVAc, el PSt tendería a migrar al centro de la partícula por la diferencia de hidrofobicidad de los polímeros. En la Figura 2.2 2.2 se muestra un esquema de la competencia que existe entre la nucleación secundaria y la formación de partículas con morfología núcleo – coraza.

2.3. Recapitulación.

Hay avances importantes en cuanto al conocimiento de los factores que determinan la amplitud de la DTP. De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, en polimerizaciones por debajo de CMC el látex obtenido tiende a ser monodisperso debido a que la nucleación homogénea - coagulativa es el único mecanismo que opera. Mientras más se acentúe la coagulación limitada la DTP es más angosta y los tamaños de partícula son relativamente grandes. Estos resultados se obtienen típicamente para contenidos de polímero <~15%, para valores mayores parece ser que los látex se vuelven demasiado inestables coloidalmente. Por arriba de CMC la coagulación limitada es menos acentuada por lo que se obtiene un número de partículas mayor y de menor tamaño así como distribuciones más amplias comparadas con las condiciones abajo de CMC. En este caso, la polidispersidad depende fuertemente de la duración de la etapa de nucleación; a menor tiempo de nucleación la DTP será menos amplia. No obstante este avance, aun no está del todo claro, algunos aspectos de la cinética de la polimerización en emulsión que influyen en la DTP, particularmente en lo que se refiere al mecanismo de nucleación y al efecto del tipo de tensoactivo en la amplitud

de la DTP. Lo que esta reportado en la literatura en esta dirección está basado en teorías obsoletas, que necesitan ser discutidas a la luz de teorías más recientes, lo cual constituye uno de los objetivos del presente proyecto.

Es de conocimiento general que se obtienen látices monodispersos con MA80 mientras que con SDS no. Como se expuso anteriormente el utilizar tensoactivos no - iónicos genera DTP bimodales, por lo que se puede decir que el tensoactivo es un factor importante en la amplitud de la DTP. En cuanto a la comparación de tensoactivos en la cinética y amplitud de la DTP existen muy pocos trabajos reportados en la literatura, uno de ellos el grupo de Gilbert y col. utilizan SDS y MA80 como tensoactivos pero utilizaron concentraciones equimolares. Se sabe que cada tensoactivo posee una CMC característica, por lo que se puede decir que utilizar concentraciones equimolares no significa que se tengan escenarios cinéticos parecidos, es decir que haya presencia de micelas o no. Por ello un objetivo de este trabajo es hacer un estudio sistemático de este efecto comparando los mismos tensoactivos a condiciones cinéticas similares.

Regularmente la síntesis de partículas monodispersas se lleva a cabo a bajo contenido de polímero (10%). Una de las razones de esto es que al aumentar el contenido de polímero el sistema puede perder estabilidad coloidal. Los factores que afectan la estabilidad del sistema principalmente son el tensoactivo y la concentración de sales. El iniciador al ser una sal también modifica dicha estabilidad coloidal. Por eso se propone estudiar el efecto de la contracción de iniciador y el contenido de polímero en la cinética y amplitud de la DTP. Otra manera de incrementar la estabilidad coloidal del sistema es anclar grupos iónicos en la partícula, una manera fácil de hacerlo es utilizar un comonómero iónico como el estiren sulfonato de sodio.

Como se expuso anteriormente, uno de los principales problemas de sintetizar partículas con morfología núcleo – coraza es evitar la formación secundaria de partículas al estarse llevando a cabo la segunda etapa de polimerización (formación de la coraza, polimerización sembrada). En este trabajo se realizaran estudios experimentales tendientes a evitar el

fenómeno de nucleación secundaria al efectuar la síntesis de partículas núcleo - coraza con la menor polidispersidad posible en alto contenido de polímero (45%).

2.4. Objetivos generales y particulares.

Generales:

- Sintetizar partículas núcleo-coraza con bajo índice de polidispersidad (IPD) y alto contenido de polímero (45%).
- Contribuir en el esclarecimiento de los factores que determinan el IPD obtenido por polimerización en emulsión.

Particulares:

1. Sintetizar y caracterizar partículas núcleo-coraza con diámetros de entre 100 y 300 nm.
2. Estudiar el efecto del tipo y concentración de tensoactivo en la nucleación y en el IPD obtenido por polimerización en emulsión.
3. Estudiar el efecto de un co-monómero iónico, concentración de iniciador, y concentración de monómero en la amplitud de la DTP obtenida mediante polimerización en emulsión.

El objetivo 1 corresponde a la parte de desarrollo tecnológico comprometido con COMEX. Los objetivos 2 y 3 nos proporcionarán parte de los fundamentos científicos que permitirán una mejor comprensión de los fenómenos involucrados en el objetivo 1. Para visualizar un poco mejor los efectos que se tienen que estudiar para cumplir con los objetivos de esta tesis se presentan el siguiente diagrama. (ver Figura 2.3)

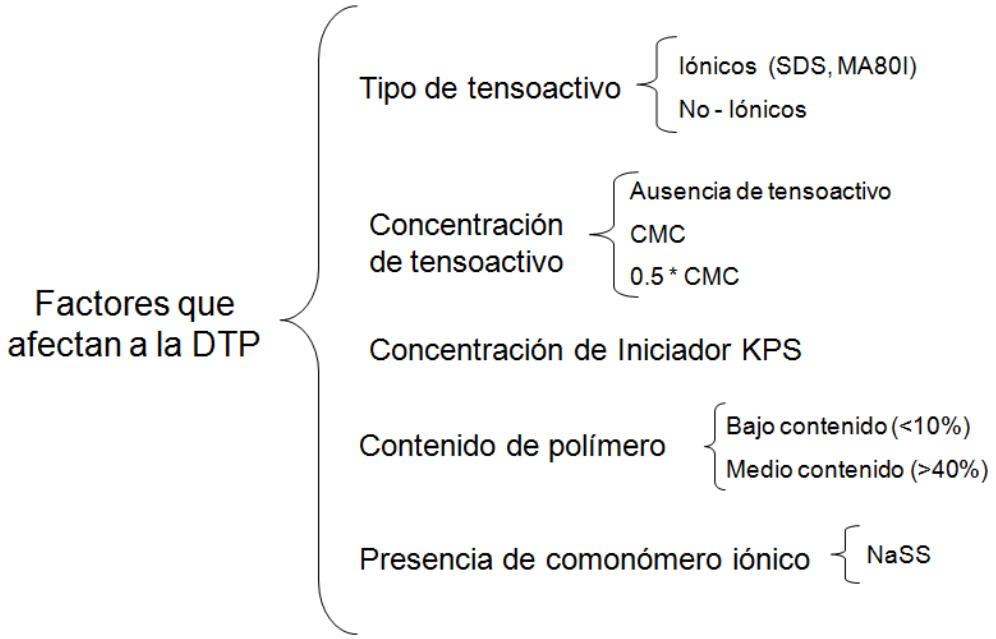


Figura 2.3. Esquema de los factores que afectan a la distribución de tamaño de partícula y como serán abordados en este trabajo.

CAPÍTULO 3.

PARTE EXPERIMENTAL

3. Parte experimental.

3.1. Material

A continuación se presentan los reactivos utilizados, así como, su pureza y el proveedor.

Tabla 3.1.Reactivos utilizados.

Reactivo	Abreviación	% Pureza	Marca
Dodecil sulfato de sodio	SDS	98	Fluka
Dihexil sulfosuccinato de sodio	MA-80	80	Cytec
Persulfato de potasio	KPS	99	Aldrich
Estireno	St		Aldrich
Nitrógeno	N_2	Ultra alta pureza	Infra
Estiren sulfonato de sodio	NaSS	98	Aldrich
Nonil fenol etoxilado30 sulfonado	NPE´s-3030	30	Cytec
Sulfato de potasio	K_2SO_4	99	Aldrich
Etil benceno		99	Aldrich
Acrilato de butilo	BuA		Aldrich
Meta acrilato de metilo	MMA		Aldrich
Peróxido de benzoílo	BPO	90	Aldrich

3.2. Metodología experimental

A continuación se presenta la metodología que se llevó a cabo para realizar la caracterización físico – química de los tensoactivos y las polimerizaciones en emulsión de este trabajo así como su posterior caracterización.

3.2.1. **Procedimiento de la caracterización físico-química de los tensoactivos.**

Para la determinación de la CMC de los tensoactivos se realizaron disoluciones de estos tensoactivos en agua desionizada. Se hicieron dos series de experimentos, a una se le agregó sulfato de potasio para simular la presencia del iniciador. La concentración molar de K_2SO_4 fue la misma que de KPS utilizada en las polimerizaciones. En la segunda serie no se le agregó K_2SO_4. Las mediciones se realizaron a 50°C y 70°C. Las determinaciones de tensión interfacial se realizaron mediante el método del anillo de duNouy, y se utilizó etil benceno como capa ligera. Se utilizó un tensiómetro manual modelo Sigma 703 de KSV Instruments, equipado con una chaqueta de calentamiento.

La determinación del área específica se llevó a cabo mediante mediciones de tensión superficial en las que se determinó la CMC del tensoactivo en presencia de partículas de polímero (semilla). Mediante un balance de masa del tensoactivo y conociendo el área superficial total de partículas se cálculo el a_s.

La semilla utilizada fue sintetizada mediante una polimerización en emulsión de estireno por debajo de la CMC del tensoactivo a 70°C y 2.5 g/l de iniciador. El área superficial total de partículas se obtuvo de la distribución de tamaño de partícula del látex. Se realizaron mediciones de tensión superficial utilizando el método del anillo de DuNouy, del látex obtenido al cual se le agregó tensoactivo, mediante éste procedimiento se determinó la CMC en presencia de semilla. Conociendo la CMC en presencia y en ausencia de semilla se realizó un balance de masa para obtener la cantidad de tensoactivo adsorbido en las partículas y poder calcular el área específica de tensoactivo.

3.2.2. **Procedimiento de las polimerizaciones en emulsión en general.**

Se realizaron polimerizaciones en emulsión utilizando KPS como iniciador. Se utilizó estireno, el cual se destiló a vacío, así como agua destilada desionizada para todas las polimerizaciones. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de fondo

plano con capacidad de 1 litro, de 10 cm de diámetro, con chaqueta, equipado con válvula de muestreo. Se utilizaron dos impulsores de cuatro aspas colocados a una separación de 1 cm, con inclinaciones de 45° y 7 cm de diámetro; el impulsor (Figura 3.1) se colocó a 2 cm del fondo del reactor. La velocidad de agitación fue de 500 rpm antes de empezar la reacción y 200 rpm durante la polimerización. La configuración de los impulsores, y su posición en el reactor, así como, la velocidad de agitación durante la reacción se determinó de la siguiente manera. El reactor se llenó con agua (aproximadamente a las mismas condiciones de reacción) y se agregó la cantidad de polímero a obtener durante la reacción en pelets de polipropileno y se variaron la configuración de los impulsores, posición de la flecha, velocidad de agitación y se escogieron las condiciones antes mencionadas porque de esta manera, los pelets se distribuyeran homogéneamente en todo el volumen de agua. Adicionalmente durante las polimerizaciones se verificó que no hubiera acumulación de monómero en la superficie de la mezcla. La temperatura se controló a 70° ± 0.5°C por medio de un sistema de calentamiento – enfriamiento integrado a la chaqueta del reactor con ayuda de un proceso de control en cascada.

Se adicionó al reactor el agua y el emulsificante bajo agitación hasta disolución total del segundo. A continuación se añadió el monómero y se empezó el calentamiento. Cuando la temperatura de reacción se estabilizó a 70°C, la mezcla de reacción fue burbujeada con nitrógeno de "ultra alta pureza" por 20 min, antes de inyectar el iniciador, el cual se disolvió previamente en 10 g de agua desionizada. La corriente de N_2 se mantuvo durante toda la reacción.

Se tomaron muestras periódicamente para análisis por gravimetría, tamaño promedio de partícula y DTP. La reacción en las muestras tomadas se inhibió con una solución acuosa de hidroquinona al 4%. Las muestras para gravimetría fueron liofilizadas en un equipo Labconco Freezone 6. El peso del polímero se determinó por sustracción de los pesos conocidos de tensoactivo e hidroquinona del peso total de las muestras liofilizadas.

Para medir el diámetro de las gotas de monómero, se tomo una pequeña muestra de la emulsión antes de empezar la polimerización. Con una jeringa se tomo la muestra de una

región localizada debajo del impulsor y cerca de la pared del reactor. Una gota de la emulsión se puso en una caja Petri y se observe en el microscopio óptico a 200 magnificaciones en el modo de luz trasmitida. La distribución de tamaño de gota se midió partir de fotografías digitalizadas, se contaron alrededor de 200 gotas.

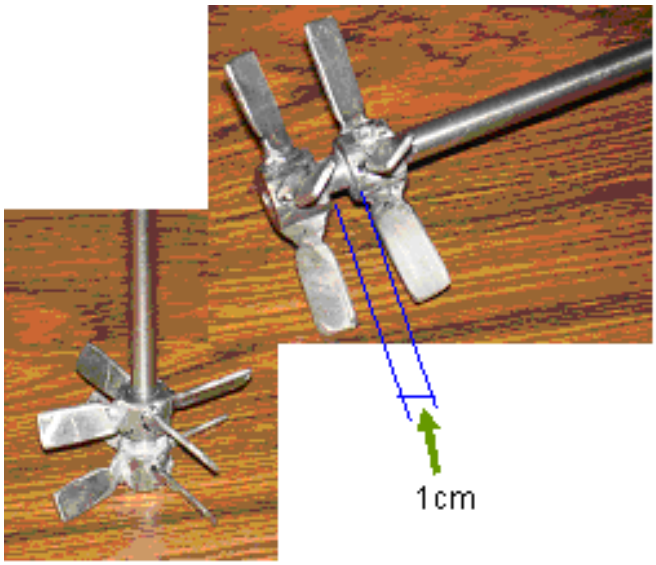


Figura 3.1.Configuración del agitador utilizado.

Las muestras para tamaño de partícula fueron diluidas inmediatamente con una solución de tensoactivo con una concentración por debajo de la CMC, para posteriormente ser analizadas por DLS en un equipo Autosizer 4700 equipado con un láser de Argón (50W) de 488 nm de longitud de onda, modelo 2213, de Malvern Instruments, el ángulo de medición fue de 90°. La medición de tamaño también se hizo por AF^4 en un equipo HRFFF 10.00 AF^4 de Postnova Analytics® equipado con detector ultravioleta (método turbidimétrico). Los fractográmas fueron analizados por el programa *FFF Analysis* de Postnova que proporciona DTPs en peso, las cuales se transforman a DTPs en número mediante una hoja de cálculo. Así mismo mediante STEM se determinó el diámetro, la DTP y su amplitud, para esto se midieron más de 1000 partículas por muestra. El número de partículas (N) se calcula de manera convencional [9,17,25] a partir de la conversión de monómero y de la DTP utilizando la siguiente ecuación:

$$N = \frac{6M_0 X}{\varphi_{pol} \pi \sum D_i^3 f_i}$$

Ecuación 3.1

Donde N es el número de partículas, M_0 la concentración inicial de monómero, X la conversión fraccional de monómero, φ_{pol} la densidad del polímero y D_i diámetro de partícula de tamaño i y f_i la frecuencia en número de ese tamaño de partícula.

Las mediciones de la concentración de monómero en las partículas se llevaron a cabo de la siguiente manera (sólo para algunas corridas). Se tomaron aproximadamente 10 gramos de látex del reactor, la muestra se centrifugó a 17000 rpm por 40 min. Posteriormente se retiró la fase pesada (látex) y se dividió en dos. A una de las partes se le determinó el contenido de polímero mediante gravimetría (Dato A) y a la segunda parte se le dio el siguiente tratamiento. Se colocó en un vial de 20 ml y se le agregaron 0.25 g de una solución de KPS a 2.5 g/l, se selló con un septum de hule y se le hizo pasar una corriente de N_2 sólo por dos segundos para evitar pérdida de monómero por arrastre. Posteriormente el vial se sumergió en un baño a 70°C por 24 h. Pasadas las 24 h se determinó el contenido de polímero por gravimetría (Dato B). La diferencia entre Dato B y Dato A es la cantidad de monómero en las partículas. La fracción volumen de monómero en las partículas (ϕ_M) se determinó con la siguiente ecuación (ver apéndice A).

$$\phi_M = \frac{\frac{1}{\varphi_{St}}\left((f_2 - f_1) - (1 - f_1) * \frac{M_{Wsat}}{\varphi_{H_2 0}} \right)}{\frac{f_1}{\varphi_{pol}} + \frac{1}{\varphi_{St}}\left((f_2 - f_1) - (1 - f_1) * \frac{M_{Wsat}}{\varphi_{H_2 0}} \right)}$$

Ecuación 3.2

Donde φ_{St}, φ_{pol}, φ_{H20} son las densidades del estireno, poliestireno y agua, respectivamente; f_1 y f_2 son las fracciones peso de polímero del Dato A y el Dato B, respectivamente y M_{Wsat} es la concentración de estireno en agua en la saturación.

3.2.3. **Comparación de las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas por las diferentes técnicas utilizadas.**

Algunas veces al comparar las DTP´s obtenidas por DLS con las de AF^4 se observan inconsistencias. El cuestionamiento de la confiabilidad de las DTPs por AF^4 para tamaños de partícula relativamente grandes se refuerza por el hecho de que los resultados por DLS y STEM son muy parecidos, y a la vez contrastantes con los de AF^4, como se expone a continuación.

En el caso de la Figura 3.2 donde las DTP obtenidas mediante STEM y DLS no son iguales, se debe que en ésta última técnica se da más peso a las partículas de mayor tamaño. En cuanto a la DTP obtenida por AF^4 se observa que la amplitud es similar a la obtenida mediante STEM y que inclusive parece ser que AF^4 permite detectar partículas muy pequeñas que no son observables por STEM.

Los tamaños de partícula mostrados en la Figura 3.2 son menores a 150 nm; cuando las muestras contienen partículas mayores a este tamaño AF^4 tiende a dar resultados muy diferentes de STEM y DLS. Esto se ilustra en la Figura 3.3 donde se muestran DTP obtenidas por las tres técnicas. Para este caso las distribuciones obtenidas mediante DLS y STEM son relativamente iguales en amplitud y más estrechas que las de la Figura 3.2 4.2. Las DTPs obtenidas con estas técnicas difieren bastante de la obtenida por AF^4, donde aparece un pico muy ancho de partículas y el diámetro promedio es muy diferente al obtenido mediante DLS y STEM.

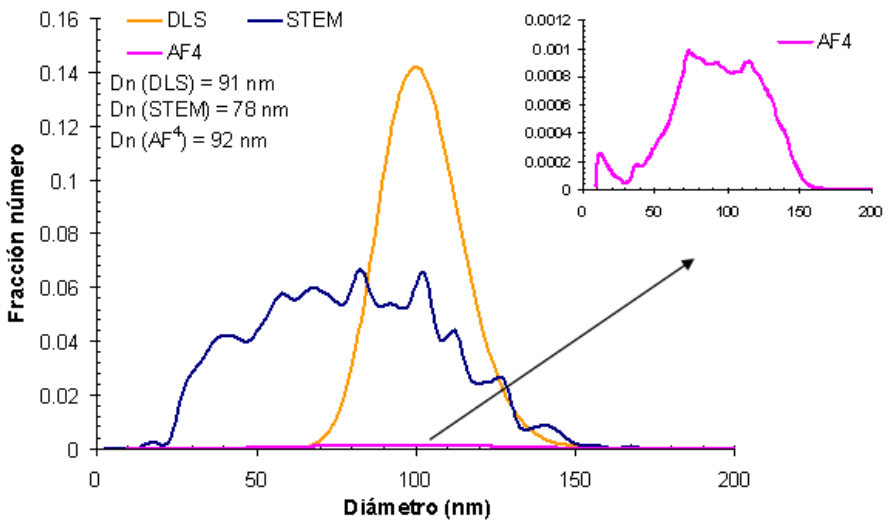


Figura 3.2. Comparación de las tres técnicas utilizadas en el presente trabajo, para una muestra con DTP amplia

.

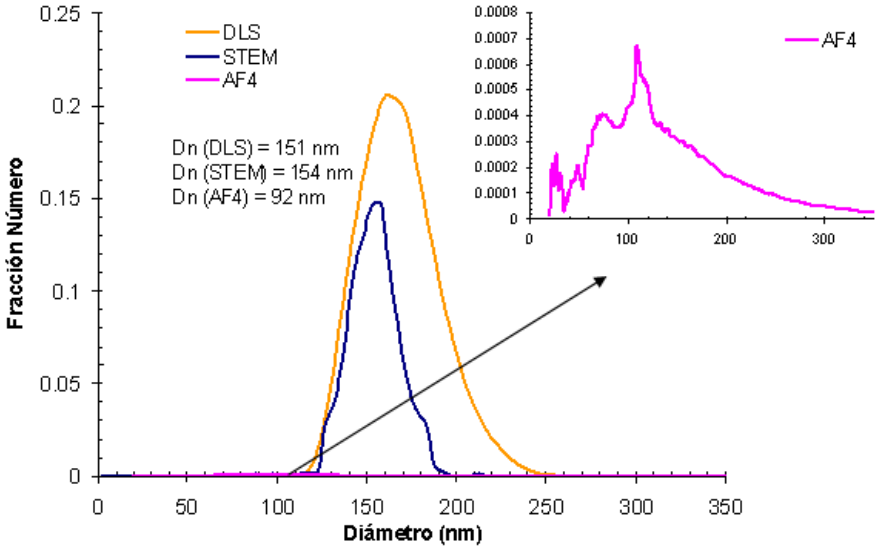


Figura 3.3. Comparación de las tres técnicas utilizadas en el presente trabajo, para una muestra con DTP estrecha.

Hasta el momento no se tiene claro cuál es el origen de la sobre-estimación de la amplitud de las distribuciones medidas con el AF^4 cuando las muestras contienen partículas con tamaños > ~150 nm. Se ignora si se trata de problemas relacionados al funcionamiento del equipo o relacionados al tratamiento de los fractrográmas en el software de análisis, La

solución de esta problemática estuvo fuera del alcance de esta tesis. Lo que sí está claro es que la técnica es razonablemente confiable para tamaños < ~150 nm, a excepción del pico de partículas menores 20 nm, por ello en partes de esté trabajo se utiliza como herramienta para obtener DTP y hasta tomar decisiones para trabajo posterior. Así mismo, se considera que obtener las DTPs mediante STEM es la mejor manera de hacerlo, al menos para los propósitos de este trabajo, independientemente de ello tanto AF[4] y DLS se utilizan como técnicas complementarias ya que el acceso a los equipos y el tiempo de análisis es más rápido.

3.2.4. **Determinación del promedio y la distribución de tamaño de partícula (DTP).**

La primera pregunta que se hace cuando se habla de dispersiones coloidales es ¿cuál es el tamaño de partícula? Claro está, que se refiere al tamaño promedio pero también es bueno saber algo sobre la distribución por lo cual es importante dar algunas definiciones básicas[41].

El diámetro promedio en número (*Dn*) es calculado de la siguiente forma:

$$Dn = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} = \sum f_i D_i$$

Ecuación 3.3

Donde n_i es el número y f_i es la fracción de partículas que tienen un diámetro D_i. Experimentalmente, el ancho de las barras corresponde a la resolución del instrumento. La desviación estándar (σ_s) y el coeficiente de variación ($\%\sigma_s$) son:

$$\sigma_s = \left[\sum f_i \left(D_i - Dn\right)\right]^{0.5}$$

Ecuación 3.4

$$\%\sigma_s = \frac{\sigma_s}{Dn}100$$

Ecuación 3.5

Se pueden calcular varios momentos de la distribución (M_j) utilizando la siguiente ecuación:

$$M_j = \sum f_i D_i^j$$

Ecuación 3.6

Entonces el primer momento nos da el diámetro promedio en número dado en la Ecuación 3.3 y el diámetro promedio en peso es la relación entre el cuarto y el tercer momento:

$$\frac{M_4}{M_3} = \frac{\sum D_i f_i D_i^3}{\sum f_i D_i^3} = Dw$$

Ecuación 3.7

Existen otras medidas de la polidisperisdad aparte del coeficiente de variación que son:

$$\tau = \frac{Dw}{Dn}$$

Ecuación 3.8

En un caso hipotético de un látex monodisperso el valor de τ es 1 pero como criterio se tiene que un látex es monodisperso si el valor es 1.01 [11,40].

$$IPD = \frac{D_{90\%} - D_{10\%}}{D_{50\%}}$$

Ecuación 3.9

El índice de polidispersidad (IPD) se calcula a partir de la Ecuación 3.9 donde $D_{90\%}$, $D_{10\%}$ y $D_{50\%}$ son los diámetros respectivos de la frecuencia acumulada al 90, 10 y 50 %. Entre más se acerque el valor de IDP a cero más estrecha es la DTP, pero el criterio es que si el valor es menor de 0.4 el látex es monodisperso[78]. Si el valor de $\%\sigma_s$ es mayor del 10% al látex se le considera polidisperso[57].

Para que una DTP determinada mediante STEM sea confiable hay que contar cierto número de partículas. En este trabajo para ello se hizo lo siguiente, se comparó el diámetro de partícula y la amplitud de la DTP al ir aumentando el número de partículas medidas. Como se muestra en la Tabla 3.2, tanto el diámetro como la amplitud de la DTP casi no cambian cuando el número de partículas contadas es del orden de varios cientos, para este caso se prefirió medir alrededor de 1000 partículas para todas las muestras.

En la Tabla 3.3 se muestran los diferentes diámetros promedios y medidas de amplitud de dos diferentes distribuciones. A pesar que estas DTP tienen una desviación del promedio (σ) similares, la amplitud de la DTP no es la misma. Una es mucho más amplia que la otra. Comparando las diferentes medidas de la amplitud de la DTP las primeras dos ($\%\sigma$ y τ = Dw/Dn) son relativamente fáciles de obtener, mientras que el IPD es un poco más complicado ya que hay que obtener la fracción número acumulada de las partículas, y determinar los diámetros al 10, 50 y 90% de la población (ver Figura 3.4). Esta última medida de la amplitud de la DTP puede ser la medida más adecuada ya que está da una idea más clara del ancho de la DTP al determinar los diámetros requeridos para su cálculo, además que presenta un criterio más claro para determinar si una DTP es monodispersa o no.

Tabla 3.2. Comparación del Diámetro de partícula y diferentes medidas de la amplitud de distribución de tamaño de partícula, para una muestra amplia y otra estrecha.

Distribución ancha				
Partículas medidas	Dn	Dw/Dn	IPD	%σ
114	56.23	1.12	0.61	22.89
193	53.56	1.17	0.70	28.53
336	53.05	1.17	0.76	28.72
407	51.20	1.20	0.67	30.58
563	50.50	1.21	0.76	31.23
720	50.42	1.20	0.76	30.83
937	51.67	1.18	0.67	28.88
1101	52.43	1.18	0.67	28.89
Distribución estrecha				
Partículas medidas	Dn	Dw/Dn	IPD	%σ
326	98.22	1.02	0.21	9.70
617	97.05	1.02	0.21	9.91
883	97.28	1.02	0.21	10.10
1084	95.87	1.03	0.21	10.78

Tabla 3.3. Diferentes diámetros promedios y medidas de amplitud de dos diferentes distribuciones.

	DTP Amplia	**DTP Estrecha**
Dn (nm)	38.0	95.8
Dw (nm)	46.3	98.2
Dv (nm)	40.7	69.6
σ	11.43	10.16
%σ	30.02	10.6
τ = Dn/Dw	1.21	1.02
IPD	0.80	0.20

Por otra parte, se decidió que para representar las DTPs obtenidas por STEM, el diámetro (D) de las partículas se divida entre el diámetro promedio en número (D_n). Esto es, las

DTPs se presentan como gráficas frecuencia vs relación D/D_n porque permiten una mejor comparación de las mismas.

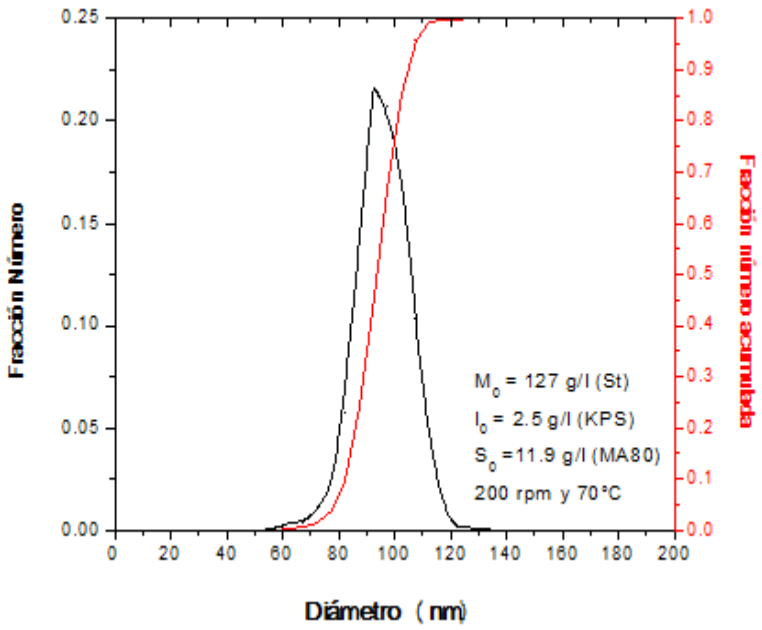


Figura 3.4. Distribución de tamaño de partícula para partículas coloidales de las siguientes características diámetro promedio en número = 95.8 nm, la desviación estándar = 10.1 nm, diámetro promedio en peso = 98.2 nm y el índice de polidispersidad = 0.2.

CAPÍTULO 4.

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS TENSOACTIVOS.

4. Caracterización físico-química de los tensoactivos.

Los tensoactivos tienen un papel muy importante en la polimerización en emulsión, debido a que le dan estabilidad coloidal a las partículas y porque además, si estos se encuentran por encima de su CMC, proveen sitios para la nucleación de las partículas. Por eso es importante conocer sus características físico – químicas y cómo éstas se pueden modificar con la temperatura así como con las condiciones de reacción.

Se escogieron cuatro tipos de tensoactivos, en la Tabla 4.1 se muestran los tensoactivos a estudiar, así como algunas de sus características. Como el monómero a utilizar es estireno, se escogió como fase ligera el etil benceno, molécula análoga saturada, para evitar la polimerización del monómero durante las mediciones de tensión interfacial, dado que se trabajó a 50 y 70°C.

Tabla 4.1. Características de los tensoactivos utilizados.

Tensoactivo	Proveedor	Peso Molecular (mol/g)	% Pureza
Dodecil sulfato de sodio (SDS)	Fluka	288.3	98
Dihexil sulfosuccinato de sodio (MA-80)	Cytec	388.4	80
No ionico (NI)	COMEX	695	100
Nonil fenol etoxilado$_{30}$ sulfonado (NPE´s-3030)	Cytec	1639.02	30

4.1.1. **Determinación de la Concentración Micelar Crítica.**

Como ya se mencionó anteriormente el tensoactivo es un componente clave en la polimerización en emulsión, por tal motivo es importante su caracterización físico-química. La CMC es una de estas características, ésta se determinó mediante tensiometría, utilizando el método del anillo de DuNouy. Así mismo se estudió el efecto de la concentración de electrolito (K_2SO_4; 0 y 1.6 g/l agua) y temperatura (50 y 70 ºC) en la CMC y área específica de los tensoactivos analizados. En la Figura 4.1 A y B se muestra la evolución de la tensión

interfacial al aumentar la concentración de tensoactivo a 50 y 70 ºC respectivamente. Con base en estas mediciones se determinó la CMC y área específica (a_s). En ambas figuras los símbolos rellenos y sin rellenar corresponden a las lecturas en presencia y ausencia de electrolito, respectivamente. Cabe aclarar que la concentración molar de sales de K_2SO_4 es igual a la concentración de iones sulfato del $K_2S_2O_8$ que se utiliza en la polimerización en emulsión como iniciador.

Cuando la tensión interfacial se vuelve aproximadamente constante corresponde a la CMC de cada emulsificante. La relación entre la tensión interfacial y el logaritmo de la concentración de emulsificante varía en forma lineal a concentraciones ligeramente menores que CMC y se vuelve aproximadamente constante a mayores concentraciones por lo que el cambio de pendiente indica la CMC. Debido a esto se realizaron regresiones lineales a los datos cercanos a este punto. La intersección de las líneas de tendencia proporciona el valor de la CMC. En la Tabla 4.2 se muestran las CMC obtenidas con el procedimiento anterior.

Tabla 4.2. Concentración Micelar Crítica en presencia y ausencia de electrolito a las diferentes temperaturas estudiadas.

	CMC (g/l)			
T (°C)	**50**		**70**	
K_2SO_4 (M)	**0**	**$9.2X10^{-3}$**	**0**	**$9.2X10^{-3}$**
SDS	1.11	0.92	2.11	1.72
MA-80-I	16.94	8.65	25.98	11.64
NPE´s-3030	0.21	0.07	0.26	0.19
NI	0.02	0.05	0.10	0.04

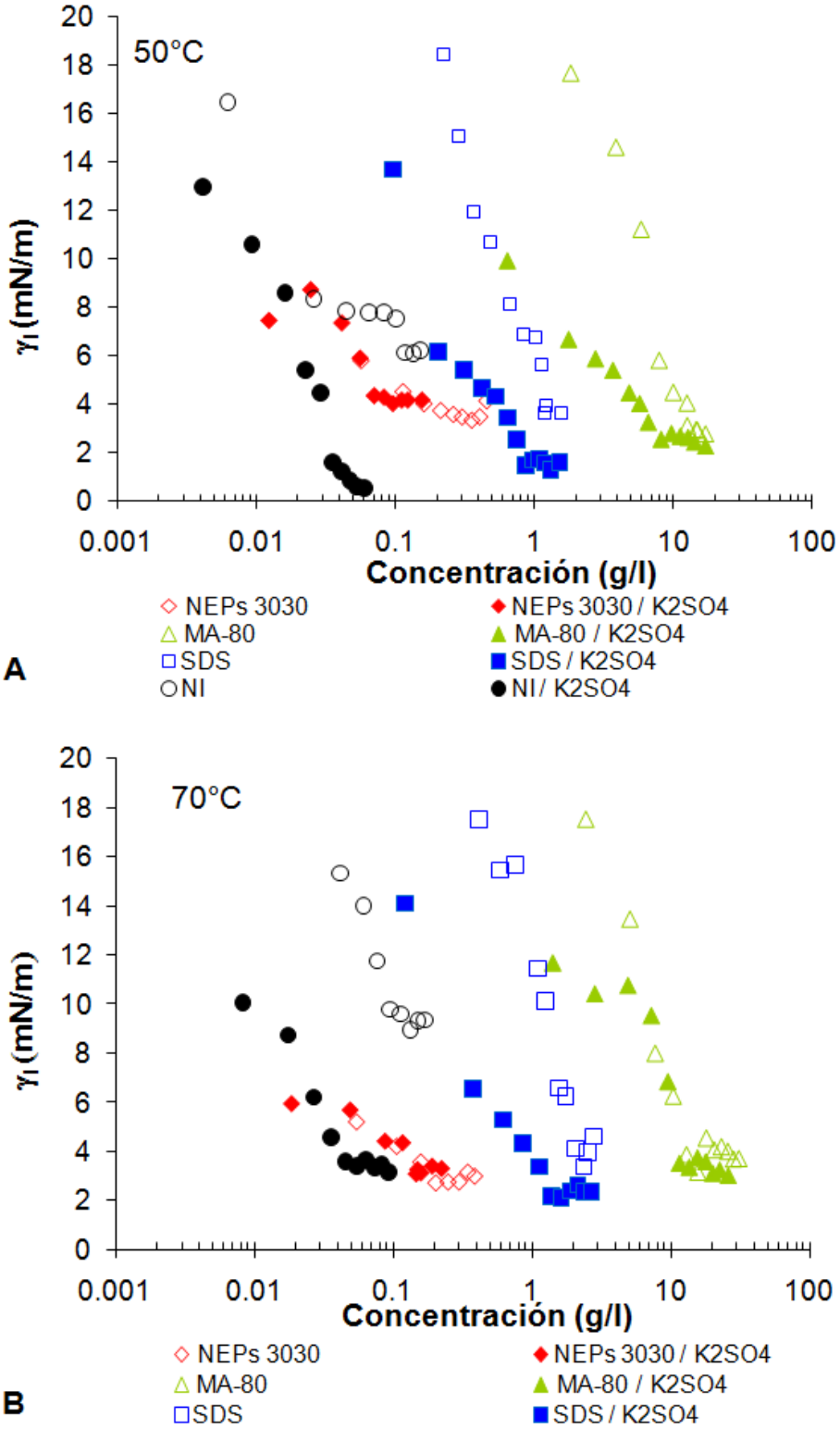


Figura 4.1. Tensión interfacial entre soluciones de los tensoactivos y etil benceno a A) 50°C y B) 70°C en presencia y ausencia de K_2SO_4.

En términos generales, los resultados muestran comportamientos esperados de acuerdo a la literatura[15]. Para los tensoactivos aniónicos, la CMC se incrementa con la temperatura (de 50 a 70 ºC) y disminuye cuanto mayor es la concentración de electrolito. La disminución de la CMC se debe esencialmente a la disminución de las fuerzas de repulsión entre grupos hidrófilos vecinos y, como consecuencia, permite la agregación a concentraciones de tensoactivo más bajas. Para los tensoactivos no-iónicos, el efecto de los electrólitos es similar (ver Tabla 4.2)[15].

Para el tensoactivo no-iónico (NI) utilizado en esta investigación se obtuvieron valores de CMC muy bajos (~10^{-2} g/l), lo que provoca mayor error experimental, que se manifiesta en una mayor dispersión de datos y dificultad para determinar la CMC. Por esta razón, no es posible concluir para este tensoactivo acerca del efecto de la concentración de electrolito en la CMC, sobre todo a 50°C. Por otra parte, para 70°C, aun considerando el error experimental, el comportamiento es el tradicional. En este caso, la disminución de la CMC se atribuye a una reducción de la solubilidad del grupo hidrófilo por desolvatación. La presencia de electrolito puede producir micelas no-esféricas y hasta cilíndricas [15].

Una característica muy importante de los tensoactivos no iónicos es el punto de turbidez ("cloud point"). Al calentar progresivamente una solución de tensoactivo no iónico se puede observar una transición del comportamiento de fase. El experimento es muy simple; basta con aumentar lentamente (1 ó 2 °C/min) la temperatura de un tubo de ensayo que contenga una solución al 1% de tensoactivo, y observar la transparencia de dicha solución, de preferencia con luz incidente a 90°. A cierta temperatura aparece una opalescencia (punto de turbidez). En la Figura 4.2 se observa la evolución de la turbidez de una solución de tensoactivo en función de la temperatura en ausencia de K_2SO_4, y se puede decir que a los 65°C aproximadamente se presenta el punto de turbidez para el tensoactivo no iónico.

El punto de turbidez corresponde a la temperatura a la cual se inicia una transición de fase, separándose de la solución acuosa, una fase que contiene tensoactivo con poca agua. El punto de turbidez es esencialmente independiente de la concentración de tensoactivo. Se explica este fenómeno de la manera siguiente. A medida que aumenta la temperatura, se

van desolvatando las cadenas de polióxido de etileno y como consecuencia se reduce la hidrofilicidad del tensoactivo y por lo tanto tiende a favorecer la micelización. Es decir, a mayor temperatura se producen micelas a menor concentración (la CMC disminuye), el número de agregación crece; las micelas aumentan de tamaño, y al llegar a cierto valor empiezan a interactuar con la luz, produciendo la turbidez[79].

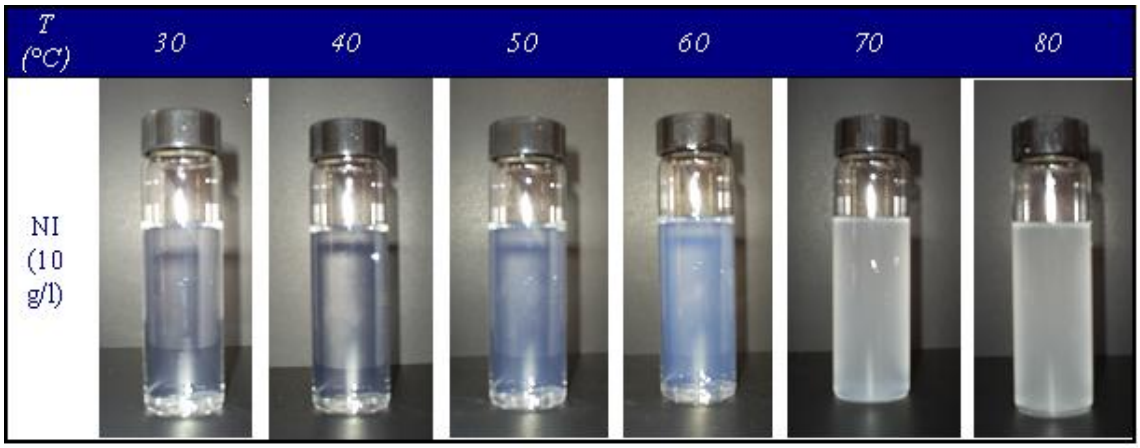


Figura 4.2. Evolución de la turbidez con la temperatura de una solución NI Comex en ausencia de K_2SO_4.

Cualquier efecto susceptible de favorecer ó desfavorecer la formación de micelas y el aumento de su tamaño tiende a afectar el punto de turbidez. Los electrólitos disminuyen las interacciones parte hidrófila/agua y tienden a reducir la CMC; por lo tanto tienden a disminuir la temperatura a la cual se produce la separación de fases. Lo mismo ocurre si la solución acuosa contiene un soluto no polar. Las moléculas de soluto (por ejemplo hidrocarburo) se solubilizan en el interior de las micelas, lo que resulta en una disminución de energía libre y un aumento del tamaño de las micelas. Estos solutos favorecen también la separación de la fase polar rica en tensoactivo.

Como se explicó anteriormente, las micelas de este tipo de tensoactivo crecen con la temperatura por lo que se decidió seguir el crecimiento de ellas mediante DLS. En la Figura 4.3 se muestra el tamaño de la micela con respecto a la temperatura tanto en presencia como en ausencia de K_2SO_4. En esta Figura se observa que a mayores temperaturas

aumenta su diámetro, como se esperaba, por lo que se infiere que el número de agregación también aumenta. En presencia de electrolito parece ser que se acentúa este efecto ya que las micelas tienen un tamaño del orden de cientos de nanómetros aún a temperatura ambiente; esto es consistente con lo reportado en libros de texto [15].

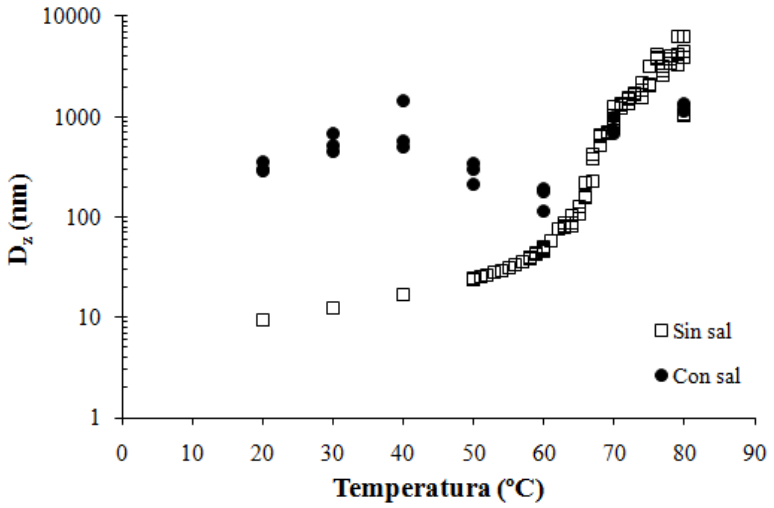


Figura 4.3. Tamaños de micela a diferentes temperaturas de una solución del tensoactivo no iónico en presencia y ausencia de K_2SO_4.

4.1.2. **Determinación del área específica a_s en presencia partículas de polímero.**

En una polimerización en emulsión y en ausencia de micelas la mayor parte del tensoactivo está adsorbido en la superficie de las partículas, por lo que es conveniente conocer su adsorción en la interfase fase partícula/fase acuosa.

En este trabajo se determina a_s sobre partículas sólo para el MA80 y el SDS debido a que, por los resultados obtenidos en la síntesis de partículas que se discuten más adelante, serán los tensoactivos más estudiados en esta investigación.

El área específica del tensoactivo sobre partículas es un parámetro muy importante sobre todo cuando se desea dosificar tensoactivo ya que permite estimar la cantidad necesaria de

éste para mantener cierta fracción de cobertura θ (cuando la superficie está saturada de tensoactivo θ =1). A veces es necesario dosificar solo el tensoactivo necesario únicamente para proporcionar estabilidad coloidal; si se añade tensoactivo en exceso se forman micelas y esto origina la formación de una nueva generación de partículas (nucleación secundaria), que es indeseable cuando se requieren DTPs de baja polidispersidad.

La determinación del área específica se llevó a cabo mediante mediciones de tensión superficial en las que se determinó la CMC del tensoactivo en presencia de partículas de polímero. Primeramente se realizó una polimerización en emulsión de estireno por debajo de la CMC del tensoactivo a 70°C y 2.5 g/l de iniciador. El látex obtenido se caracterizó por DLS y se le determinó la DTP, con la que se determinó el área superficial total de las partículas. El área total se calculó utilizando la siguiente relación:

$$A_T = N\pi D_h^{\,2}$$

Ecuación 4.1

Donde A_T es el área superficial total, N el número de partículas y D_h es el diámetro de partícula hinchado. El diámetro que se obtiene por DLS es el diámetro no hinchado (D_{nh}). Para obtener D_h se utilizó la siguiente relación:

$$D_h = \frac{D_{nh}}{(1-\phi_M)^{\frac{1}{3}}}$$

Ecuación 4.2

Donde

$$\phi_M = \frac{C_{MP} m_0}{\varphi_M}$$

Ecuación 4.3

Donde ϕ_M es la fracción volumen de monómero en las partículas, C_{MP} es la concentración de monómero en las partículas, m_0 es el peso molecular del monómero y φ_M es la densidad del monómero. La C_{MP} se calculó utilizando la metodología propuesta por Varela de la Rosa [80] para intervalo III, la cual fue de 0.203 g/cm^3.

$$C_{MP} = \frac{\frac{\left(1 - \frac{M_{wsat}}{M_0}\right) - X}{X}\left(\varphi_M \varphi_{pol} 10^3\right)}{\left(\left(\frac{\left(1 - \frac{M_{wsat}}{M_0}\right) - X}{X}\right)\varphi_{pol} + \varphi_M\right) m_0}$$

Ecuación 4.4

Donde M_{wsat} es la concentración de monómero en el agua en la saturación, M_0 es la concentración inicial de monómero en la reacción, X la conversión de monómero y φ_{pol} es la densidad del polímero.

Se realizaron pruebas de tensión superficial en las cuales a una muestra del látex obtenido se le agregó tensoactivo. La determinación de la CMC en presencia de semilla se realizó a 70°C siguiendo el mismo procedimiento que para la determinación de CMC del tensoactivo en ausencia de semilla. Estos valores de CMC son diferentes porque en presencia de partículas una parte del tensoactivo se adsorbe sobre éstas. Para la obtención del área específica primero se determinó la cantidad de tensoactivo adsorbido (S_{ads}) mediante la siguiente ecuación, que se obtiene a partir del balance de masa del tensoactivo:

$$S_{ads} = \frac{\left(CMC_{sem} - CMC\right) * PM_s}{N_A}$$

Ecuación 4.5

Donde CMC_{sem} y CMC son los valores de la concentración micelar crítica en presencia de semilla y ausencia de semilla, respectivamente. PM_s es el peso molecular del tensoactivo y N_A el número de Avogadro. El área específica se calculó dividiendo el área superficial total de partículas (A_T) entre el S_{ads}. Se encontró que el área específica del MA80 es de 19.6 $Å^2$/molécula y 57.36 $Å^2$/molécula para el SDS. Existen otros valores reportados para el a_s del SDS como lo son 57 $Å^2$/molécula [32] a 25 °C y 63 $Å^2$/molécula a 60 °C[15], esta diferencia se puede deberse a las condiciones en las que fue determinada, ya que corresponden a una interfase agua – aire.. De cualquier manera, el área que ocupa una molécula de tensoactivo en una superficie está determinado por el área que ocupa el grupo hidrófilo hidratado más que el área que ocupa la parte hidrófoba [15]. En general, todo lo que afectará la hidratación del grupo polar afectara el área específica de tensoactivo.

CAPÍTULO 5.

DESARROLLO DE TECNOLOGÍA PARA CIP-COMEX.

5. Desarrollo de tecnología para CIP-COMEX.

Este proyecto de investigación nació por una necesidad industrial del Centro de Investigación de Polímeros (CIP) de COMEX, además por el interés de la autora por el tema que se proponía.

La necesidad del CIP-COMEX era desarrollar partículas con morfología núcleo – coraza con cuatro tamaños de núcleo entre 100 – 300 nm y relaciones de núcleo a coraza de 0.79 definidos además de una DTP estrecha. Cabe aclarar que por cuestiones de confidencialidad en el presente capítulo se omitirán deliberadamente comparación entre las necesidades de la empresa y los resultados obtenidos. El desarrollo de dicha tecnología tomo alrededor de año y medio, durante el cual se encontraron algunas áreas de oportunidad científica para entender los fenómenos que se estaban observando y son estás áreas de oportunidad las que se presentan en los capítulos subsecuentes. Por lo tanto el presente capítulo sirve como marco de referencia para la parte científica de la presente tesis.

La estrategia de síntesis para obtener los tamaños requeridos se presenta de manera esquemática en la Figura 5.1 y el cual abarcó las siguientes etapas:

1. Polimerizaciones en emulsión libres de tensoactivo: selección de la concentración de iniciador
2. Polimerizaciones en emulsión en presencia de tensoactivo: selección del tipo de tensoactivo.
3. Síntesis del núcleo por debajo de la CMC del MA80: esfuerzos para aumentar el contenido de monómero y reducir la amplitud de la DTP.
4. Síntesis de partículas núcleo-coraza abajo de la CMC.
5. Síntesis de partículas núcleo-coraza en la CMC.

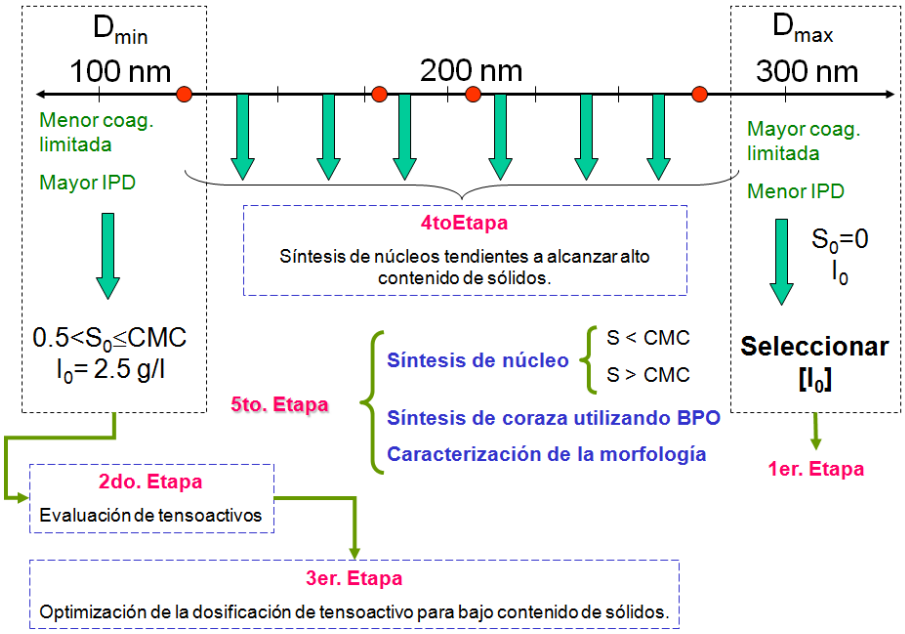


Figura 5.1. Estrategia de síntesis el núcleo de poliestireno.

A continuación se ahondará un poco más en cada uno de estos puntos.

5.1. Polimerizaciones en emulsión libres de tensoactivo: selección de la concentración de iniciador.

De acuerdo a la literatura, en las polimerizaciones en emulsión libres de tensoactivo generalmente se obtienen látices monodispersos de tamaños relativamente grandes. Así, al efectuar polimerizaciones en emulsión de estireno libres de tensoactivo se establece el máximo tamaño que se puede lograr a una determinada temperatura y concentración de iniciador (KPS, I_0).

En la Tabla 5.1 se muestran las condiciones de reacción para las polimerizaciones mencionadas. El contenido de sólidos de las polimerizaciones estudiadas en esta etapa del proyecto fue de ≈ 5%.

Tabla 5.1. Condiciones de reacción para las polimerizaciones en emulsión libres de tensoactivo.

Condiciones Generales	M_0 (g/l_{H2O})	S_0 (g/l_{H2O})	I_0 (g/l_{H2O})
T = 70°C 200 rpm	52	0	0.8
	52	0	1.5
	52	0	2.5

Las curvas de velocidad de polimerización versus tiempo muestran el comportamiento esperado (ver Figura 5.2A), es decir, a mayor cantidad de iniciador mayor es la conversión y la *Rp* a cierto tiempo. Así mismo, al analizar a tiempos cortos de reacción las evolución de la *Rp* se observan unas caídas (mínimos), la cuales difieren del comportamiento clásico de la polimerización en emulsión. Estas caídas ya han sido reportadas anteriormente para la polimerización en emulsión en presencia de tensoactivo [9,22,81], las cuales son atribuidas a la coagulación limitada de partículas, ya que también disminuye *N* tanto en las mediciones de DLS como de AF[4], lo que soporta la hipótesis de que las caídas en la *Rp* son debidas a la coagulación de partículas (ver Figura 5.2B) . En la Figura 5.3 se muestra la evolución de la de la amplitud de la DTP expresado en porciento de la desviación estándar. En dicha figura se observa que a conversiones muy bajas las DTP son amplias y a medida que aumenta la conversión la amplitud disminuye. Este comportamiento se debe a que las partículas tienen el tamaño necesario para estar en condiciones pseudo – masa por lo que se tienenen DTP monodispersas. Es importante hacer notar que con estos resultados se logró el objetivo planteado en la estrategia de obtener tamaños de partícula por arriba del máximo diámetro (D > 300nm) requerido. La concentración de iniciador que se utilizó de aquí en adelante es de 2.5 g/l, por conveniencia ya que las reacciones serían más rápidas.

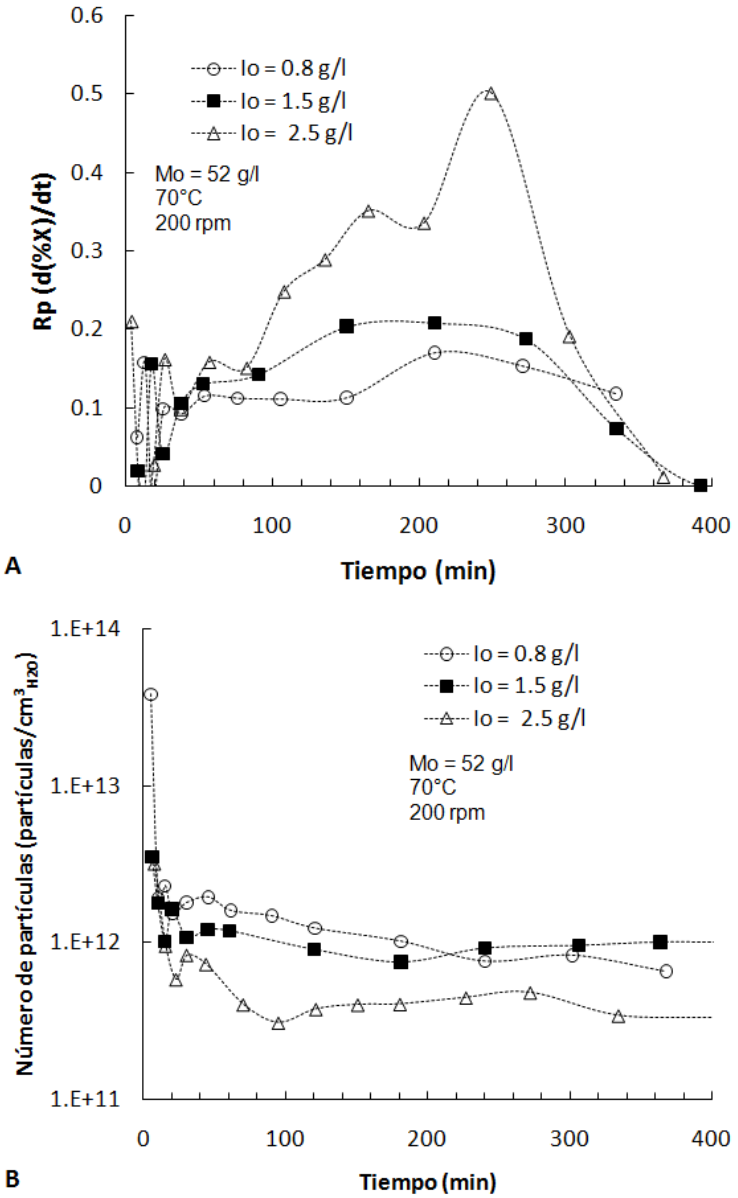


Figura 5.2. Evolución de A) la conversión y B) el número de partículas para polimerizaciones en emulsión de estireno libres de tensoactivo, variando la concentración de iniciador y M_0 = 52 g/l.

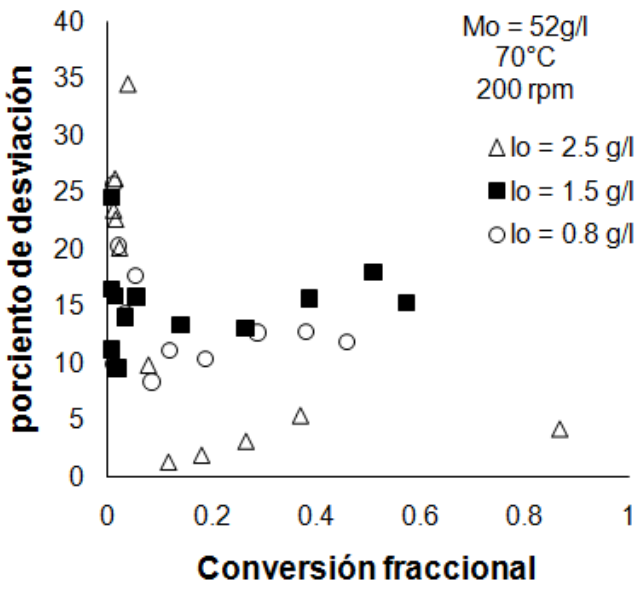


Figura 5.3. Evolución típica de la DTP con la conversión obtenida mediante DLS para una polimerización libre de tensoactivo.

5.2. Polimerizaciones en emulsión en presencia de tensoactivo: selección del tipo de tensoactivo.

En la etapa anterior las polimerizaciones en emulsión libres de tensoactivo nos permitieron determinar la concentración de iniciador para obtener tamaños de partícula mayores que el máximo requerido. En esta etapa se evaluaron tensoactivos que nos permitieran obtener tamaños menores a 150 nm. Una vez seleccionado el tensoactivo y acotadas las condiciones de reacción se buscó en etapas subsecuentes condiciones intermedias para obtener los tamaños requeridos.

En esta etapa de la investigación se probaron el SDS, MA80 y NPEs3030 como tensoactivos, para escoger el que proporcionara DTPs más estrechas además se decidió aumentar el contenido de monómero para así obtener tamaños de partícula mayores ya que si se seguía utilizando 52 g/l se obtendrían tamaños menores a los requeridos. En la Tabla

5.2 se muestra la clave de la corrida, el tensoactivo utilizado y las condiciones de reacción utilizadas para esta etapa de investigación.

Tabla 5.2. Condiciones de reacción de polimerización en emulsión en presencia de tensoactivo donde la letra A y B que se encuentran a lado de la abreviación del tensoactivo indican si este último se encontraba por encima o por debajo de la CMC respectivamente. Las concentraciones están expresadas en gramos por litro de agua.

Corrida	Tensoactivo	Concentración de tensoactivo (g/l)	Veces CMC	
SDS-A	SDS	1.73	1.008	M_0 = 184 g/l I_0 = 2.5 g/l 70 °C 200 rpm
MA80-A	MA80	11.86	1.01	
NPE´s-A	NPE´s-3030	0.21	1.07	
MA80-B	MA80	5.78	0.49	
SDS-B	SDS	0.88	0.51	
NPE´s-B	NPE´s-3030	0.12	0.60	

A continuación se presentan los resultados de las reacciones realizadas en presencia de tensoactivo. En la Figura 5.4 se puede observar que tanto arriba (símbolos rellenos) como por debajo de CMC (símbolos sin relleno) la tendencia es la misma, las reacciones más rápidas son las realizadas con MA80 después le siguen las del SDS y las más lentas son las de NPE´s3030. Cabe resaltar que para las reacciones por debajo de la CMC se obtuvo el mismo número de partículas para el SDS y el MA80, lo cual no explica el comportamiento de las diferentes velocidades de polimerización, una posible causa es que algún otro de los parámetros como C_{MP} ó $\tilde{n}$ sean diferentes para cada tensoactivo. Para el caso del NPE´s3030 esté presenta menor número de partículas tanto en la CMC y debajo de la CMC comparando con los otros dos tensoactivo, por esta razón pude ser que las reacciones son más lentas. Las diferencias y similitudes entre las polimerizaciones efectuadas con SDS y MA80 se discuten en particular y con mayor profundidad en el capítulo 7.

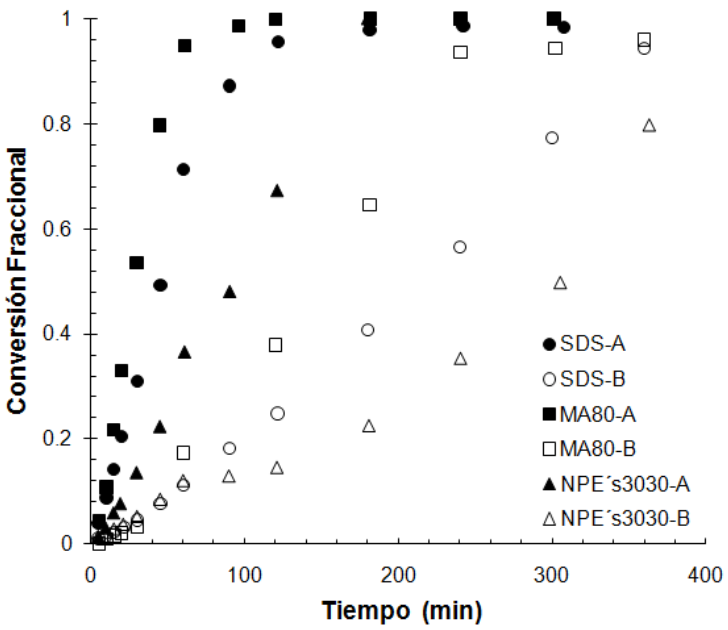


Figura 5.4. Evolución de la conversión con respecto al tiempo de reacción, de las polimerizaciones realizadas en presencia de tensoactivo.

En la Tabla 5.3 se muestran los diámetros y la amplitud de la DTP final para las diferentes reacciones realizadas. Cabe aclarar que en el momento en que se llevaron a cabo los experimentos en esta sección solo se contaban con AF[4] y DLS, así que los resultados deben tomarse con cierta reserva por lo expuesto en la sección 3.2.3. Como se puede observar las reacciones con menor amplitud fueron en general las realizadas por debajo de la CMC, lo que concuerda con lo reportado en la literatura [10]. El valor de la amplitud de la DTP se acomoda de la siguiente forma NPE´s-3030 < MA80 < SDS para las reacciones en la CMC mientras que las efectuadas por debajo de la CMC todas son monodispersas según el criterio de Rupaner y col. [78]. Para las reacciones realizadas con NPE´s-3030 por debajo de la CMC se observó la presencia de incrustaciones en el reactor y el aspa, este fenómeno puede presentar cuando existe polimerización en gotas ó la perdida de estabilidad coloidal del sistema [45].

Tabla 5.3. Diámetros y amplitudes de las DTP finales de las diferentes reacciones realizadas con los tres tipos de tensoactivo diferentes, obtenidos con AF^4. Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 5.2 5.2.

Corrida	N (partículas/cm^3) x10^{12}	Dn (nm)	IPD
SDS-A	587.7	74	0.61
MA80-A	225.0	113	0.33
NPE´s-A	40.55	200	0.26
SDS-B	9.15	382	0.25
MA80-B	9.00	378	0.21
NPE´s-B	1.59	426	0.22

En las Figura 5.5 y Figura 5.6 se muestran las evoluciones de la DTP obtenidas mediante AF^4de las reacciones efectuadas con MA80, como ejemplos representativos de polimerizaciones en la CMC y debajo de la CMC, respectivamente. Como se puede observar en la polimerización efectuada en la CMC (Figura 5.5), se presentan dos picos de partículas, a medida que evoluciona la conversión el pico de partículas pequeñas va disminuyendo, aunque hay evidencias [82] de que existe esta población, se tiene duda acerca de la altura del pico correspondiente. Este pico también se observa por debajo de la CMC (Figura 5.6), pero en este caso disminuye mucho más drásticamente con la conversión. Este pico de partículas pequeñas hasta el momento no ha sido reportado en la literatura para polimerizaciones por debajo de la CMC. Existe evidencia de la existencia de estas partículas primarias obtenida por dispersión de neutrones a ángulo bajo [82]; sin embargo, por técnicas convencionales como TEM o dispersión de luz no se reportan. Esto tiene implicaciones importantes porque entonces es probable que las polidispersidades reportadas en la literatura pudieran estar sub-estimadas. Obviamente esto adquiere relevancia para el presente proyecto ya que uno de los objetivos tecnológicos está dirigido a obtener partículas de muy baja polidispersidad.

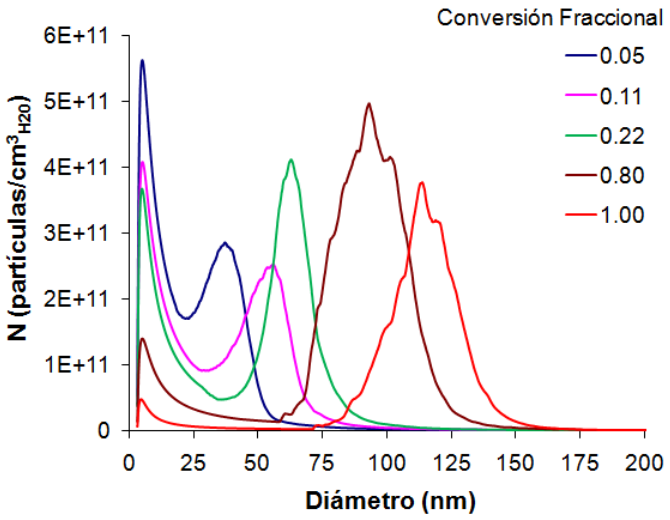


Figura 5.5. Evolución de la DTP de la reacción denominada MA80-A. M_0= 184 g/l, I_0= 2.5 g/l y S_0= CMC y T = 70°C.

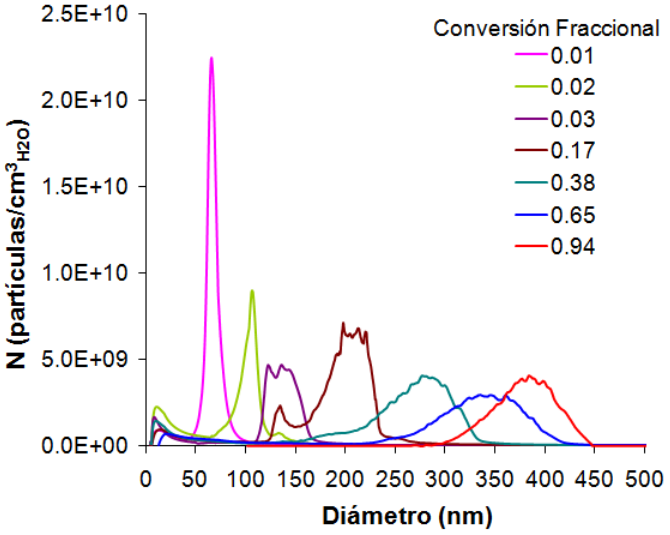


Figura 5.6. Evolución de la DTP de la reacción denominada MA80-B. M_0= 184 g/l, I_0= 2.5 g/l y S_0= 0.5*CMC y T = 70°C. M_0, I_0 y S_0 son las concentraciones iniciales de monómero, iniciador y tensoactivo, respectivamente.

Como producto del análisis de resultados de esta etapa del proyecto, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- Se descarta el uso del NPE´s-3030 porque debajo de la CMC deja el aspa y el reactor muy sucios, además de que sus reacciones son muy lentas.
- Se utilizará MA80 por debajo de su CMC como tensoactivo en el resto de la investigación ya que con éste se obtienen DTPs más estrechas. Con este tensoactivo las reacciones son más rápidas y tanto el reactor como el aspa quedan más limpios.

5.3. Síntesis del núcleo por debajo de la concentración micelar crítica del MA80: esfuerzos para disminuir la amplitud de la distribución de tamaños de partícula.

Por los resultados presentados hasta el momento, se decidió utilizar MA80 como tensoactivo y trabajar por debajo de la CMC para así tratar de obtener látices con la menor amplitud de DTP posible. Para ello se presentan varias estrategias que podrían servir para tratar de disminuir la amplitud de la DTP.

5.3.1. Aumento del contenido de polímero y entrecruzamiento del núcleo con divinil-benceno.

Por petición de la empresa se tuvo que incrementar el contenido de monómero para obtener un 45% el contenido de polímero total (núcleo – coraza), anteriormente se estuvo trabajando a contenido de polímero bajo (≤ 15%). Para llevar a cabo este nuevo requisito se propone seguir la estrategia propuesta por Vanderhoff y col.[62] que consiste en ir dosificando tensoactivo durante la etapa de crecimiento de las partículas para así estabilizarlas y disminuir la probabilidad de coagulación.

Como se sabe incrementar el contenido de monómero puede causar coagulación o incrustaciones, lo cual es indeseable tanto a nivel laboratorio como industrial [62]. Por tal motivo se propone bajar el contenido de sólidos a ≈5% para ver la conversión o contenido de polímero al cual ocurre coagulación y determinar con menor incertidumbre el momento

en que se debe de empezar a dosificar tensoactivo para evitar dicha coagulación y posteriormente dosificar el monómero extra para obtener el contenido de polímero deseado. Las condiciones a las cuales se efectuaron las corridas se muestran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Condiciones a las cuales se llevaron a cabo las polimerizaciones donde se estudio el efecto de la dosificación de tensoactivo

Corrida	Condiciones	M_0 (g/l)	Tensoactivo Extra (g)	Flujos utilizados
14	S_0 = 5.8 g/l I_0 = 2.5 g/l T = 70°C	41.9	Nada	
18		41.9	4.6	0.03 g/min
19		50.8	5.6	0.32 g/min en 6 min, 0.188 g/min hasta agotar tensoactivo
20		50.8	5.6	0.32 g/min hasta agotar tensoactivo
21		50.8	Nada	

En la Figura 5.7A se muestra la evolución de la conversión de las corridas 14 y 18. La dosificación de tensoactivo no tuvo un efecto en la velocidad de polimerización hasta el 60% de conversión lo cual nos da un indicio de que no está ocurriendo nucleación secundaria y lo confirma la evolución del numero de partículas (ver Figura 5.7B). Además, las curvas de conversión contra tiempo se separan aproximadamente al 60% y la reacción donde se dosificó tensoactivo avanza más rápido que en la que no se agregó MA80. Este comportamiento nos indica que efectivamente se evito la coagulación porque la velocidad de polimerización es mayor al haber mayor N. Así mismo, en la Figura 5.8 se muestra la amplitud de la DTP (representado por las barras verticales), donde se observa que la amplitud de la DTP disminuye al dosificar tensoactivo.

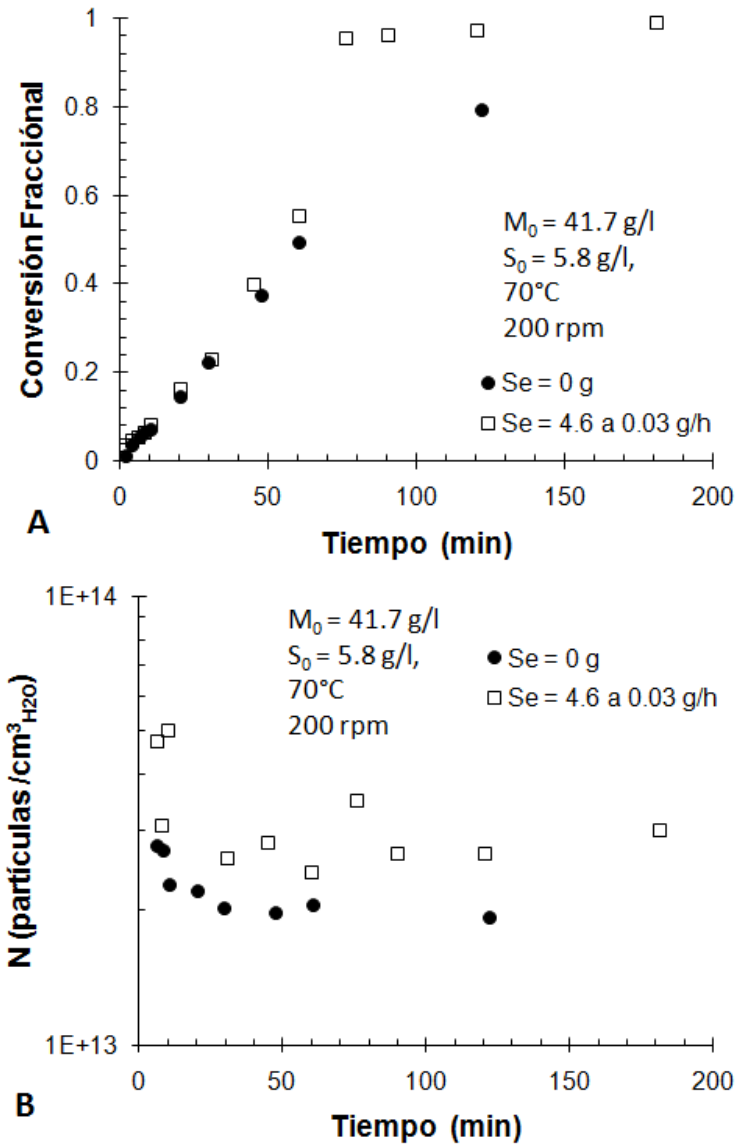


Figura 5.7. Efecto de la dosificación de tensoactivo en la evolución de A) la conversión de monómero y B) número de partículas. S_e es la cantidad de tensoactivo extra añadido.

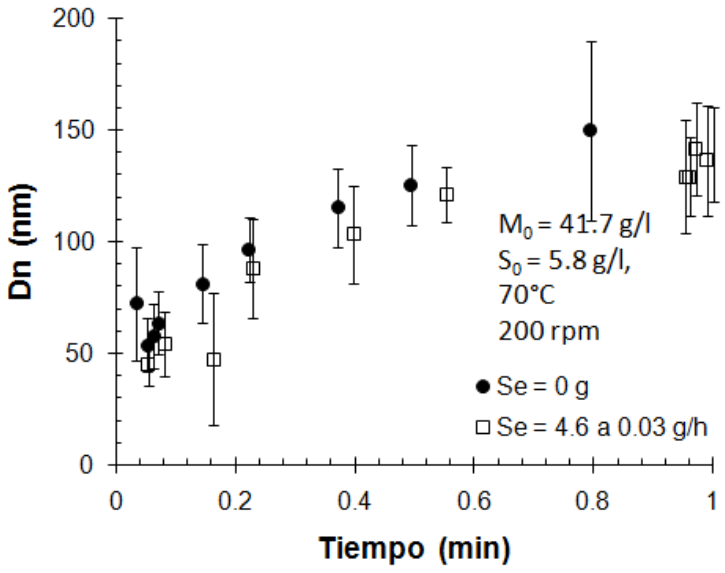


Figura 5.8. Efecto de la dosificación de tensoactivo en la evolución del diámetro promedio y en la amplitud de la DTP (±2σ), representado por las barras verticales.

Como se sabe la cantidad de tensoactivo presente en el medio de reacción tiene una gran influencia tanto en el tamaño y como en el número de partículas, es decir, si la cantidad de tensoactivo es muy alta podría generar una segunda población. Por esta razón fue conveniente optimizar el flujo de tensoactivo para nivelar los efectos de coagulación limitada en exceso y la nucleación secundaria. A continuación se presentan algunas pruebas (19 -21) que se realizaron para la optimización de flujo de MA80, en la Tabla 5.4 se muestran las condiciones de dichas pruebas.

Las polimerizaciones se realizaron en forma semi-batch porque desde un inicio de la reacción se dosificó tensoactivo; así mismo, se mantuvo constante la concentración inicial de monómero, tensoactivo e iniciador y la cantidad de tensoactivo añadida fue la misma en todos los casos. Se probaron diferentes políticas de adición de tensoactivo: flujo constante (baja y alta velocidad) y un flujo escalonado. En la Figura 5.9 se muestra la evolución de la conversión contra tiempo de las reacciones 19, 20 y 21, donde se observa que en la reacción donde no se dosificó tensoactivo tiene una velocidad de polimerización menor que en las que sí se dosificó, lo cual nos indica que en las que se dosificó tensoactivo podrían tener un número mayor de partículas. En la Figura 5.10 se muestra la evolución de *N* con respecto a

la conversión, así mismo se observa que al inicio de las tres reacciones *N* es el mismo pero como avanza la conversión las evoluciones se separan, en donde se dosificó tensoactivo a una sola velocidad de flujo (0.32 g/min) aumenta el número de partículas lo que sugiere que está ocurriendo nucleación secundaria. Mientras que en la reacción donde no se dosificó tensoactivo *N* disminuye hasta alcanzar un valor estable, no obstante para la reacción donde se dosificó MA80 en forma escalonada (0.32 g/min y 0.18 g/min) *N* permanece constante, lo cual es un indicativo de que esté tipo de política de dosificación ayuda a estabilizar a las partículas recién creadas (alta demanda de tensoactivo, flujo alto) y durante su crecimiento (flujo lento); al ser el segundo escalón un flujo lento se evita la nucleación secundaria.

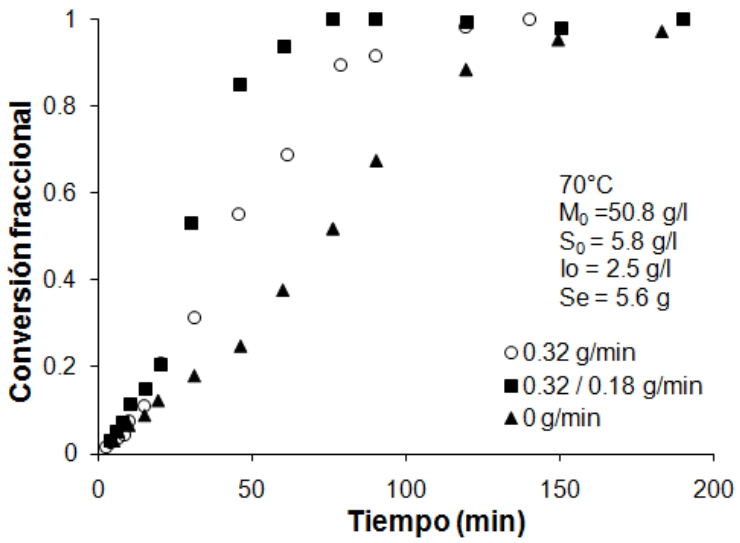


Figura 5.9. Evolución de la conversión de las pruebas 19, 20 y 21 para las concentraciones iniciales de monómero (M_0), tensoactivo (S_0) e iniciador (I_0) indicadas. Se dosificó tensoactivo extra a los flujos indicados, para más detalles ver texto.

En la Tabla 5.5 se muestran los diámetros obtenidos así como la amplitud de la DTP expresada el IPD. En términos absolutos, la amplitud de las distribuciones es menor cuanto mayor es el diámetro promedio debido a los factores cinéticos discutidos en la sección de antecedentes. El IPD es mayor al dosificar el tensoactivo en un solo flujo por la aparición de nuevas partículas (reacción 20), es decir se presenta nucleación secundaria, mientas que al dosificar el MA80 con un perfil de flujo escalonado (reacción 19) se conserva aproximadamente el mismo valor de IPD pero el diámetro de partículas es menor

comparado con la reacción 21, lo que da un indicio de que disminuye la coagulación limitada. Por los resultados obtenidos se sugiere seguir utilizando la política de dosificación escalonada que después se incrementará el contenido de polímero y está política de dosificación ayudara a evitar la pérdida de estabilidad coloidal al incrementar el contenido de polímero.

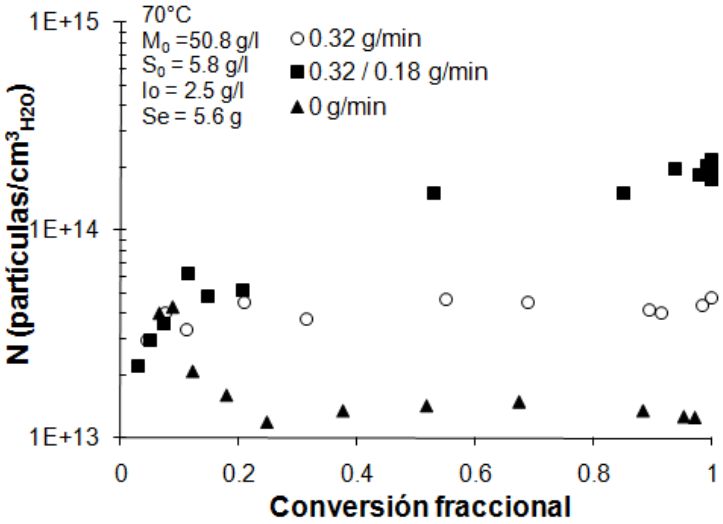


Figura 5.10. Evolución del número de partículas para las reacciónes 19, 20 y 21.

Tabla 5.5. Diámetros de partícula y amplitud de DTP para las reacciones 18, 19, 20 y 21.

Reacción	Tipo de dosificación	Conversión	STEM	
			Dn (nm)	IPD
18	0.03 g/min	100	145	0.30
19	0.32 g/min / 0.188 g/min	100	122	0.32
20	0.32 g/min	100	64	0.72
21	-	100	138	0.29

Para ver si era posible incrementar el contenido de sólidos se realizaron diferentes pruebas que a continuación se presentan. Esto para obtener una curva maestra diámetro vs. conversión.

Una estrategia que se intentó fue sintetizar partículas de polímero con el tamaño de partícula más grande mediante la adición de más monómero con respecto al utilizado en la corrida 19 lo que obviamente nos proporcionaba un incremento en el contenido de polímero. La curva diámetro vs. conversión que se obtendría sería una especie de curva maestra que nos permitirá determinar cuánto monómero es necesario añadir para obtener tamaños menores. Para poder llevar a cabo dicha estrategia, se continuó con la política de dosificación escalonada de tensoactivo (MA80), tratando de minimizar la ampliación de la DTP mediante la optimización de los flujos de este componente. Posteriormente se trató de minimizar la cantidad de coágulos e incrustaciones mediante la dosificación del monómero. En la Tabla 5.6 se muestra las condiciones de reacción realizadas para aumentar el contenido de sólidos y disminuir lo más posible el aumento de la polidispersidad.

Tabla 5.6.Condiciones de reacción tendientes a alcanzar alto contenido de polímero (33%).

Condiciones Iniciales	Rxn.	M_0 (g/l)	M_E (g)	Flujo M_E (g/min)	S_E (g)	Dosificación de tensoactivo					
						1er. Escalón		2do.Escalón		3er. Escalón	
						duración (min)	Flujo (ml/h)	duración (min)	Flujo (ml/h)	duración (min)	Flujo (ml/h)
S_0 = 5.1 g/l I_0 = 2.5 g/l T = 70°C 200 rpm	22	50.8	110*	3.3	10	0-6	17	6-420	1	-	-
	23	538	0		15	0-6	17	6-420	1	-	-
	24	50.8	261**		24	0-6	17	6-420	2	-	-
	25	539	0		24.7	0-6	17	6-420	2.5	-	-
	26	539	0		19	0-6	17	6-240	1	240-420	2
	30	51	268***	1.1	15	0-6	17	6-240	1	240-420	2
	31	51	268***	1.0	13	0-6	17	6-180	0.5	180-420	2

*Dosificado con bomba de jeringa.

**Dosificación mediante embudo de adición.

***Dosificación con bomba peristáltica.

En la Tabla 5.6 se muestran las políticas de adición de tensoactivo. Se probaron diferentes combinaciones de velocidades de dosificación. La primera fue la denominada “2 Escalones Bajo” que corresponde a la reacción 23 y que los flujos de adición son los mismos que se escogieron para las polimerizaciones de bajo contenido (reacción 19). Al seguir la evolución de N para dicha reacción (ver Figura 5.11) se observa una caída de *N*

aproximadamente a los 100 minutos, por tal motivo se decidió aumentar el flujo de tensoactivo durante el segundo escalón ("2 Escalones Alto", reacción 25). En la corrida "2 Escalones Alto" se obtuvo un número mayor de partículas, lo que indica que se presentó nucleación secundaria y por lo tanto se descartó este flujo.

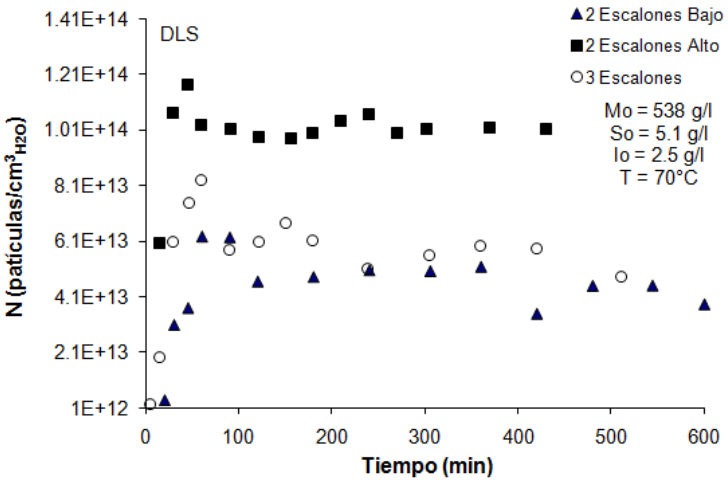


Figura 5.11. Evolución del número de partículas para tres reacciones donde se utilizaron diferentes flujos de adición de polímero.

Posteriormente para seguir tratando de disminuir la amplitud de la DTP retomamos la reacción "2 Escalones Bajo" y se observó la evolución del diámetro y la amplitud de la DTP expresado como 2σ (ver Figura 5.12), y aproximadamente al 60% de conversión (X) empieza a aumentar la amplitud de la DTP, por tal motivo se modifico la política de dosificación de 2 escalones a una de tres escalones (reacción 26) donde aproximadamente al 60% de X (en tiempo 120 min.) se aumenta el flujo de tensoactivo. Según las observaciones de la Figura 5.11 y la Figura 5.12 tanto *N* como 2σ permanecen casi iguales para ambas reacciones. Así mismo, determinando el diámetro y %σ mediante STEM se obtienen los resultados presentados en la Tabla 5.7 donde se observa que al dosificar el tensoactivo en 3 escalones disminuye el IPD de 0.19 a 0.14, por tales resultados se puede considerar que las partículas obtenidas en la reacción "3 Escalones" son monodispersas según el criterio de Goodall y col.[57] y según el criterio de Rupaner y col. [78] todas lo son. Sin

embargo, aún no se cumplía con la amplitud requerida por lo que se siguió tratando de reducir la polidispersidad.

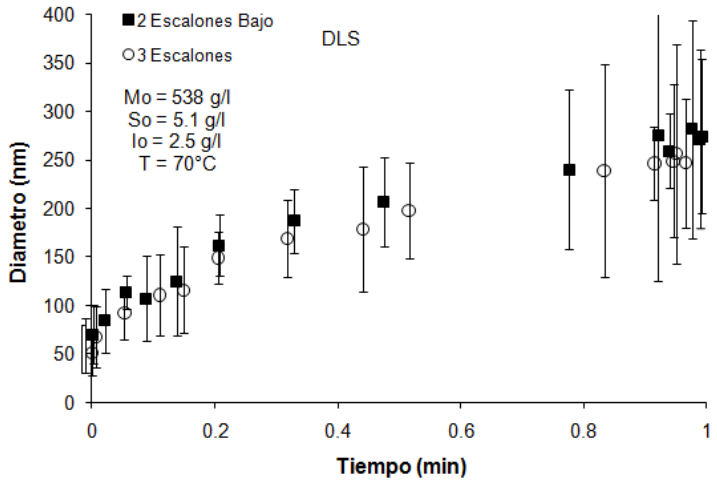


Figura 5.12. Evolución del diámetro de partículas y amplitud de la DTP expresado como 2σ representado por las barras verticales, para reacciones por lotes de alto contenido de sólidos.

Tabla 5.7. Resultados obtenidos mediante STEM para polimerizaciones por lotes de alto contenido de sólidos.

Reacción	Denominación	D_n (nm)	IPD
23	2 Escalones Bajo	248.8	0.19
25	2 Escalones Alto	190.6	0.27
26	3 Escalones	233.6	0.14

Las reacciones por lotes presentan una desventaja, el reactor queda muy sucio es decir hay demasiadas incrustaciones tanto en el reactor, el aspa y el RTD como se muestra en la Figura 5.13, por esta razón se pensó en dosificar el monómero en vez de añadirlo todo al inicio de la reacción. Las reacciones comenzarían en una etapa por lotes para el monómero para después comenzar la adición, continuando con la misma política de adición de tensoactivo. Se probaron diferentes formas de adición de monómero, las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 5.6. El tiempo al cual se empieza la dosificación de monómero fue determinado al seguir la evolución de la *Rp* de la reacción 21 cuando ésta

presenta su valor máximo. Con este valor se calculó el consumo de monómero, el cual representa la velocidad de flujo que se necesita. El monómero se comienza a añadir al reactor a los 45 minutos de reacción en todos los casos.

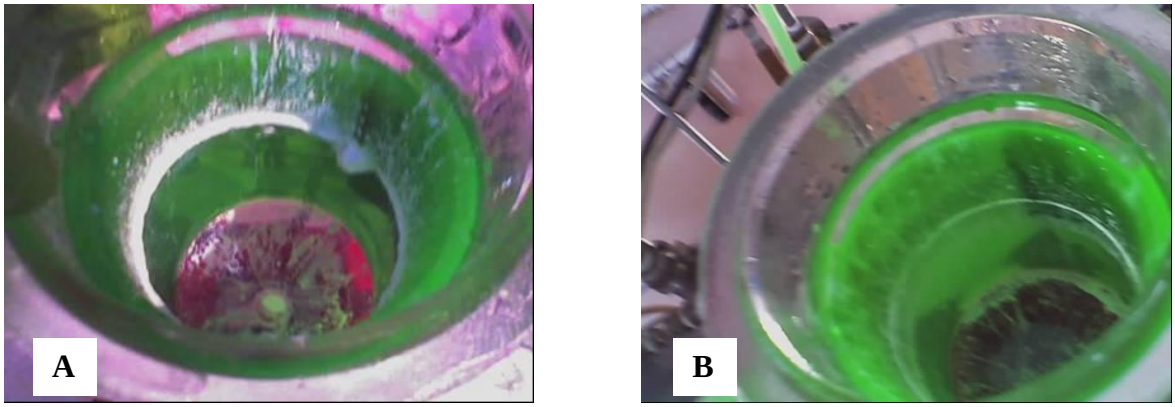


Figura 5.13. Incrustaciones en el reactor en una reacción con un 33.5% de sólidos. A) En lotes y B) semi-continuo.

Como se mencionó anteriormente se probaron tres maneras diferentes de agregar el monómero, mediante embudo de adición (reacción 24), bomba de jeringas (reacción 22) y una bomba peristáltica (reacción 31 en adelante). Se encontró que la mejor manera de dosificar el monómero fue mediante una bomba peristáltica, ya que con ella se tiene la flexibilidad de agregar volúmenes mayores de monómero que con la bomba de jeringa y el embudo. Otra desventaja de utilizar un embudo de adición es que no se puede controlar el flujo ya que este depende de la altura del fluido en el embudo. Al utilizar la bomba peristáltica para dosificar el monómero tanto el reactor como el aspa y el RTD quedan más limpios (ver Figura 5.13).

Se continuó con la estrategia de la dosificación escalonada de tensoactivo. Es decir, utilizar tres flujos, uno de 17 ml/h en 6 min. (Escalón 1) para estabilizar a las partículas recién creadas y otros dos mucho más lentos (escalones 2 y 3) solo para estabilizar durante el crecimiento como se muestra en la Tabla 5.6.

En la Figura 5.14A se muestra la evolución de la DTP para la corrida 30, en donde se puede observar la presencia de distribuciones bimodales, que se atribuyen a nucleación secundaria. Por esta razón en la corrida 31 se decidió modificar el 2do. y 3er. escalón para tratar de disminuir la amplitud de la DTP obtenida en la corrida 30. El flujo del 2do. escalón se disminuyó a 0.5 ml/min y el inicio del 3er. escalón se adelantó con la intención de reducir el ensanchamiento de la DTP a conversiones altas. En la Figura 5.14B se observa la ausencia de DTP´s bimodales por lo que la reducción del flujo durante el 2do. escalón tuvo el resultado esperado, no así la amplitud de las DTP a conversiones altas, en donde sigue habiendo ensanchamiento de la DTP.

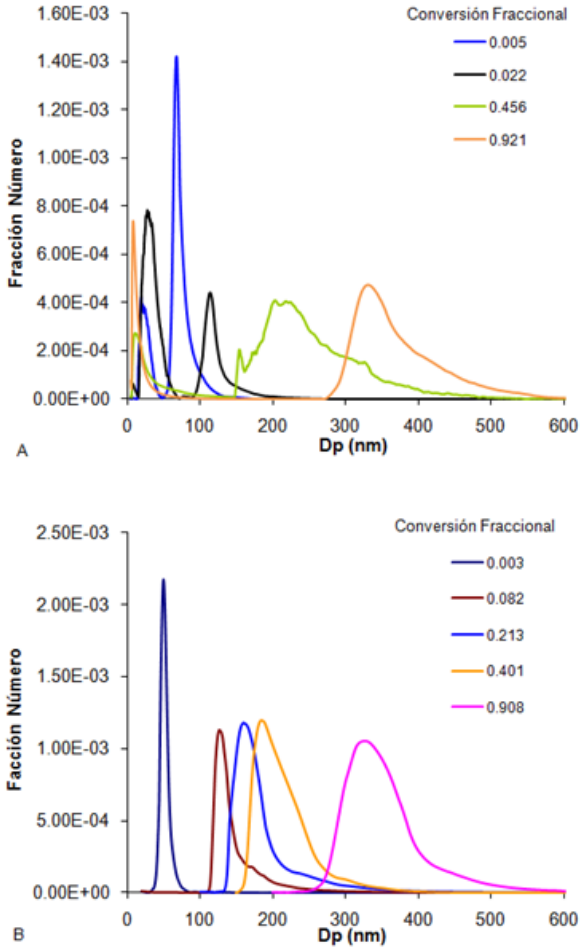


Figura 5.14. Evolución de la DTP con la conversión para las reacciones a) 30 y b) 31, obtenidas mediante AF[4].

En la Tabla 5.8 se muestran los diámetros de partícula y su desviación estándar (2σ) de las diferentes corridas realizadas. En dicha tabla se muestran los resultados obtenidos mediante STEM. Se puede observar que en las corridas 30 y 31 los diámetros obtenidos por STEM están muy cerca al diámetro más grande requerido; sin embargo, las desviaciones aun son considerablemente más grandes comparadas con las requeridas ($\sigma \leq 10$ nm).

Tabla 5.8. Diámetros de partícula obtenidos mediante STEM.

Reacción	**STEM**		
	D_n (nm)	*σ(nm)*	*IPD*
30	252.3	12.8	0.22
31	247.9	9.1	0.17

En la Figura 5.15 se muestra la evolución del diámetro de partícula (D) y 2σ expresada como barras verticales para la corrida 31, obtenidos por DLS. Esta gráfica es un prototipo de la curva maestra que se estaba buscando.

Por requisito de la empresa el núcleo tiene que ser entrecruzado portal motivo hubo que utilizar DVB en la síntesis de partículas núcleo - coraza ayuda a evitar la inversión de fases, si el polímero de la coraza es más hidrófilo que del núcleo. El DVB se agregó junto con el monómero que se dosifica, es decir, se dosificó una mezcla St - DVB y se continuó con la dosificación de tensoactivo de manera escalonada. En la Tabla 5.9 se presentan los datos de reacción, el DVB agregado fue el 2% de monómero total y las corridas se realizaron igual que la corrida 31.

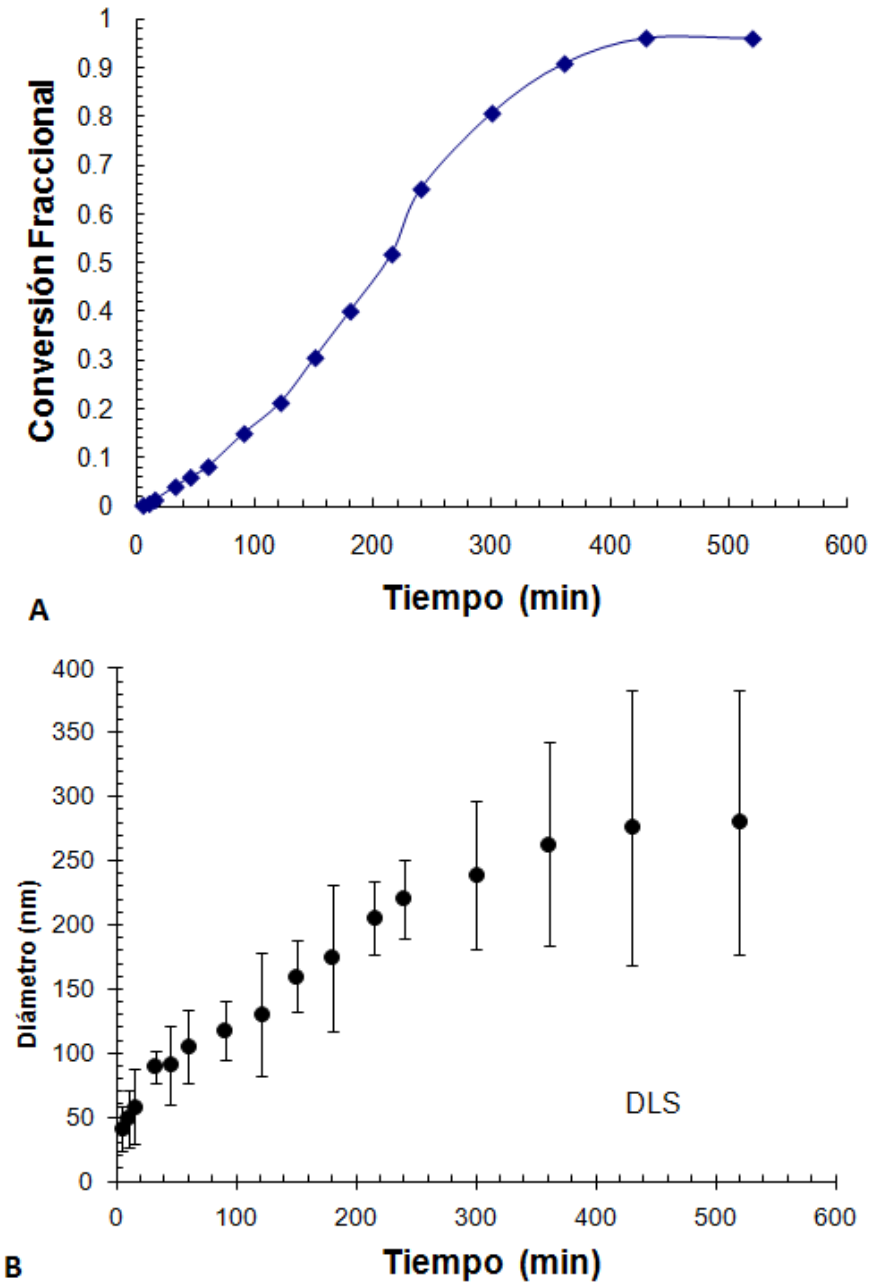


Figura 5.15. Evolución A) conversión y B) diámetro de partícula para la reacción 31 obtenida por DLS.

Tabla 5.9. Condiciones de reacción para la síntesis del núcleo de mayor tamaño que contiene DVB.

Núcleo										
Condiciones Iniciales	**Corrida**	**S_E (g)**	**Flujo de Tensoactivo (ml/hr.)**						**Flujo g/min St = 268 g. DVB = 6.3 g**	**% polímero**
			1er. Escalón		**2do. Escalón**		**3er. Escalon**			
			t min	Flujo	t min	Flujo	t min	Flujo		
M_0 = 51 g/l S_0 = 5.1 g/l I_0 = 2.5 g/l T_0 = 70°C 200 rpm	36, 37, 39 y 40	13	0-6	17	6-180	0.5	180-420	2	1	33.1

En la Figura 5.16 se muestra la evolución de la conversión con el tiempo de reacción para las reacciones en las que se dosificó DBV y la reacción 31 en la que no se agregó DVB. Se puede observar que al agregar el DVB la velocidad de polimerización se incrementa ligeramente, esto podría ser por la presencia de dos dobles enlaces en la molécula de DVB. En la Tabla 5.10 se presentan los diámetros obtenidos en las reacciones donde se agregó DVB. Se puede decir que el agregar DVB aparentemente aumenta la amplitud de la DTP.

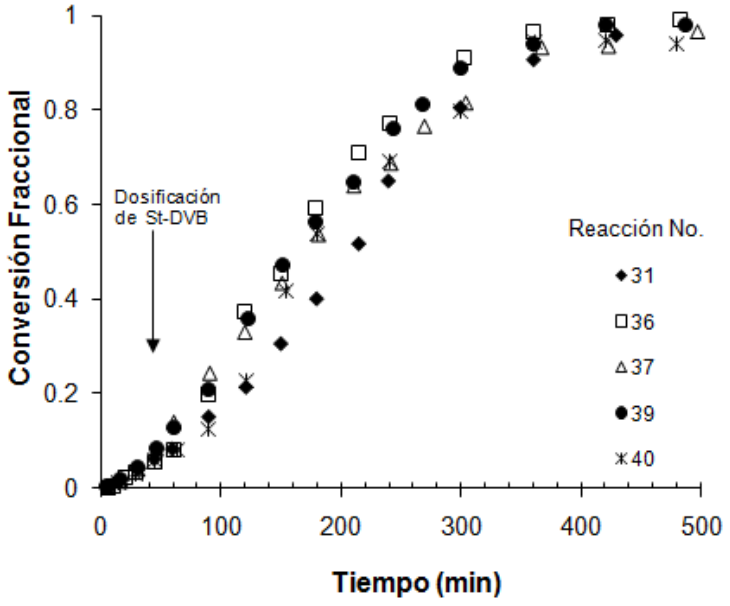


Figura 5.16. Evolución de la conversión contra tiempo de reacción para las reacciones donde se dosificó DVB. Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 5.9.

Tabla 5.10. Número de partícula y diámetros de partícula obtenidos en las reacciones donde se utilizó DVB mediante STEM.

Reacción	STEM		
	N (partículas/cm^3) x 10^{13}	Dn (nm)	IPD
31	6.22	247.9	0.17
37	5.75	253.9	0.27
39	4.75	265.7	0.24
40	4.31	270.7	0.18

5.4. Síntesis de partículas núcleo - coraza debajo de la concentración micelar crítica.

Los retos que se presentan en la síntesis de partículas con morfología núcleo – coraza (copolímero acrilato de butilo (BuA) y metil metacrilato (MMA)) son minimizar la nucleación secundaria y asegurarse de que se forme la morfología deseada. Para reducir e inclusive evitar la nucleación secundaria se propuso utilizar un iniciador soluble en el monómero, es decir un iniciador hidrófobo como el peróxido de benzoilo (BPO). La hipótesis es que los radicales se generarán preponderantemente en el interior de las partículas; la descomposición del BPO en la fase acuosa debe ser poco significativa por lo que la nucleación (homogénea) secundaria debe ser mínima. Con la intención de mantener condiciones ávidas de monómero (ausencia de gotas), la cantidad de MMA y BuA añadida inicialmente y el flujo de dosificación de estos monómeros es baja. De otra manera si se opera bajo condiciones de inundación es muy probable que ocurra polimerización en las gotas ya que el iniciador (BPO) a utilizar es soluble en la fase orgánica.

Se planeó el siguiente procedimiento para llevar a cabo la síntesis de partículas núcleo – coraza del tamaño más grande requerido.

1. Se pesaron 600 g de látex del núcleo.

2. Se disolvió el iniciador en 30 g de la mezcla de monómero (MMA y BuA) y se le agregó al látex bajo agitación (200 rpm) la cual continuó durante 30 minutos a temperatura ambiente para que las partículas se hinchen con el monómero.
3. Se calienta la mezcla anterior a 70°C. Cuando se alcanza esta temperatura, se hace pasar una corriente de N_2 durante 20 minutos y se comienza la dosificación de la mezcla de monómeros restante.

En la Tabla 5.9 se muestran las condiciones de reacción para la síntesis del núcleo y en la Tabla 5.11 las condiciones de la síntesis de la coraza para el mayor tamaño de partícula requerido. En la síntesis de la coraza en la corrida 39 se observó la presencia de coágulos por lo cual se decidió añadir más tensoactivo para estabilizar a las partículas (corrida 40), evitando así la presencia de coagulo.

En la Tabla 5.12 se muestran los resultados obtenidos en las corridas 39 y 40. Así mismo en la Figura 5.17 se muestra una micrografía de las partículas obtenidas en la corrida 40, donde se observa que se obtiene la morfología deseada. Estos resultados demuestran la factibilidad de la metodología empleada (utilización de BPO y condiciones ávidas de monómero) para evitar la formación de otra generación de partículas durante la síntesis de la coraza. Los resultados obtenidos hasta ahora en este sub-proyecto demuestran también la factibilidad de obtener partículas con diámetro muy cercano al máximo requerido, contenido de polímero de alrededor del 40% y monodispersas según el criterio Rupaner y col. [78].

Tabla 5.11.Condiciones de reacción para la síntesis de la coraza para el tamaño más grande requerido.

Coraza			
Corrida		**39**	**40**
Monómero a agregar (g)	**MMA**	69.18	38.46
	BuA	79.26	42.69
Condiciones iniciales (g)	**Látex**	851.30	600.00
	N (partículas /cm$^3_{H2O}$) x10^{13}	3.688	2.523
	Mezcla MMA-BuA	31.78	16.97
	Iniciador (BPO)	1.47	0.62
	Agua		
	Tensoactivo		
Tensoactivo Extra (g)			5.2
Flujo Monómero (g/min)		1.88	1.82
Flujo tensoactivo (g/min)			0.042
Temperatura		70°C	
Agitación		200 rpm	
% de Sólidos experimental (Núcleo-Coraza)		43.59	39.01

Tabla 5.12.Diámetros obtenidos para las corridas 39 y 40.

Reacción	**Núcleo**			**Núcleo + Coraza**		
	STEM			**STEM**		
	N (partículas/cm$^3_{H20}$) x 10^{13}	**Dn (nm)**	**IPD**	**N (partículas/cm$^3_{H20}$) x 10^{13}**	**Dn (nm)**	**IPD**
39	4.75	265.78	0.24	5.5	287	0.28
40	4.31	270.76	0.18	4.6	290	0.22

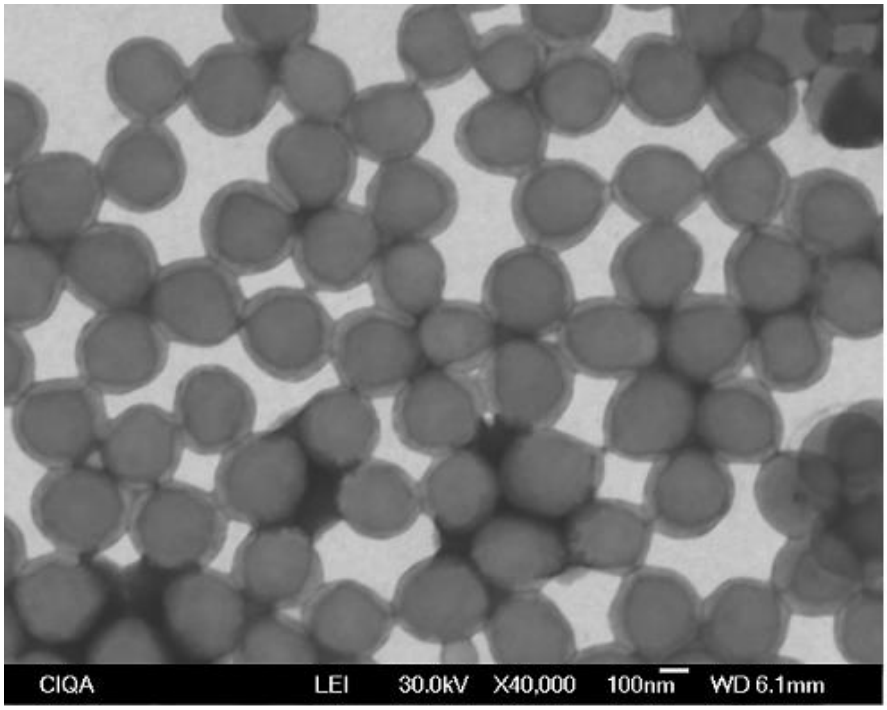


Figura 5.17. Micrografía de STEM para una reacción utilizando la metodología del BPO. Nótese la morfología núcleo-coraza y la ausencia de partículas pequeñas de homopolímero que pudieran indicar nucleación secundaria.

Si se desea obtener diferentes tamaños de partícula a un mismo contenido de sólidos, el número de partículas necesario es menor entre mayor sea el tamaño de partícula. El número de partículas necesario para los tamaños más pequeños requeridos es muy alto el cual solo se puede obtener a partir de polimerizaciones por encima de la CMC del tensoactivo. Por esta razón y por resultados previos obtenidos en polimerizaciones en la CMC del MA80 donde se obtiene IPD = 0.33, por esta razón se realizaron polimerizaciones en la CMC para obtener los diámetros más pequeños.

5.5. Síntesis de partículas núcleo - coraza arriba de la concentración micelar critica.

En la sección 5.2 se mostraron polimerizaciones en las que la concentración inicial de tensoactivo S_0 (MA80A) era ligeramente arriba de su CMC. En esas pruebas se obtuvieron

bajas amplitudes (IPD = 0.33). Por esta razón, para obtener la semilla que posteriormente se haría crecer y recubrir con la coraza hasta alcanzar el 45% de sólidos y el tamaño requerido, se decidió retomar las reacciones en las que $S_0 \approx$ CMC. Al igual que en la sección anterior se puede obtener todos los tamaños requeridos a partir de esta nueva semilla solamente ajustando el valor de N. Para ello se probaron diferentes métodos para sintetizar la dicha semilla con un contenido de monómero de alrededor del 30% (ver Tabla 5.13). A partir de esta semilla se planea hacer crecer el núcleo hasta alcanzar los tamaños deseado utilizando como iniciador hidrófobo (peróxido de benzoilo, BPO) para disminuir la posibilidad de que ocurra nucleación secundaria ya que ésta es más factible que ocurra cuanto menor sea el valor de N. Se sintetizaron diferentes semillas tanto en polimerizaciones por lotes como en semi - continuo. En la Tabla 5.14 se muestran los diámetros obtenidos para las semillas mencionadas en la Tabla 5.13, donde se observa que la reacción 41 es en la que se obtiene un IPD = 0.15.

Tabla 5.13. Condiciones de reacción utilizadas en la síntesis de semillas para el núcleo.

Condiciones iniciales	Rxn.	M_0 (g/l_{H2O})	S_E (g)	Flujo S_E (g/min)	Tiempo (min)	M_E (g)	Flujo M_E (g/min)*
S_0 = 11.7 g/l_{H2O}	41	526.26					
I_0 = 2.5 g/l_{H2O}	42	36.78	38.4	0.23	15-120	238.02	1.9
T = 70°C	43	61.69	23.74	0.23	15-120	159.41	1.9
200 rpm	44	92.33				343.60	1.9

*El monómero se empezó a dosificar a los 15 min de reacción en todos los casos.

Tabla 5.14.Características de los látices que serán utilizados como semillas.

Reacción	STEM		
	N (partículas/cm^3) x 10^{14}	Dn (nm)	IPD
41	4.10	131.64	0.15
42	3.52	130.51	0.45
43	4.06	96.03	0.35
44	4.03	132.46	0.22

Para obtener los núcleos de los tamaños deseados se hicieron polimerizaciones en emulsión sembradas, donde se utilizó BPO como iniciador por la razón expuesta anteriormente. El látex de la semilla se cargo en el reactor y se diluyó con la cantidad necesaria de agua para obtener el número de partículas requeridas para cada tamaño de núcleo. Después se agregó una mezcla de BPO y estireno (St), cuya cantidad es el 20% del polímero contenido en la semilla, esto para asegurar que las partículas se hinchen pero sin llegar a la formación de gotas de monómero, lo cual sería perjudicial porque el BPO podría originar polimerización dentro de ellas. Posteriormente se calentó el reactor a 70°C y se hizo pasar una corriente de N_2 durante 20 min la cual se mantuvo durante el resto de la polimerización. Después de los 20 minutos se empezó la dosificación de St-DVB necesario para obtener el tamaño y el contendió de polímero deseado; cuando se terminó la mezcla St-DVB se dejó 30 min de post – reacción. Transcurridos esos 30 min se procedió a la síntesis de la coraza. Ésta se realizó simplemente con la dosificación de BuA-MMA bajo flujo de N_2. En la Tabla 5.15 se muestran las condiciones de reacción para las diferentes pruebas realizadas.

Los resultados obtenidos para las reacciones donde se hizo crecer el núcleo y la coraza para los diferentes tamaños se muestran en la Tabla 5.16, además del número de partículas, la desviación. Como se observa la síntesis del núcleo es prometedora ya que se obtienen partículas monodisperas para todos los casos. Mientras que en la síntesis de la coraza para los tamaños más grandes se está presentando nucleación secundaria y que se incrementa el número de partículas y la amplitud de la DTP.

Tabla 5.15.Condiciones de reacción para la síntesis de partículas núcleo – coraza a partir de una semilla.

Tamaño requerido Núcleo / Núcleo + coraza (nm/nm)		**125/160**	**185/235**		**215/270**	**275/350**
Reacción		**45**	**46**	**47**	**48**	**49**
Semilla		41	43	44	44	44
$N_{Necesarias}$ (partículas/cm^3_{H2O}) x 10^{14}		3.52	1.12	1.12	0.735	0.336
Látex (g)		500	200	300	200	100
Agua (g)		55.94	323.40	247.40	317.60	425.50
Tensoactivo MA-80 (g)		0.6849	11.20	3.70	4.60	5.20
Crecimiento de el núcleo	St (g)		44.18	82.20	109.00	142.25
	DVB (g)		1.30	1.60	2.40	3.40
	St para disolver BPO e hinchar (g)		13.80	19.85	19.00	20.45
	BPO (g)		2.17	2.72	3.08	3.71
	MA-80 (g)		12.46	8.30	15.40	14.50
	Flujo de monómero (g/min)		2.03	1.84	1.14	1.83
	Flujo de tensoactivo (g/min)		0.69	0.32	0.28	0.19
Crecimiento de la coraza	MMA (g)	85.1	103.50	96.30	93.10	104.60
	BuA (g)	96.8	115.60	107.30	104.70	117.00
	BPO (g)	1.69				
	MMA-BuA disolver BPO e hinchar (g)	31.2				
	Comex Ionico -No ionico (g)	43.6_{MA80}	3.40	3.50	3.40	1.60
	Flujo de monómero (g/min)	1.83	1.83	1.70	1.96	1.85
	Flujo de tensoactivo (g/min)	0.36_{MA80}	0.03	0.03	0.03	0.01
Reacción		**45**	**46**	**47**	**48**	**49**

Tabla 5.16. Número y diámetros de partícula así como diferentes medidas de la amplitud de la DTP para la síntesis de partículas núcleo – coraza.

	Reacción	STEM		
		N (partículas/cm^3_{H2O}) x 10^{14}	Dn (nm)	IPD
Núcleo	45	4.10	131.6	0.15
	46	1.36	127.5	0.31
	47	2.36	149.3	0.27
	48	1.21	184.0	0.24
	49	0.629	187.3	0.26
Núcleo - Coraza	45	2.45	147.0	0.23
	46	1.97	172.0	0.29
	47	2.45	183.1	0.21
	48	1.44	197.0	0.68
	49	0.850	224.4	0.89

5.6. Recapitulación.

La concentración de tensoactivo es un factor determinante en la amplitud de la DTP porque define el mecanismo de nucleación e influye en la estabilidad coloidal del sistema. En este sentido el tensoactivo MA80 tiene la ventaja con respecto a otros tensoactivos aniónicos de que tiene una CMC inusualmente alta lo que reduce el riesgo de nucleación secundaria cuando se dosifica tensoactivo. El contenido de polímero también es determinante, ya que al aumentar se incrementa tanto la amplitud de la DTP como las incrustaciones en el reactor. Otro factor importante que influye en la polidispersidad es aquel debido al rezago en el crecimiento de algunas partículas por factores cinéticos (ej. ensanchamiento estocástico). El balance adecuado de estos factores a través del empleo de las políticas de dosificación de tensoactivo, monómero e iniciador permite obtener partículas de baja polidispersidad.

En cuanto a la síntesis de partículas con morfología núcleo - coraza es factible utilizar el BPO como iniciador pero todavía hay mucho por investigar en cuanto a la nucleación secundaria. Como se observó, entre más grande es el tamaño de partícula menor es el

número a una misma concentración de sólidos, lo cual nos puede estar ocasionando la aparición de la segunda población de partículas aunque se utilice BPO; por ello sería conveniente a futuro seguir estudiando este fenómeno para un mayor esclarecimiento del mismo y así poder evitarlo.

A continuación se presenta un estudio más sistemático entre los factores que afectan a la DTP. Para lo cual se decidió bajar el contenido de polímero al 5%, para evitar que se contrapongan otros efectos. Cabe aclarar que de aquí en adelante la información presentada en esta investigación es pública.

CAPÍTULO 6.

MODELACIÓN DEL EFECTO DEL TENSOACTIVO EN EL HINCHAMIENTO DE NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS.

6. Modelación del efecto del tensoactivo en el hinchamiento de nanopartículas poliméricas.

La concentración de monómero en las partículas (C_{MP}) es un factor clave en la velocidad de crecimiento de las partículas y por lo tanto en la forma en que evolucionan la DTP y la curva de rapidez de polimerización *Rp* (ver Ecuación 1.2). Dada la relevancia de este parámetro para el objetivo de esta tesis, se dedica este capítulo a revisar algunos trabajos relacionados con la termodinámica de hinchamiento de partículas de látex y en este contexto se hace una propuesta para mejorar las predicciones teóricas relativas a este fenómeno y que tiene que ver con el papel que juegan las moléculas de tensoactivo en el hinchamiento de las partículas [27].

Se sabe que la ecuación de Morton-Kaizerman-Altier (MKA) [28] se utiliza extensamente para describir el hinchamiento de partículas de polímero contenidas en un látex. De acuerdo a la ecuación de MKA, cuando una partícula se encuentra hinchada con solvente en equilibrio, la siguiente condición existe:

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_M^{Partículas} = \left[\ln(1-\phi_P) + (1-m_{MP})\phi_P + \chi_{MP}\phi_P{}^2\right] + \frac{2\gamma\overline{V}_M}{rRT}$$

Ecuación 6.1

Los términos entre corchetes representan la contribución osmótica a la energía libre de Gibbs (ΔG), y también constituyen la expresión estándar de la teoría de polímeros en solución de Flory - Huggins [29], donde ϕ_P es la fracción volumen de polímero, m_{MP} es la relación de el número equivalente de segmentos moleculares de solvente a polímero (usualmente expresado como la relación de los volúmenes molares de solvente y polímero). χ_{MP} es el parámetro de interacción de Flory - Huggins y el último término de la Ecuación 6.1 es la contribución de la energía libre interfacial donde γ es la tensión interfacial, V_M es el volumen molar del solvente o agente de hinchamiento, en este caso monómero y *r* es el

radio de la partícula. *T* es la temperatura en grados Kelvin (K) y *R* es la contante universal de los gases.

La ecuación de MKA reproduce satisfactoriamente datos experimentales de hinchamiento donde las partículas de látex saturadas de tensoactivo en su superficie. Así mismo, Tauer y col. [83] encontraron que para poder reproducir datos experimentales de hinchamiento para partículas sintetizadas por polimerización en emulsión libre de tensoactivo, se tienen que utilizar valores de γ mayores de 32.7 mN/m (tensión interfacial entre agua pura y poliestireno). Estos látices, fueron preparados en presencia de surfactantes reactivos y comonómeros funcionales, los cuales fueron limpiados cuidadosamente para evitar la presencia de tensoactivo adsorbido, formado "in situ" durante la polimerización. De esta manera ellos obtuvieron látices con diferentes densidades de carga superficial (σ). Basados en sus descubrimientos, Tauer y col., proponen tomar en cuenta una resistencia adicional al hinchamiento además de la contribución de la energía interfacial. De acuerdo con ellos esa resistencia al hinchamiento es una presión que resulta del trabajo que se realiza al haber un cambio en el volumen durante el hinchamiento del sistema y puede se originado por las fuerzas de atracción entre las cadenas de polímero. Si se considera el trabajo por cambio en el volumen *PdV* (dónde *P* es la presión y *dV* es el cambio de volumen durante el hinchamiento) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_M^{Partículas} = \left[\ln(1-\phi_P) + (1-m_{MP})\phi_P + \chi_{MP}\phi_P{}^2\right] + \left(\frac{2\gamma}{r} + P\right)\frac{\overline{V}_M}{RT}$$

Ecuación 6.2

El valor de *P* puede ser estimando mediante la Ecuación 6.3 la cual predice el comportamiento de datos experimentales de hinchamiento de microgeles de poliestireno hinchados con tolueno obtenidos con mediciones de tamaño de partícula por DLS [83]:

$$P = ZP_0 + \frac{P^*}{r}$$

Ecuación 6.3

Donde P_0 representa la presión de hinchamiento de materiales químicamente iguales en el "bulto" y P^* puede ser considerado como el modulo que describe como se incrementa la presión al disminuir el tamaño de la muestra. El factor Z toma en cuenta la transición del sistema quasi – homogéneo microgel – tolueno a un sistema acuoso heterogéneo.

Tauer y col. [83,84] también proponen que tanto γ y χ dependan del tamaño de partícula de acuerdo con las siguientes ecuaciones semi – empíricas:

$$\gamma(r) = \gamma_\infty \left(1 + \frac{2\lambda_1}{r}\right)$$

Ecuación 6.4

$$\chi(r, \phi_M) = \chi_\infty \left(1 + \frac{3\lambda_2}{r}\right)$$

Ecuación 6.5

Donde λ_1 y λ_2 son parámetros de ajuste, γ_∞ y χ_∞ son la tensión interfacial de una superficie plana entre una fase acuosa y otra orgánica y el parámetro de interacción de Flory - Huggins, respectivamente.

La dependencia de γ con el tamaño de la partícula coloidal fue introducida por Gibbs [85] y después desarrollada teóricamente en base a principios termodinámicos por Tolman [86]. La idea es que muy cerca de la interfase de una gota de líquido, la densidad varía de la superficie hacia el interior de la esfera, en el caso donde hay moléculas de tensoactivo presentes en la interfase se espera que las colas hidrófobas también afecten la densidad en

esa región. A cierta distancia radial de la superficie la densidad se vuelve igual a la de la masa de la gota. Entonces, λ_1 está relacionada con el espesor de la capa interfacial donde la densidad varía.

De acuerdo con Tauer y col., una partícula de látex representa por sí misma con respecto a χ una estructura no homogénea debido a la diferencia de composiciones entre el interior de la partícula y la interfase de esta. Entonces un valor de χ independiente del tamaño de la partícula es una aproximación burda, especialmente para partículas menores de 50 nm en diámetro, ya que al disminuir *r* las propiedades de la partícula están gobernadas más y más por las propiedades de la interfase. Por lo que λ_2 representa la influencia del espesor de la capa interfacial con diferente composición química.

Para el sistema poliestireno – tolueno una relación cuantitativa entre χ_∞ y ϕ_P es propuesta por Tauer y col.:

$$\chi_\infty = 0.431 - 0.311\phi_p - 0.036\phi_p^{\ 2}$$

Ecuación 6.6

Mediante las Ecuación 6.2 Ecuación 6.6, Tauer y col. fueron capaces de ajustar razonablemente casi todos sus datos experimentales de hinchamiento usando solamente un juego de parámetros. Por otro lado no pudieron ajustar los datos experimentales de MKA [28]obtenidos en presencia de tensoactivo. Como ellos lo exponen, es evidente que el tensoactivo tiene influencia en los resultados de experimentos de hinchamiento. Por lo tanto en este trabajo se propone tomar en cuenta el efecto del tensoactivo en el hinchamiento de partículas poliméricas contenidas en un látex. Para esto se realizaron dos tipos de cálculos. El primer cálculo se enfocó en obtener una ecuación empírica que relacione λ_2 con σ utilizando los datos experimentales de Tauer y col. obtenidos en ausencia de tensoactivo. Esta dependencia entre λ_2 y σ fue observada por Tauer y col. lo que implica es que la naturaleza química del los grupos estabilizantes tiene gran influencia en el espesor de la capa interfacial y por lo tanto, en el valor de λ_2. En el segundo cálculo, esta ecuación

empírica junto con las Ecuación 6.2 Ecuación 6.6 y otras ecuaciones presentadas más adelante se utilizaron para predecir los datos experimentales de MKA obtenidos en presencia de tensoactivo.

Para el primer tipo de cálculos, el valor de γ_∞ a utilizar en la Ecuación 6.4 (con el cual a su vez se obtiene el valor de γ utilizado en la Ecuación 6.2), es calculado mediante el promedio entre la tensión interfacial entre el solvente y el agua ($\gamma_{\infty,M}$) y la tensión interfacial entre el polímero y el agua ($\gamma_{\infty,p}$) de la siguiente manera,

$$\gamma_\infty = \frac{\phi_M}{\phi_M + \phi_p}\gamma_{\infty,M} + \frac{\phi_p}{\phi_M + \phi_p}\gamma_{\infty,p}$$

Ecuación 6.7

$\gamma_{\infty,M}$ y $\gamma_{\infty,p}$ se estiman mediante la ecuación de Szyszkowski.

$$\gamma_{\infty,M} = \gamma_{0,M} - \mathrm{B}\ln\left(\frac{S_{free}}{A} - 1\right)$$

Ecuación 6.8

$$\gamma_{\infty,p} = \gamma_{0,p} - \mathrm{B}\ln\left(\frac{S_{free}}{A} - 1\right)$$

Ecuación 6.9

Donde $\gamma_{0,M}$ y $\gamma_{0,p}$ son la tensión interfacial de una interfase plana entre el agua pura y el estireno y entre agua y poliestireno respectivamente; *B* está relacionada con la concentración de tensoactivo en la superficie en condiciones de saturación y *A* es la intensidad de adsorción [87]. Como simple aproximación, se considera que los parámetros A y B son los mismos para la interfaces solvente - agua y polímero – agua. S_{free} es la

concentración de tensoactivo libre en la fase acuosa, la cual es estimada con la Ecuación 6.10 (Apéndice C).

$$S_{free} = \frac{\theta\alpha}{\left(\frac{\alpha + CMC}{CMC} - \theta\right)}$$

Ecuación 6.10

Para cada dato experimental de Tauer y col. se obtuvo el valor de θ correspondiente mediante la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{\sigma a_s}{A_p e}$$

Ecuación 6.11

Donde a_s es el área específica del tensoactivo, A_p es el área de la partícula, y e es la carga del electrón. Para $\sigma < 19.0$ μC/cm^2 que es la menor densidad de carga reportada por Tauer y col., se encontró la siguiente ecuación semi – empírica que ajusta los datos experimentales de Tauer y col.

$$\lambda_2 = 0.053\left|\sigma^2\right| - 2.565\left|\sigma\right| + 29.816$$

Ecuación 6.12

Por otra parte cuando $\sigma \geq 19.0$ μC/cm^2 se asume que λ_2 vale cero. El ajuste de λ_2 se realizó con las Ecuación 6.2 Ecuación 6.11. La suposición aquí es que γ es la misma para un látex sulfonado de los preparados por Tauer y col. que un látex hipotético estabilizado con SDS con una cobertura dada (θ_{sds}), asumiendo que los dos tipos de partículas posen el mismo valor de σ. En otras palabras, el valor de θ_{SDS} necesario para obtener el mismo valor de σ

que los látex de Tauer y col., se calculó con la Ecuación 6.11 y los datos correspondientes se muestran en la Tabla 6.1. Para cada valor de θ, la Ecuación 6.2 se resolvió numéricamente para ϕ_M como una función de r y en cada paso de iteración γ_∞ se actualizó de acuerdo a las Ecuación 6.7 - Ecuación 6.9. Las cuatro curvas que se muestran en la Figura 6.1 corresponden a los valores de γ_∞ para un determinado valor de σ y por lo tanto θ_{SDS} están reportados en la Tabla 6.1. Los valores de γ_∞ para la curva superior pueden estar sobre-estimados porque se asumió que $\theta = 0$ porque son látices estabilizados con grupos hidroxilo[83], se sabe, que estos grupos polares pueden reducir γ_∞. El error involucrado en esta consideración es absorbido por el ajuste de λ_2 para $\theta = 0$; sin embargo, como se muestra en la Figura 6.2, dicho error no parece afectar significativamente la tendencia de la curva λ_2 vs. σ. También puede observase que entre mayor sea el valor σ menor es el valor de λ_2 tendiendo a cero cuando σ>19 μC/cm^2. Esta tendencia fue observada y discutida por Tauer y col[83].

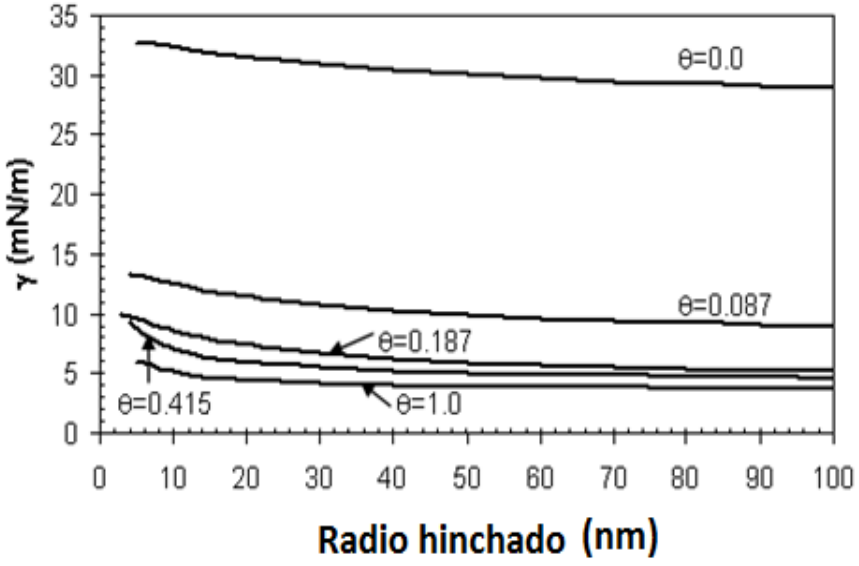


Figura 6.1. Valores de la tensión interfacial (γ) usados en los cálculos mostrados en la Figura 7.3 para las coberturas (θ) indicados en la Tabla 7.1.

La justificación de hacer que γ dependa de σ, es que las cargas en la superficie del látex no solamente afectan a χ sino que también se espera que modifiquen la tensión interfacial. La suposición de que a valores altos de σ significa una menor γ_∞ y viceversa ha sido señalada

por Tauer y col.[83]; sin embargo, ellos no implementan esta idea en sus cálculos de hinchamiento.

Otro factor que puede tener influencia en λ_1 y λ_2 es el efecto de la adsorción del contra-ión, de cualquier manera, debido a que en este trabajo se están utilizando valores experimentales de σ, este y otros efectos más ya están intrínsecamente considerados.

Tabla 6.1. Densidades de carga (σ) experimentales de algunos látices reportados por Tauer y col. [83] y su correspondiente valor de cobertura (θ_{SDS}) de acuerdo con la Ecuación 6.11.

σ ($\mu C/cm^2$)	θ_{SDS}
-19.0	0.415
-8.6	0.187
-4.0	0.087
(látex hidroxilado)	0.0[1]

[1]El valor de σ para los látices hidroxilados se considera igual a cero.

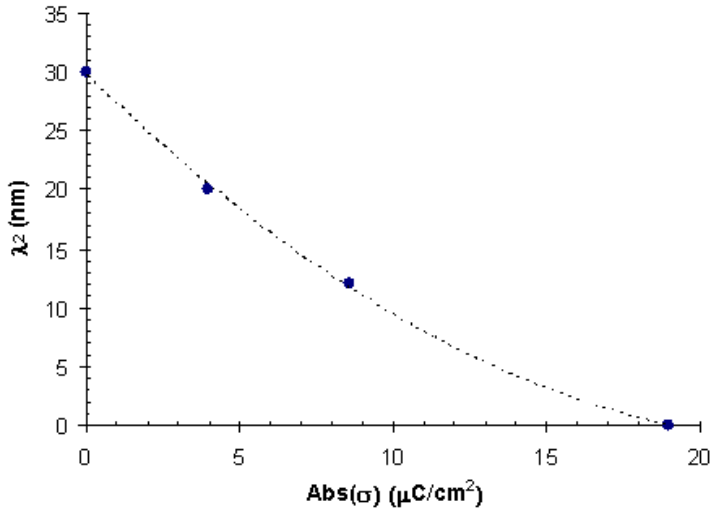


Figura 6.2. Dependencia del parámetro λ_2 con el valor absoluto de la densidad de carga (σ) de acuerdo a la Ecuación 6.12.

En la Figura 6.3 se muestran las curvas de ajuste de ϕ_M en función de r obtenidos mediante el procedimiento descrito anteriormente y los parámetros utilizados se reportan en la Tabla

6.2. En dicha Figura se observa que las curvas ajustan razonablemente a los datos experimentales de Tauer y col. excepto a los datos de σ = -19.0 $\mu C/cm^2$ para los cuales hay una diferencia mayor entre menor sea el tamaño de partícula. Resultados similares fueron obtenidos y discutidos por Tauer y col. [83].

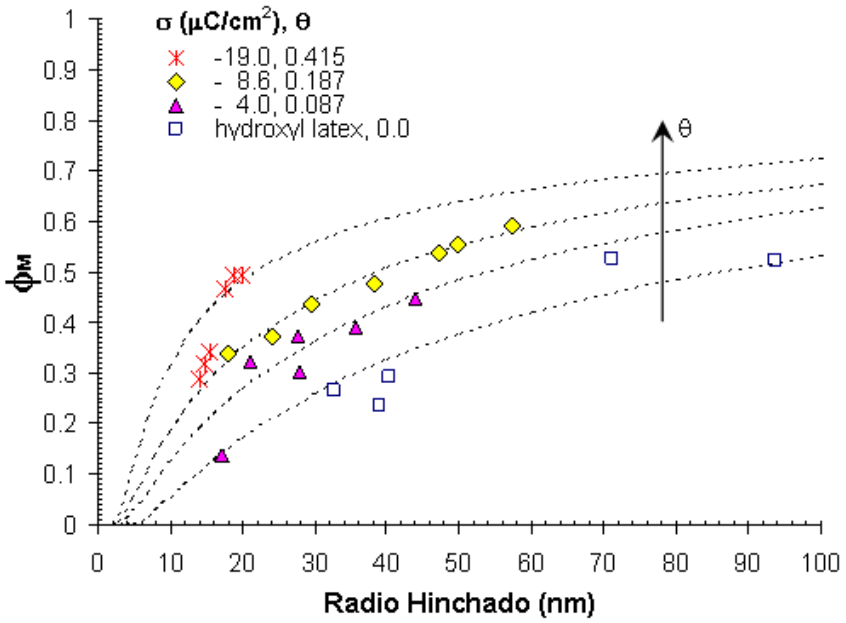


Figura 6.3. Fracción volumen de monómero de acuerdo a la Ecuación 6.2, la cual no considera la parte hidrófoba del tensoactivo en ϕ_M. Los símbolos corresponden a los datos experimentales de Tauer y col.[83] En la leyenda, a la derecha de cada símbolo se muestran los valores de σ y su correspondiente valor de θ. La flecha indica la dirección en la cual θ se incrementa.

Para el segundo tipo de cálculos, se considera la parte hidrófoba del tensoactivo como tercer componente además del monómero y el polímero. Está consideración es una aproximación porque en realidad las moléculas de tensoactivo se encuentran ancladas a la interfase lo que reduce su movilidad (la Ecuación 6.14 considera que todos los componentes se encuentran mezclados completamente). Un tratamiento más riguroso implicaría un término diferente de entropía para la cadena de tensoactivo anclada en la interfase. Este es un reto interesante que queda fuera del objetivo de esta tesis y queda como trabajo a futuro.

La fracción volumen de tensoactivo (ϕ_s) se puede estimar a partir de la cobertura de tensoactivo (θ) en las partículas y el radio (r) de ellas mediante la siguiente ecuación (Apéndice B):

$$\phi_S = \left(\frac{3\theta M_H Y_t}{a_S N_A r d_H} \right)$$

Ecuación 6.13

Donde M_H es la masa molar de la cola hidrófoba del tensoactivo, Y_t es el número de colas hidrófobas por molécula de tensoactivo, N_A es el número de Avogadro y d_H es la densidad de la cola hidrófoba. En la Figura 6.4, se grafica ϕ_s como función de r de acuerdo a la Ecuación 6.13 para la adsorción de SDS en partículas de poliestireno. Como se puede observar, el valor de ϕ_s es más significativo a tamaños de partícula pequeños donde la contribución de las colas hidrófobas en el volumen de ésta es muy importante. Así mismo, Almgren and Swarup [88] encontraron que el valor de ϕ_s para micelas de SDS hinchadas con tolueno es de ~0.82, lo que implica que las partículas pequeñas están formadas principalmente por tensoactivo por lo que no puede ser ignorado en los cálculos de hinchamiento. También, es de conocimiento general, que la presencia de hidrocarburos lineales de bajo peso molecular (Ej. dodecano) promueve el super-hinchamiento de partículas poliméricas [89] por lo que se espera que las colas hidrófobas del tensoactivo adsorbidas en la superficie de las partículas modifique su capacidad de hinchamiento, siendo mayor dicho efecto para partículas pequeñas (< 50 nm) que para partículas grandes.

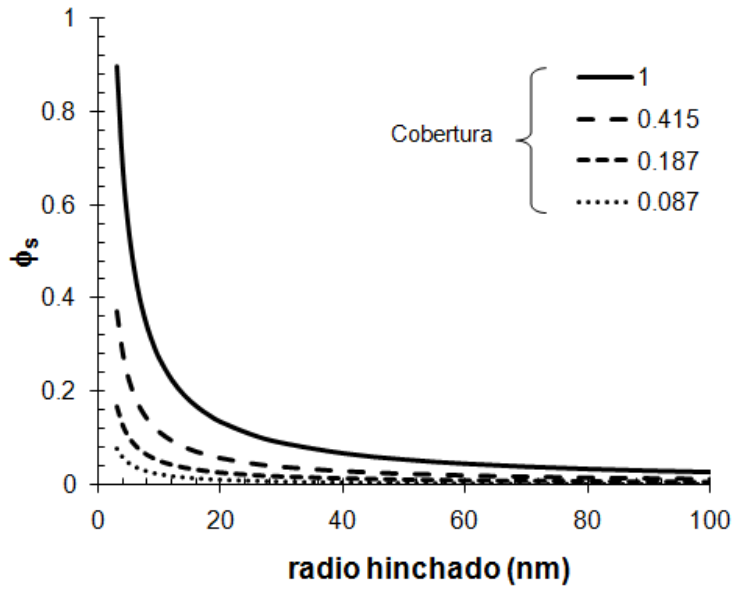


Figura 6.4. Variación de la fracción volumen de tensoactivo (ϕ_s) con el tamaño de partícula, calculado con la Ecuación 6.13 7.13 variando la cobertura de SDS.

La forma general de la Ecuación 6.2 para la energía libre de mezclado de un componente *i* en la fase *q* está dada por [90] (incluyendo el término de la presión de hinchamiento introducido por Tauer y col.[83,84]):

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_i^q = \ln \phi_{i,q} + \sum_{j=1,\, j\neq i}^{n} \left(1 - m_{ij}\right)\phi_{j,q} + \sum_{j=i,\, j\neq i}^{n} \chi_{ij}\phi_{i,q}{}^2 + \sum_{j=i,\, j\neq i}^{n-1} \sum_{k=j+1, k\neq i}^{n} \phi_{j,q}\phi_{k,q}\left(\chi_{ij} + \chi_{ik} - \chi_{jk} m_{ij}\right) + \left(\frac{2\gamma}{r} + P\right)\frac{\overline{V}_i}{RT}$$

Ecuación 6.14

En este cálculo, se considera que la partícula está formada por polímero, monómero y tensoactivo como tercer componente, por lo que el balance de materia para la partícula polimérica, en términos de la fracción volumen (ϕ) de cada componente es:

$$1 = \phi_P + \phi_M + \phi_S$$

Ecuación 6.15

Los subíndices *P*, *M*, y *S* denotan polímero, monómero y tensoactivo, respectivamente. Combinando las Ecuación 6.14 y Ecuación 6.15 la energía libre de mezclado del monómero en la partícula de polímero en presencia de tensoactivo puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_M^{Partículas} = \ln\phi_M + (1 - m_{MS})\phi_S + (1 - m_{MP})(1 - \phi_M - \phi_S) + \chi_{MS}\phi_S{}^2 + \chi_{MP}(1 - \phi_M - \phi_S)^2$$
$$+ \phi_S(1 - \phi_M - \phi_S)(\chi_{MS} + \chi_{MP} - \chi_{SP}m_{MS}) + \left(\frac{2\gamma}{r} + P\right)\frac{\overline{V}_M}{RT} = 0$$

Ecuación 6.16

En la Figura 6.5 se muestra la variación de ϕ_M en función de *r*. Los datos de las curvvas se obtuvieron al resolver la Ecuación 6.16 en función de *r* para partículas completamente cubiertas de tensoactivo (θ =1.0) y para partículas parcialmente cubiertas (θ = 0.415, fue el valor de θ que ajusto mejor a los datos experimentales de Morton y col.) y se comparan estos resultados contra los datos experimentales de Morton y col.[28], los cuales son de partículas de poliestireno estabilizadas con laurato de potasio en condiciones de saturación (θ=1; círculos negros) y en condiciones de instauración (θ<1.0; círculos abiertos). Tanto para obtener los ajustes de los datos de las Figura 6.3 y Figura 6.5 se utilizó la misma combinación de parámetros (ver Tabla 6.2). Como se puede observar, los datos experimentales de Morton y col. para partículas completamente cubiertas se ajustan razonablemente bien con la Ecuación 6.16 a pesar de que se utilizaron las propiedades del SDS y no las del laurato de potasio. Así mismo, se puede observar que para el dato experimental (Morton y col.) de cobertura desconocida éste se encuentra ligeramente por debajo de la curva calculada considerando el volumen que ocupan las colas hidrófobas de las moléculas de tensoactivo. Estos resultados soportan la idea de que la presencia de tensoactivo promueve el hinchamiento de las partículas poliméricas dispersas en un látex y

que cuando la cobertura es baja, la densidad de carga tiene mucha influencia en el hinchamiento por su efecto en χ (Ecuación 6.5 y Ecuación 6.12).

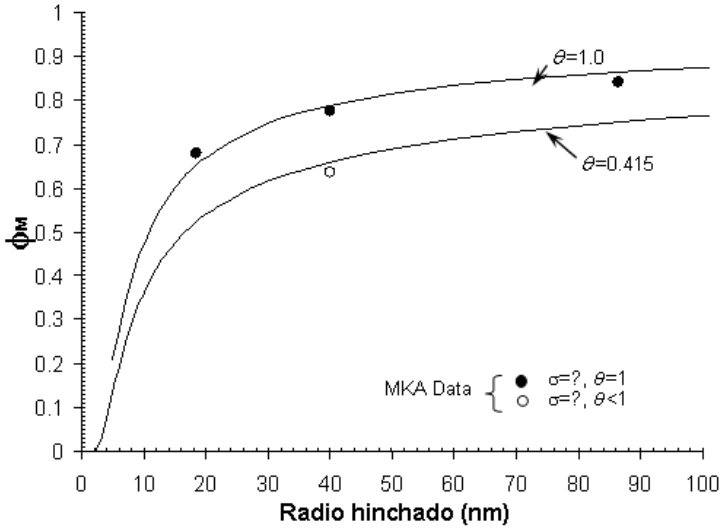


Figura 6.5. Fracción volumen de monómero de acuerdo a la Ecuación 6.16 7.16 que considera la contribución de las colas hidrófobas de tensoactivo en ϕ_M. Los círculos negros corresponden a los datos experiméntales de MKA en condiciones de saturación, esto es la interfase está totalmente cubierta de tensoactivo (θ=1), y el circulo sin rellenar corresponde a condiciones de instauración (θ<1). Los valores de σ para los datos de MKA se desconocen.

Estos resultados confirman que el tensoactivo no solamente afecta a γ y la estabilidad coloidal del sistema sino que también tiene influencia en el hinchamiento debido a las interacciones entre la cola del tensoactivo con el monómero y el polímero que están en partículas.

A partir de estos resultados se puede concluir que, a pesar de las aproximaciones hechas en el modelo matemático, es posible predecir el hinchamiento de partículas de poliestireno cubiertas con tensoactivo con una sola combinación de parámetros (λ_1 y λ_2) ajustados a partir de datos experimentales de partículas sin tensoactivo. También, se puede concluir que las correcciones hechas por Tauer y col. a la ecuación de MKA y así como incluir las colas de tensoactivo como tercer componente en los cálculos de hinchamiento son necesarios para hacer estimaciones más certeras de ϕ_M usando valores físicamente razonables de los

parámetros de hinchamiento. No obstante, para mejorar la capacidad predictiva del modelo se necesita más trabajo.

Tabla 6.2. Parámetros utilizados en los cálculos.

Parámetro	Valor	Unidad	Referencia
$(\chi_{MP})_\infty$	0.43	(adimensional)	Tauer y col..[83]
χ_{AS}	0.465 [a]	(adimensional)	Hansen & Ugelstad, [32]
χ_{SP}	1.045 [b]	(adimensional)	Polymer Handbook. [91]
P_0	-8.018716×10^{6}	dinas/cm^2	Tauer y col.[83]
P^*	34.45	dinas/cm	Tauer y col.[83]
Z	1×10^{-4}	(adimensional)	Tauer y col.[83]
λ_1	2×10^{-7}	cm	Tauer y col.[83]
a_s	3.5×10^{-15}	cm^2/molécula	Brodnyan & Kelly [92] Hansen & Ugelstad, [32]
α	0.004	g/cm^3	Hansen & Ugelstad, [32]
A	1.2436×10^{-5}	g/cm^3	Carro. [93]
B	9.18	mN/m, erg/cm^2	Carro, [93]
$\gamma_{0,m}$	25.7	mN/m, erg/cm^2	Perry. [94]
$\gamma_{0,p}$	32.7	mN/m, erg/cm^2	Vijayendran[95]
CMC	1.35	g/l	Carro. [93]
d_H	0.751	g/cm^3	Perry. [94]

[a]Valor para el poly-n-dodecano con tolueno.

[b]Valor para el poly-estireno con n- dodedcano.

Una ventaja del método propuesto para estimar ϕ_M, es que λ_2 depende de σ, el cual es un parámetro fundamental que se puede estimar una vez conocidos los parámetros de adsorción de un tensoactivo dado. Este aspecto le da cierto carácter general al método propuesto, pero, para hacer mejoras en esa dirección, se necesita más trabajo teórico para obtener ecuaciones fundamentales que relacionen a λ_2 con σ .

El hecho de que θ a través de σ y ϕ_S tiene influencia en ϕ_M implica que la cinética de la polimerización en emulsión también se ve influenciada por la evolución de θ ya que la

cinética depende de ϕ_M. El efecto de θ en la cinética es otro reto interesante a abordar en el futuro.

CAPÍTULO 7.

EFECTO DEL TENSOACTIVO Y SU CONCENTRACIÓN EN LA CINÉTICA Y AMPLITUD DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.

7. Efecto del tensoactivo y su concentración en la cinética y amplitud de la distribución de tamaño de partícula.

7.1. Efecto del tipo y concentración inicial de tensoactivo en aspectos cinéticos de la polimerización en emulsión.

Se realizaron polimerizaciones en emulsión tanto en ausencia y presencia de dos tensoactivos iónicos, el SDS y el MA80. Las concentraciones de tensoactivo que se utilizaron fueron la CMC, 0.75×CMC y 0.5×CMC de cada uno. Dichas concentraciones fueron escogidas por qué a bajas concentraciones de tensoactivo, hay una mayor coagulación limitada de partículas lo cual, en principio, se supone que favorece DTPs estrechas. Las reacciones se llevaron a cabo a bajo contenido de polímero 5%; esto para evitar la presencia de otros efectos que ya se mencionaron anteriormente como coagulación limitada excesiva y el ensanchamiento estocástico.

En la Figura 7.1 se muestra la evolución de la conversión fraccional con respecto al tiempo para reacciones realizadas en la CMC y 0.5×CMC, como ejemplo del comportamiento obtenido. Las barras de error representan la desviación estándar del promedio de las diferentes reacciones llevadas a cabo para cada condición estudiada (al menos dos veces). Al comparar las reacciones en presencia de tensoactivo se observa que, como se esperaba, las polimerizaciones donde S_0 = CMC fueron más rápidas que las realizadas a S_0 = 0.5×CMC. Esto se debe a que en el primer caso al estar la concentración de tensoactivo en su CMC, la nucleación se lleva a cabo mediante el mecanismo micelar, mientras que cuando S_0 = 0.5×CMC su mecanismo es mediante nucleación homogénea – coagulativa. Cuando hay micelas presentes, éstas además de actuar como sitios de nucleación aportan tensoactivo para estabilizar a las partículas (sección 1.3).

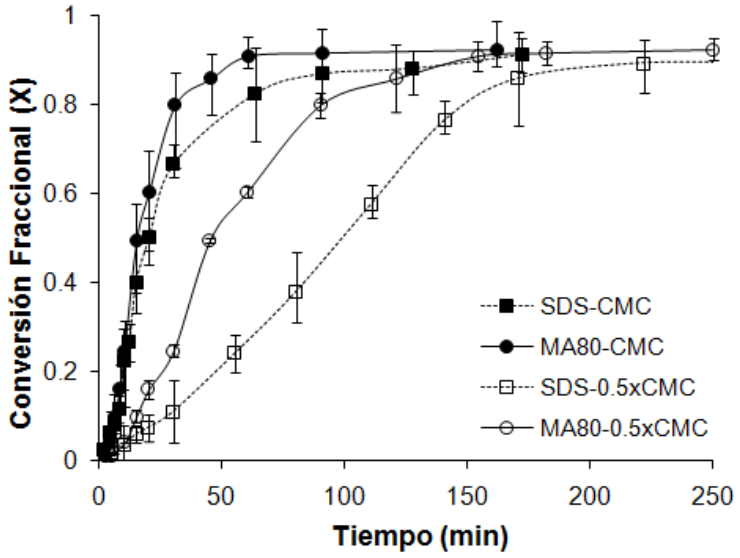


Figura 7.1. Evolución de la conversión fraccional de monómero para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando SDS y MA80 como tensoactivos a dos concentraciones: A) CMC, B) 0.5xCMC. Se utilizó 2.5 g/l de KPS como iniciador y 200 rpm. Las barras de error representan la desviación del promedio de diferentes corridas.

Así mismo, al comparar los dos tensoactivos se observa que para las reacciones realizadas por debajo de la CMC aquella realizada con MA80 es más rápida que las que contenían SDS, mientras que en las polimerizaciones hechas con S_0 = CMC, las curvas se traslapan a bajas y moderadas conversiones. Otro dato curioso es que el valor de *N* obtenido para las polimerizaciones realizadas por debajo de la CMC es el mismo para ambos tensoactivos, es decir se esperaría que N fuera mayor para la reacción realizada con MA80 ya que su (*Rp*) es mayor que para las reacciones realizadas con SDS. Por otro lado, para las reacciones hechas en la CMC el valor de *N* es mayor para el SDS que para el MA80 (ver Figura 7.2). De acuerdo con esto se esperaría que bajo estas condiciones la *Rp* fuera mayor con el SDS que con el MA80. En resumen, se tienen los siguientes comportamientos:

Comportamiento A: En la CMC las Rp's son iguales a pesar de que *N* es mayor con SDS.

Comportamiento B: Por debajo de la CMC, la *Rp* para el MA80 es mayor que la *Rp* para el SDS, a pesar de que *N* es muy similar.

A continuación se discuten algunas razones de estos comportamientos y en la siguiente sección se discuten sus implicaciones en la DTP.

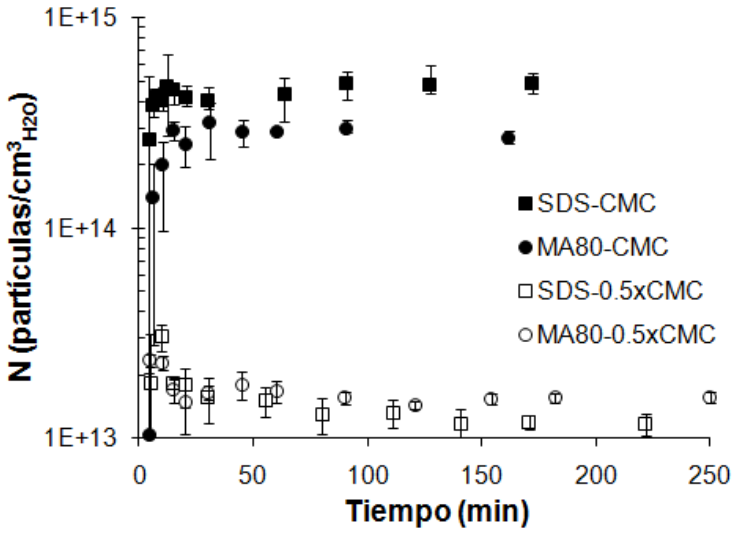


Figura 7.2. Evolución del número de partículas obtenido por DLS para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando SDS y MA80 como surfactantes. Las concentraciones de tensoactivo utilizadas fueron: A) CMC, B) 0.5xCMC. Se emplearon 2.5 g/l de KPS como iniciador. Las barras de error representan la desviación del promedio de diferentes corridas.

Los factores que afectan el valor de *Rp* son, la fracción volumen de monómero en las partículas (ϕ_M), el número de radicales promedio por partícula ($\tilde{n}$) y el número de partículas (N), expresado de otra forma $Rp \ \alpha \ \phi_M \tilde{n} N$. A continuación se discuten los comportamientos A y B en términos de estos parámetros.

Una posible causa del comportamiento "A" es que existan problemas de transferencia de monómero de las gotas a las partículas en las reacciones realizadas con SDS, lo cual llevaría al decremento del valor de ϕ_M. Por lo anterior y para verificar si existen o no problemas de transferencia de monómero de las gotas a las partículas de polímero-monómero se realizaron experimentos donde se varió la velocidad de agitación de 100 a 400 rpm. En la Figura 7.3 se muestran dichos experimentos tanto para el MA80 como para SDS. Se observa que para las reacciones con MA80 las evoluciones de la conversión fraccional (X) son prácticamente iguales para ambas velocidades de agitación lo que implica que no existen problemas de transferencia de monómero en este caso. En contraste, para el SDS (Figura 7.3b) se observó un cambio en la evolución del valor de X. Las

reacciones realizadas tanto a 300 como a 400 rpm fueron más lentas que las realizadas a 200 rpm, esto ocasionado por una disminución en *N* al aumentar la velocidad de agitación (ver Figura 7.4).

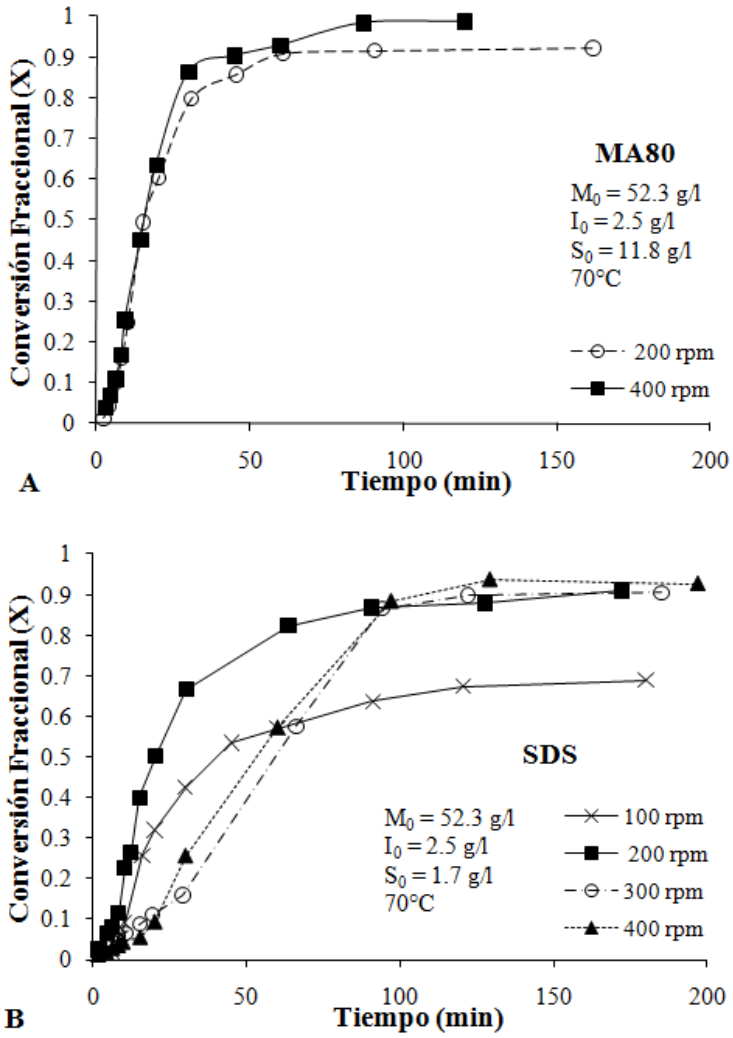


Figura 7.3. Evolución de la conversión fraccional de monómero para polimerizaciones en emulsión de estireno realizadas con S_0 = CMC A) MA80 y B) SDS a 70°C y diferentes velocidades de agitación.

Una posible causa de la disminución de la *Rp* para las polimerizaciones realizadas con SDS a 300 y 400 rpm, es que al aumentar la velocidad de agitación cambia la dispersión de las gotas, es decir, se producen gotas más pequeñas que necesitan una mayor cantidad de tensoactivo para estabilizarse, lo que disminuye la cantidad de tensoactivo libre para formar

micelas, y se ve reflejado en un menor *N*. Además de lo anterior, en las polimerizaciones a 300 y 400 rpm con SDS tanto el aspa como el reactor quedaron muy sucios, lo que indica que se presentó coagulación en exceso por la deficiencia de tensoactivo. Para confirmar que las gotas de monómero son más pequeñas al aumentar la velocidad agitación se determinó el tamaño de gota para las diferentes velocidades de agitación. En la Figura 7.5 se muestran las distribuciones de gota obtenida (sección 3.2.2) y una fotografía representativa para cada velocidad de agitación. Los diámetros promedios obtenidos para 200, 300 y 400 rpm fueron 3.03, 2.21 y 1.39 μm, respectivamente. Nomura y col.[96] observaron este mismo efecto al aumentar la velocidad de agitación. La disminución de la *Rp* observada para la reacción realizada a 100 rpm comparada con la de 200 rpm, se debe a que existen problemas de transferencia de masa ya que se obtuvo el mismo valor de *N* para ambas reacciones (ver Figura 7.4). Mediante estos resultados se puede concluir que al trabajar a 200 rpm con ambos tensoactivos no se presentan problemas de transferencia de monómero de las gotas a las partículas en crecimiento.

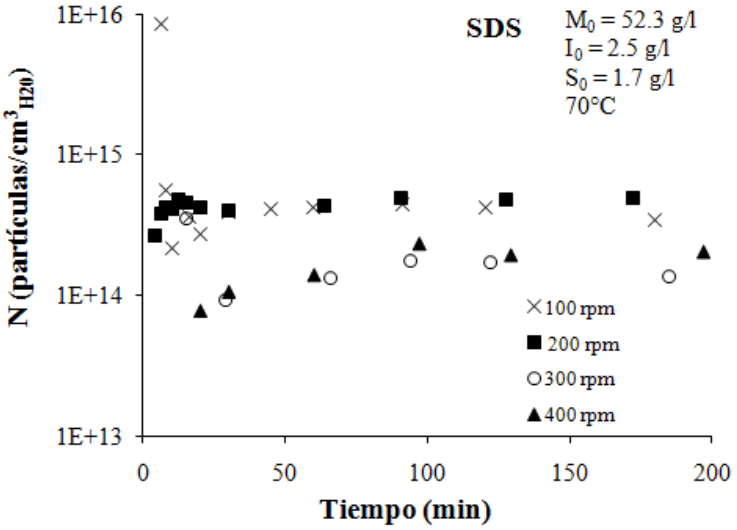


Figura 7.4. Evolución del número de partículas mediante DLS para polimerizaciones en emulsión de estireno realizadas con SDS a 70°C y diferentes velocidades de agitación.

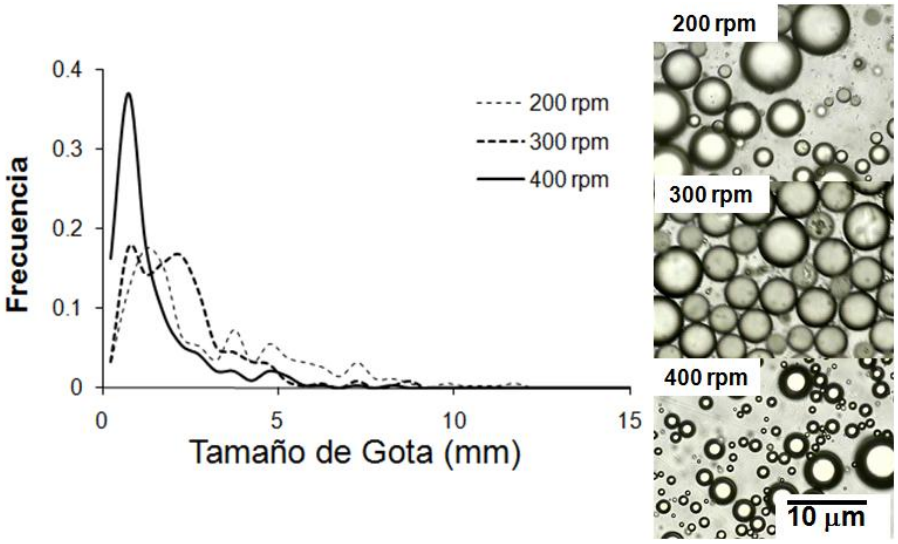


Figura 7.5. Distribución de tamaño de gota para las diferentes velocidades de agitación estudiadas para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando SDS como tensoactivo en la CMC, así como las fotografías obtenidas por microscopia óptica a 200 aumentos.

Recordando que $Rp \ \alpha \ N\tilde{n}\phi_M$ otra causa posible del comportamiento A, es que existan diferentes valores de ϕ_M para ambos tensoactivos. Esto aplicaría también para el comportamiento B. Tauer y col. [83,84] han publicado experimentos de hinchamiento que soportan la idea de que el tensoactivo interviene en el hinchamiento de las partículas además de sus efectos en la tensión interfacial. A continuación se presentan tanto resultados teóricos como experimentales que apoyan esta hipótesis.

En la Figura 7.6 se muestra la fracción volumen de monómero en función del radio. Dichas curvas se obtuvieron utilizando el modelo matemático descrito en el capítulo 7, utilizando los parámetros que se muestran en la Tabla 6.2 para el SDS y en la Tabla 7.1 para el MA80, se consideró que las partículas se encontraban saturadas de tensoactivo ($\theta = 1$). El modelo predice que las partículas estabilizadas con MA80 tienen una mayor capacidad de hinchamiento comparado con las partículas con SDS.

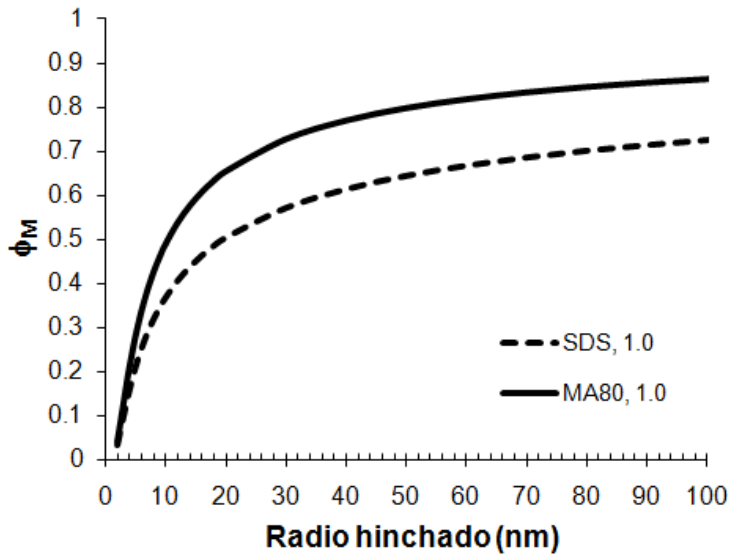


Figura 7.6. Fracción volumen de monómero en función del radio de partícula según lo predice el modelo. (Ecuación 6.16, la cual considera al tensoactivo como tercer componente).

Tabla 7.1. Parámetros utilizados en los cálculos para el MA80.

Parámetro	Valor	Unidad	Referencia
$(\chi_{MP})_\infty$	0.43	(adimensional)	Tauer y col.[83]
χ_{MS}	0.465 [a]	(adimensional)	Hansen & Ugelstad, [32]
χ_{SP}	1.01 [b]	(adimensional)	Polymer Handbook. [91]
P_0	-8.018716×10^{6}	dinas/cm^2	Tauer y col.[83]
P^*	34.45	dinas/cm	Tauer y col.[83]
Z	1×10^{-4}	(adimensional)	Tauer y col.[83]
λ_1	2×10^{-7}	cm	Tauer y col.[83]
a_s	6×10^{-15}	cm^2/molécula	Este trabajo
α	1.88	g/cm^3	Este trabajo
A	1.36×10^{-3}	g/cm^3	Este trabajo
B	10.06	mN/m, erg/cm^2	Este trabajo
$\gamma_{0,m}$	25.7	mN/m, erg/cm^2	Perry. [94]
$\gamma_{0,p}$	32.7	mN/m, erg/cm^2	Vijayendran[95]
CMC	11.6	g/l	Este trabajo
d_H	0.89[c]	g/cm^3	Perry. [94]

[a]Valor para el poli-n-dodecano con tolueno.

[b]Valor para el poli-estireno con acetato de butilo.

[c]Valor para el acetato de hexilo

Para corroborar cualitativamente las predicciones del modelo, se midió la fracción volumen de monómero en las partículas obtenidas en las polimerizaciones (ver parte experimental). En la Figura 7.7 se muestra la evolución de ϕ_M con respecto a la conversión de monómero. Como puede observarse el valor de ϕ_M es mayor para las reacciones realizadas con MA80 que en las del SDS, lo cual es consistente con los resultados del modelo.

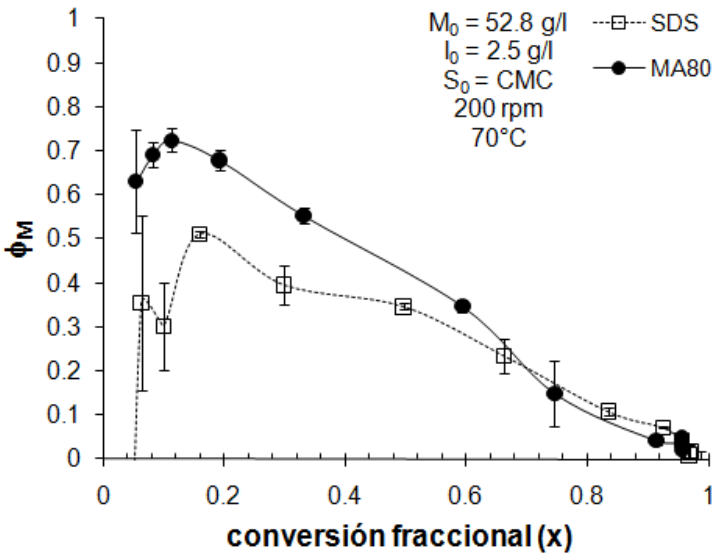


Figura 7.7. Evolución de la fracción volumen de monómero para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando SDS y MA80 como tensoactivos, S_0 = CMC, I_0 = 2.5 g/l y M_0 = 52.7 g/l , 70 °C y 200 rpm. Las barras de error representan la desviación del promedio de diferentes repeticiones de las condiciones estudiadas. S_0, I_0 y M_0 son las concentraciones iniciales de tensoactivo, iniciador y monómero, respectivamente.

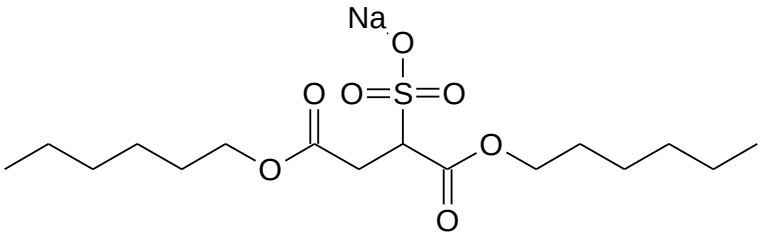
Una posible explicación del mayor hinchamiento de las partículas estabilizadas con MA80 comparadas con las de SDS, podría deberse a la estructura química de su molécula (ver Figura 7.8). La molécula de MA80 posee dos cadenas hidrófobas. Experimentos de hiper-hinchamiento realizados por Ugelstad y col. [89] demuestran que al añadir un hidrocarburo de bajo peso molecular (ej. dodecano) a un látex esté se hincha mucho más comparado con un látex que no contiene el hidrocarburo. Esto puede explicar porque las partículas que están

estabilizadas con MA80 se hinchan más, ya que al tener está molécula dos colas hidrófobas, las cuales actúan como el hidrocarburo de bajo peso molecular, mientras que las partículas estabilizadas con SDS solo poseen una cola hidrófoba.

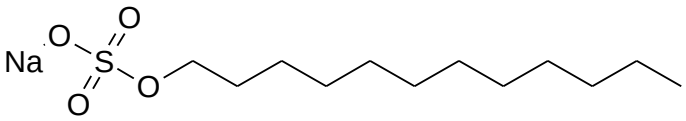
También se puede observar en la Figura 7.7 que ϕ_M alcanza un máximo a bajas conversiones y después disminuye durante el resto de la polimerización. Existen resultados tanto teóricos[20] (M_0 = 0.5 g/cm^3) como experimentales[26] en los que se obtiene que en efecto ϕ_M disminuye durante la mayor parte de la polimerización. Esta disminución de ϕ_M se atribuye, durante el intervalo II, al incremento de la tensión interfacial (sección 1.1). Durante el intervalo III ϕ_M continúa disminuyendo porque ya no existen gotas de monómero que repongan el monómero consumido en los sitios de polimerización. Sin embargo, en las evoluciones experimentales de ϕ_M en polimerizaciones en emulsión de estireno a 50ºC usando SDS como tensoactivo, reportadas por Harada y col.[25], se observa que este parámetro permanece aproximadamente constante durante el intervalo II. No está claro porque en algunos casos ϕ_M es constante y porque en otros disminuye durante el intervalo II. Este es un comportamiento que sería interesante estudiar a futuro. Independientemente de la inconsistencia de los resultados con lo reportado por Nomura y col., un aspecto importante de la disminución de ϕ_M en la Figura 7.7 es que las curvas del MA80 y del SDS presentan el mismo comportamiento cualitativo.

Los resultados anteriores tanto teóricos como experimentales[97] muestran que las partículas estabilizadas con MA80 tienen una mayor fracción volumen de monómero (ϕ_M) durante la polimerización en emulsión que partículas estabilizadas con SDS, este comportamiento se le atribuye a la forma de las moléculas de cada uno de los tensoactivos, ya que el MA80 posee dos colas hidrófobas las cuales le ayudan a solubilizar mayor cantidad de monómero en las partículas de polímero, comparado con las del SDS que solo posee una cola hidrófoba. Esta mayor capacidad de hinchamiento que provoca el MA80 trae como consecuencia que en las polimerizaciones en la CMC compense el menor valor de N comparado con polimerizaciones realizadas con SDS y que por eso con ambos tensoactivos se tengan velocidades de polimerización iguales. Por la misma razón cuando S_0 = 0.5xCMC

las reacciones con MA80 son más rápidas que las del SDS a pesar de que para ambas se tiene el mismo valor de *N*.



Dihexil sulfosuccinato de sodio



Dodecil sulfato de sodio

Figura 7.8. Estructura de las moléculas de MA80 (dihexilsulfosuccinato de sodio) y SDS (dodecil sulfato de sodio).

7.2. Efecto del tipo y concentración inicial de tensoactivo en la distribución de tamaño de partícula.

Las DTPs presentadas de aquí en adelante se obtuvieron mediante microscopia electrónica. En la Figura 7.9 y en la Tabla 7.2 se comparan las DTPs finales obtenidas en las polimerizaciones efectuadas con SDS y MA80 con valores de S_0=CMC, 0.75×CMC y 0.5×CMC, así como los diámetros promedio y el número de partícula. Las distribuciones están normalizadas respecto al diámetro promedio para una mejor comparación de la amplitud de la DTP. Como se observa, las DTPs se van estrechando al disminuir S_0. Esto es porque existe coagulación limitada de partículas y hace que se homogenice la distribución. Por otro lado, si se comparan las DTPs obtenidas con ambos tensoactivos para S_0=CMC y 0.75×CMC, se puede observar que las DTPs para el MA80 son más estrechas que las del

SDS. Para S_0=0.5×CMC la amplitud de la DTP para ambos tensoactivos es muy similar. Estos resultados pueden ser explicados en términos de la mayor capacidad de hinchamiento que favorece el MA80 planteada en la sección anterior. Mayores valores de ϕ_M implican que las partículas crezcan más rápido, disminuyendo el coeficiente de desorción de radicales ($\kappa \alpha 1/r^2$) e incrementando el coeficiente de captura de radicales ($\rho \alpha$ r), lo que trae como consecuencia intervalos cortos de inactividad, lo que provoca DTPs menos amplias porque las partículas tienden a rezagarse menos en su crecimiento. En el caso del SDS, se obtienen velocidades de crecimiento más lentas, es decir, periodos de inactividad más largos, lo cual se ve reflejando en el ensanchamiento de la DTP. En la Figura 7.10 se muestra la evolución de $\tilde{n}$, la cual fue calculada a partir de la Ecuación 7.1, ya que la velocidad de polimerización se puede estimar a partir de la derivación punto a punto de los datos de la evolución conversión. Se puede observar que este parámetro se incrementa más rápido para el MA80 que para el SDS. Esto indica que las partículas estabilizadas con MA80 tienden hacia condiciones pseudo – masa más rápido comparado con las del SDS, y debido a esto tienen periodos de inactividad más cortos que con el SDS lo que resulta en una DTP estrecha comparada con la DTP obtenida con el SDS. Con éste último, las partículas tardan más en alcanzar condiciones intermedias entre sistema 0-1 y pseudo – masa (sección 1.1) y por ello se obtienen DTP más amplias.

$$Rp = K_p C_{Mp} \bar{n} N / N_A = K_p \phi_M \frac{\varphi_M}{MW_M} \bar{n} N / N_A$$

Ecuación 7.1

Para las polimerizaciones donde S_0=0.5×CMC parece ser que no hay efecto del tipo de tensoactivo en la amplitud de la DTP a pesar de que si afecta la *Rp*. La hipótesis aquí es que, debido a la baja disponibilidad de de tensoactivo, el crecimiento de las partículas es predominantemente por coagulación, lo que lleva a que se tienda más fácilmente hacia un sistema en condiciones pseudo–masa, esto es que los lapsos de inactividad de partículas son relativamente más cortos, lo que trae como consecuencia DTPs estrechas.

Tabla 7.2. Número de partículas, promedio y amplitud de la DTP obtenidos mediante STEM para polimerizaciones en emulsión de estireno en presencia de SDS y MA80. Se vario la concentración de tensoactivo, I_0 = 2.5 g/l, M_0 = 52 g/l, 70 °C y 200 rpm.

		MA80		SDS	
			Desviación estándar		Desviación estándar
S_0 = CMC	N (partículas/cm^3) x 10^{14}	3.66	1.18	6.44	1.45
	Dn (nm)	59.8	5.1	47.5	4.8
	IPD	0.46	0.02	0.80	0.14
S_0 = 0.75xCMC	N (partículas/cm^3) x 10^{14}	0.588	0.194	0.625	0.171
	Dn (nm)	115.44	12.91	106.33	9.19
	IPD	0.25	0.03	0.53	0.06
S_0 = 0.5xCMC	N (partículas/cm^3) x 10^{14}	0.179		0.142	
	Dn (nm)	172.1		176.5	
	IPD	0.17		0.22	

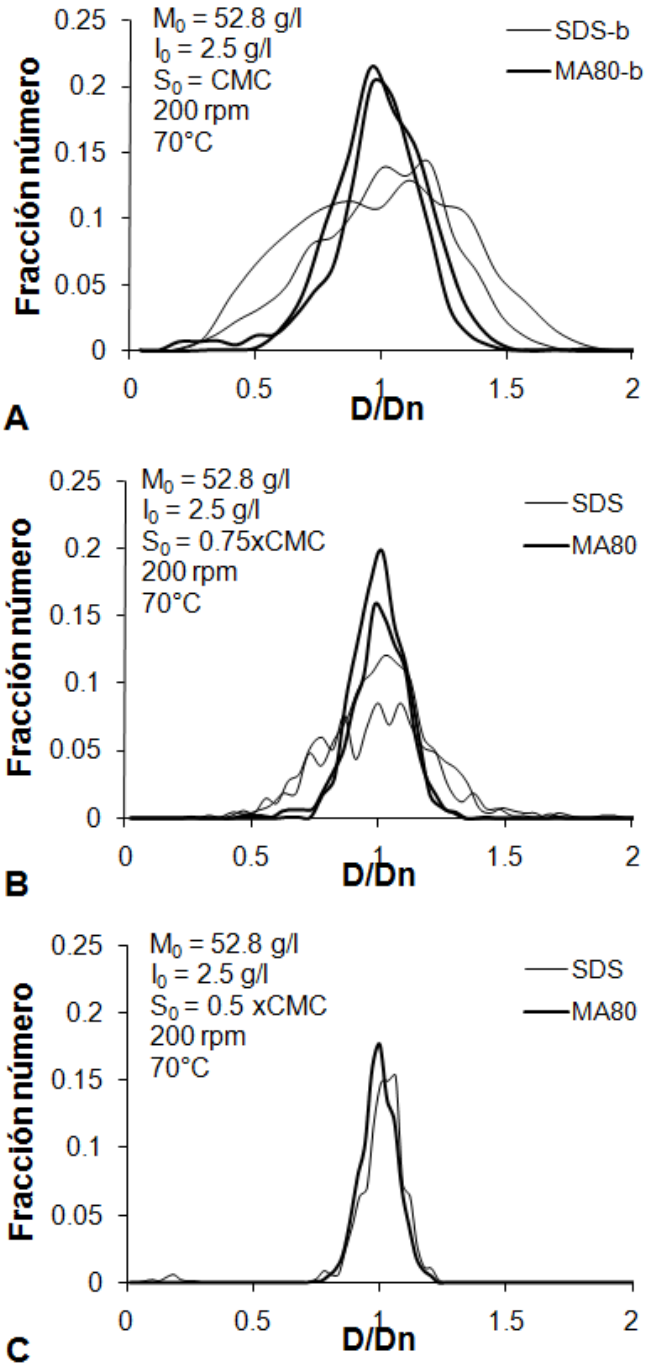


Figura 7.9. Distribuciones de tamaño de partícula final expresados como D/Dn para una mejor comparación para polimerizaciones en emulsión de estireno realizadas con SDS y MA80 a S_0 A) CMC, B) 0.75×CMC y C) 0.5×CMC.

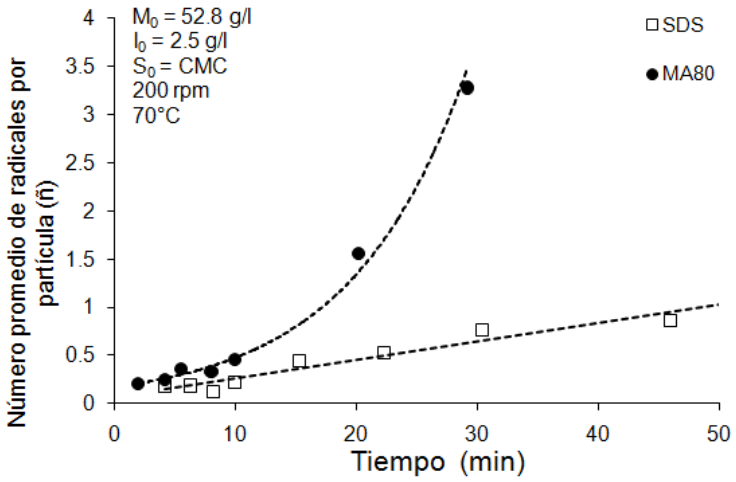


Figura 7.10. Evolución del número promedio de radicales por partícula (ñ) para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando SDS y MA80 como tensoactivos en la CMC de cada uno de ellos. Los puntos representan datos experimentales y las líneas punteadas son guías visuales de la tendencia de los datos.

Como se observo las DTP obtenidas con MA80 son más estrechas que las del SDS para los casos donde la S_0 = 0.75xCMC y CMC. Esta menor amplitud podría deberse a la mayor capacidad de hinchamiento de las partículas estabilizadas con MA80 ya que al hincharse más aumentan su tamaño y como se mostró se obtienen condiciones pseudo – masa a tiempos cortos de reacción por lo que las partículas crecen todas al mismo tiempo. Por lo tanto parece ser que el incrementar la capacidad de hinchamiento de las partículas es benéfico para obtener DTPs estrechas.

7.2.1. **Efecto de la velocidad de agitación en la distribución de tamaño de partícula.**

En cuanto al efecto de la velocidad de agitación en la DTP, en la Figura 7.11 se comparan los resultados entre el MA80 y el SDS para reacciones efectuadas en la CMC de cada uno de los tensoactivos. Para el MA80, aumentar la velocidad de agitación ocasionó que desapareciera el pico de partículas pequeñas y otro de una población de mayor tamaño al

variar la velocidad de agitación de 200 a 400 rpm, lo que sugiere que ocurrió coagulación ortocinética (coagulación inducida por esfuerzos de corte). Esto se ve reflejado en una menor amplitud de la DTP como se puede observar en la Tabla 7.3. Por otra parte, para el SDS el aumentar la velocidad de agitación de 100 a 300 rpm tuvo el efecto contrario que para el MA80 es decir, al aumentar la velocidad de agitación aumenta la amplitud de la DTP como se observa en la Tabla 7.3 aunque aparentemente este efecto no se observa en la Figura 7.11. Este mayor aumento en la amplitud de la DTP podría deberse a que al aumentar la velocidad de agitación también aumenta la posibilidad de que ocurra coagulación ortocinética y en vez de que ocurra coagulación heterogenia este ocurriendo homogénea la cual podría traer como consecuencia que la amplitud aumente.

Tabla 7.3. Número de partículas, diámetro promedio en número e índice de polidispersidad obtenido al variar la velocidad de agitación para reacciones efectuadas con las siguientes condiciones M_0 = 52 g/l, I_0 = 2.5 g/l, S_0 = CMC y 70°C.

	Velocidad de agitación (rpm)	N (partículas /cm^3_{H20}) x 10^{14}	Dn (nm)	IPD
MA80	200	3.66	59.8	0.46
	400	3.54	63.1	0.32
SDS	100	7.15	42.0	0.70
	200	6.44	42.7	0.80
	300	2.31	65.5	0.88

Como resultado de este análisis puede decirse que para el caso del MA80 es benéfico aumentar la velocidad de agitación, a diferencia del SDS. Pero para efectos de esta tesis se segura trabajando a 200 rpm ya que a está velocidad se descartan los problemas de transferencia de monómero de las gotas a las partículas cuando se utiliza SDS y para que las polimerizaciones sean comparables entre SDS y MA80.

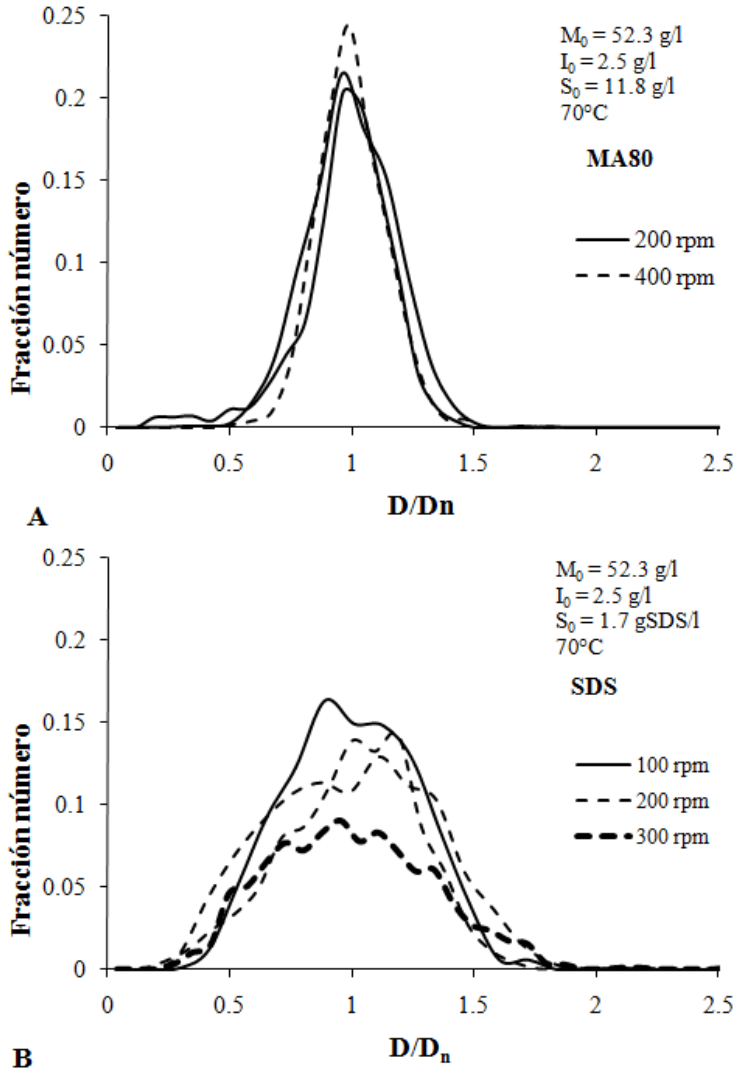


Figura 7.11. Distribución de tamaño de particula final para polimerizaciones en emulsión de estireno en la CMC de A) MA80 y B) SDS, a 70 °C 2.5 g/l de KPS y 5% de polímero, a diferentes velocidades de agitación. El eje horizontal se expresa como D/D_n para una mejor comparación.

CAPÍTULO 8.

EFECTO DE OTROS FACTORES EN LA CINÉTICA Y AMPLITUD DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.

8. Efecto de otros factores en la cinética y amplitud de la distribución de tamaño de partícula.

8.1. Efecto del iniciador en la distribución de tamaño de partícula para reacciones realizadas a 0.5×CMC con SDS y MA80.

El iniciador aparte de tener la función de generar los radicales para que se lleve a cabo la polimerización, también modifica la estabilidad coloidal del sistema porque es una sal (sección 1.4). Por esta razón es importante estudiar este factor, ya que nos interesa obtener partículas con baja polidispersidad. Las polimerizaciones se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: la temperatura de reacción fue de 70°C, la concentración de MA80 y SDS fue de 0.5×CMC y el contenido de polímero fue del 5 %. Se estudiaron dos concentraciones de iniciador 1.25 y 2.5 g/l de KPS.

En cuanto a la evolución de la conversión respecto al tiempo se obtuvo el comportamiento típico para polimerizaciones efectuadas por debajo de CMC: a mayor concentración de iniciador mayor es la conversión a un determinado tiempo, para ambos tensoactivos (ver Figura 8.1). Así mismo, como puede observarse en la Tabla 8.1, se obtuvo el comportamiento general para los valores de *N* obtenidos, es decir, *N* varía relativamente poco al cambiar I_0 e inclusive puede llegar a ser insensible [98]. No parece haber reportes en la literatura que expliquen esta baja sensibilidad de *N* con respecto a I_0. Una posible causa de la ligera diferencia de los valores de *N* encontrados para las polimerizaciones con MA80 podría ser que el iniciador no esté jugando un papel muy importante en cuanto a la estabilidad coloidal del sistema y que la cantidad de tensoactivo presente sólo puede estabilizar cierto número de partículas a pesar de que exista una mayor producción de partículas precursoras cuando I_0 es mayor. Esta discusión aplica también para el SDS.

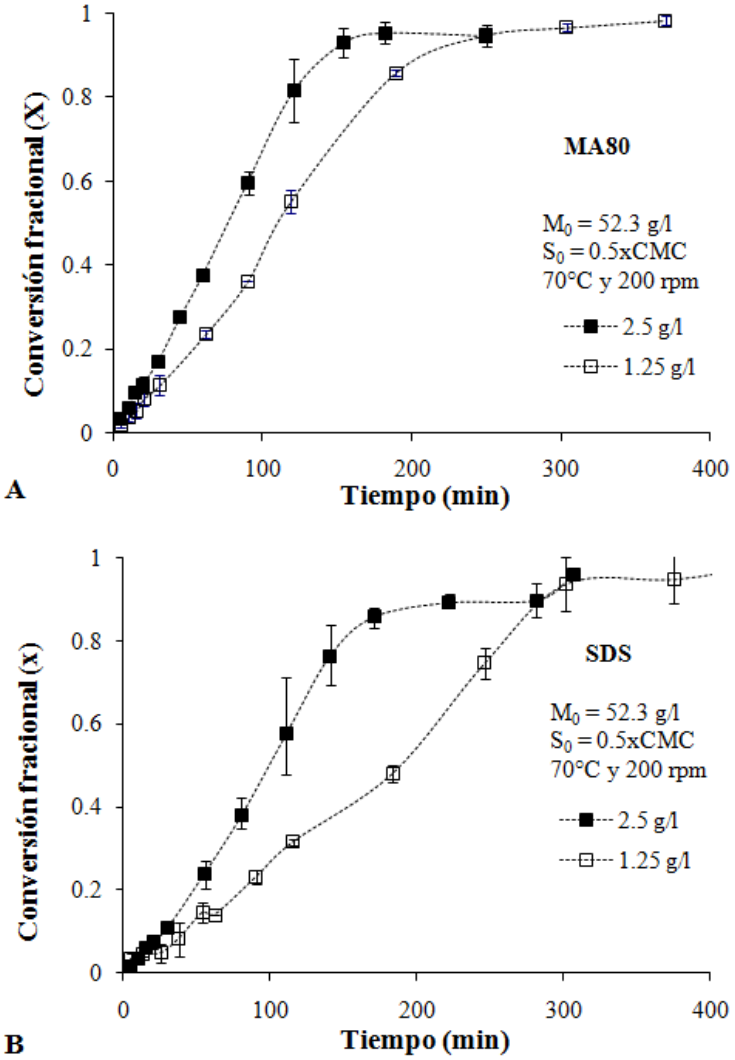


Figura 8.1. Evolución de la conversión fraccional de monómero para reacciones realizadas con S_0 = 0.5×CMC de A) MA80 y B) SDS, a 70°C y M_0 = 52 g/l variando la concentración de I_0.

En cuanto al efecto de I_0 en la DTP en general la amplitud de la DTP no se vio muy modificada al cambiar la concentración de iniciador, al menos para las concentraciones estudiadas. Por lo tanto, se decidió continuar empleando la misma I_0 (2.5 g/l), ya que disminuir el valor de este parámetro no produce una mejora apreciable en la amplitud de la DTP y además ocasiona que la polimerización sea más lenta.

Tabla 8.1. Diámetro y número de partícula así como la amplitud de la distribución de tamaño de partícula. Para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando MA80 y SDS como tensoactivo a la mitad de su CMC, variando la concentración de iniciador.

	[KPS] g/l	Dn (nm)	N (partículas /cm^3_{H20}) x 10^{13}	IPD
MA80	1.25	177.7	1.65	0.14
S_0 = 5.8g/l	2.5	172.1	1.79	0.17
SDS	1.25	195.2	1.09	0.29
S_0= 0.85 g/l	2.5	176.5	1.42	0.22

8.2. Efecto del aumento del contenido de polímero en la CMC del MA80 en la distribución de tamaño de partícula.

Considerando que algunas aplicaciones requieren de contenidos de polímeros mayores que los que se han comentado hasta ahora en este reporte, se decidió estudiar el efecto de aumentar dicho contenido en polimerizaciones efectuadas con MA80 ya que con este tensoactivo se obtienen las DTPs más estrechas. A continuación se reportan y discuten los resultados obtenidos cuando la concentración de tensoactivo es igual a su CMC que corresponde al caso en el que es de interés obtener una concentración de partículas del orden de $10^{14}/cm^3$ de agua.

En la Figura 8.2 se muestra la evolución de la conversión de monómero expresada en gramos de polímero formado para los dos contenidos de polímero estudiados. Se observa que a tiempos cortos de reacción se traslapan las curvas para ambas condiciones, y después se separan. Este es el comportamiento esperado [99] porque solamente se está cambiando el contenido de polímero y no el valor de S_0 ni I_0. Es decir en ambas corridas se tiene el mismo tiempo de nucleación y lo que cambia es la duración de los intervalos II y III ya que las partículas tienen más monómero que consumir. El traslape de curvas antes mencionado es un indicativo de la razonable reproducibilidad de la prueba, al menos durante el intervalo I y parte del II.

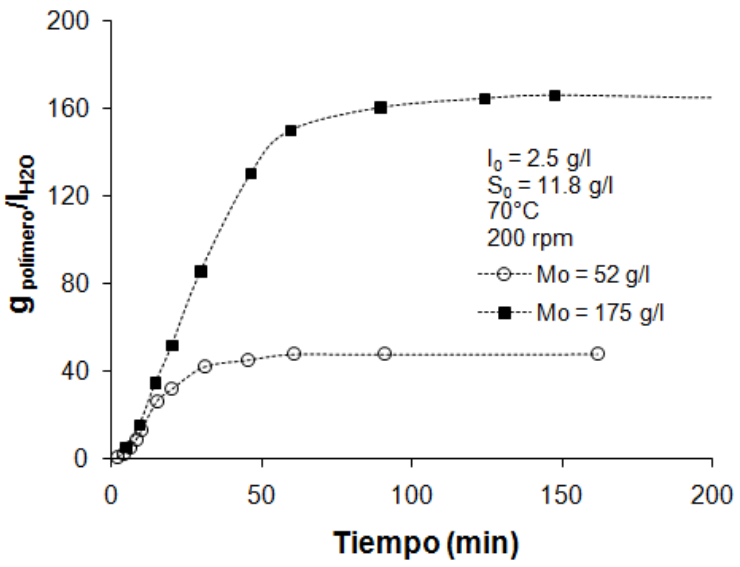


Figura 8.2. Evolución de los gramos de polímero formado para polimerizaciones en emulsión de estireno utilizando MA80 como tensoactivo. S_0 = 11.6 g/l, I_0 = 2.5 g/l y donde se varió la concentración inicial de monómero.

En la Tabla 8.2 se muestra tanto el diámetro y el número final de partículas obtenidas al variar el contenido de monómero (M_0). Como era de esperarse a mayor M_0 mayor es el diámetro obtenido. En cuanto a la amplitud de la DTP, esta disminuyó al aumentar el valor de M_0, una posible cusa de ello es que el sistema se encentre en condiciones pseudo – masa lo cual lleva a que las partículas crezcan más homogéneamente ya que a tiempos de reacción suficientemente largos la DTP se vuelve independiente de la DTP inical[11]. La amplitud de la DTP obtenida a mayor contenido de monómero es similar a las obtenidas por polimerizaciones libres de tensoactivo o por debajo de la CMC. Por lo que se puede decir que incrementar el contenido inicial de monómero es benéfico para obtener partículas monodispersas cuando se trabaja por encima de la CMC del tensoactivo.

Tabla 8.2. Diámetro, número final de partículas y la amplitud de la DTP, para polimerizaciones en emulsión de estireno a 70°C, I_0= 2.5 g/l y S_0 = 11.6 g/l, variando la concentración inicial de monómero.

M_0 (g/l)	Dn (nm)	N (partículas/cm^3_{H2O}) x10^{14}	IPD
52	59.8	3.66	0.46
175	98.3	3.42	0.20

8.3. Efecto de la presencia del comonómero iónico estiren sulfonato de sodio.

El monómero estiren sulfonato de sodio (NaSS), se utiliza en la polimerización en emulsión para introducir grupos ácidos (sulfonato) en las partículas del látex. El uso de persulfato de potasio como iniciador también incorpora grupos ácidos (sulfatos) a las cadenas de polímero, sin embargo estos grupos se hidrolizan con el tiempo y la densidad de carga en la superficie del látex disminuye con una posible pérdida de estabilidad coloidal. El grupo sulfonato no se hidroliza y la carga se mantiene a través del tiempo. El estiren sulfonato de sodio es soluble en agua, y generalmente se utiliza en polimerizaciones libres de tensoactivo, típicamente con estireno como comonómero [100].

Además de lo anterior Reese y col.[42,58] han reportado la síntesis de partículas de poliestireno "monodispersas" mediante polimerizaciones en emulsión utilizando pequeñas cantidades de un monómero bifuncional iónico (aunque no mencionan el criterio cuantitativo de monodispersidad). Por otra parte, Kim y col.[101] estudiaron la co-polimerización del estireno con un monómero de este tipo, el estiren sulfonato de sodio, pero utilizaron un sistema redox como iniciador. En contraste con Reese y col., Kim y col. no reportan haber obtenido DTP monodispersas. En esta parte del proyecto, se estudia el efecto de la concentración de NaSS tanto en presencia como en ausencia de tensoactivo (MA80) y utilizando KPS como iniciador, con la finalidad de evaluar si su presencia puede ser benéfica en este sistema en particular para obtener látices de baja polidispersidad como reclaman Reese y col. A continuación se presentan los resultados obtenidos. Se estudiaron dos concentraciones de NaSS el 0.5 y 2.5 g/l de agua.

En la Figura 8.3 se muestra tanto la evolución de la conversión, así como la evolución del número de partículas para polimerizaciones libres de tensoactivo y variando la concentración de NaSS. En dicha figura se observa que el añadir 0.5 g de NaSS/ l de agua aumenta la velocidad de polimerización con respecto a la corrida donde no se utilizó NaSS. Esto es consistente con lo reportado por Kim y col.[101], quienes encontraron que en el

intervalo de 0.5 - 2.6 g/l la *Rp* también aumenta. A diferencia de ellos, en el presente estudio se encontró que cuando se añade 2.5 g de NaSS/ l de agua la *Rp* disminuye.

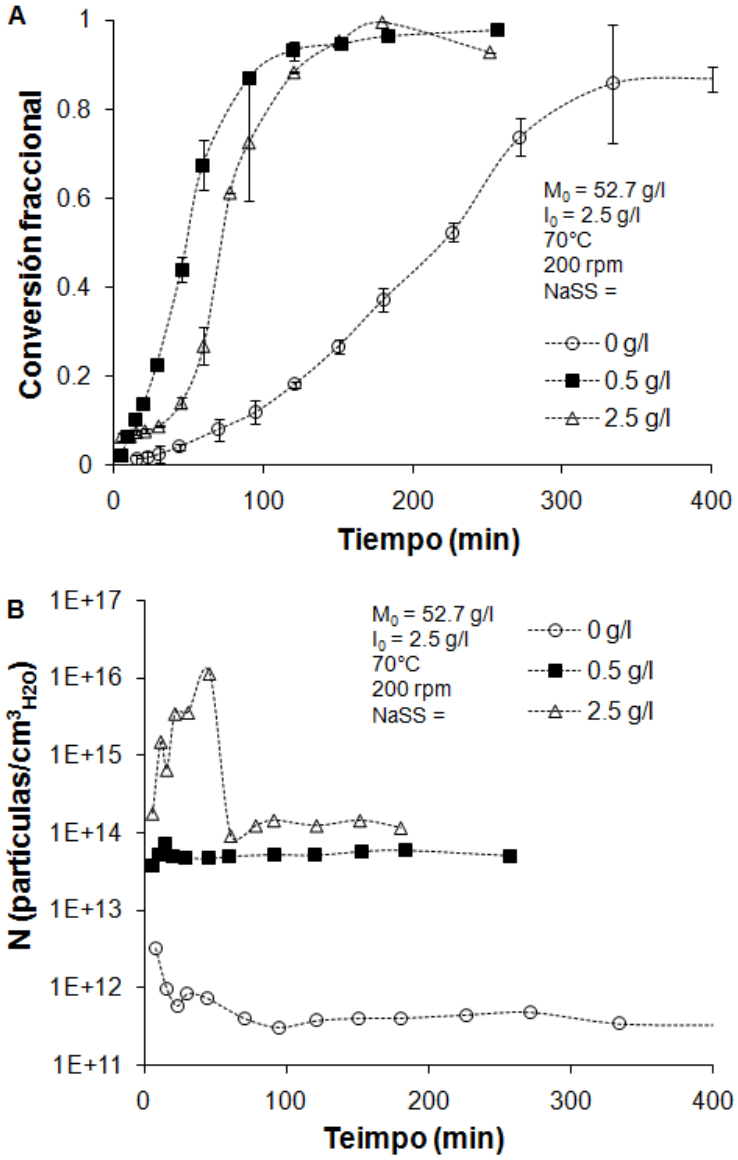


Figura 8.3. Evolución de A) la conversión de monómero y B) el número de partículas, para polimerizaciones en emulsión libres de tensoactivo a 70°C, M_0 = 52 g/l e I_0 = 2.5 g/l.

Kim y col.[101] proponen que el aumento en la *Rp* cuando se utiliza el NaSS, es debido al efecto gel originado por el incremento de viscosidad causado por la asociación iónica de los grupos polares de las moléculas de NaSS. Si bien no puede descartarse esta posibilidad, la

diferencia en el valor de *N* entre la corrida de referencia (en ausencia de NaSS) y la corrida donde se la concentración de NaSS fue de 0.5 g/l es de dos órdenes de magnitud (ver Figura 8.3 B), lo que por sí solo puede explicar la diferencia en *Rp* entre ambas polimerizaciones. El valor de *N* para estas corridas es del orden de 10^{11} y 10^{13}, respectivamente, lo que podría dar un indicio de que la formación de partículas ocurrió por el mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa (sección 1.2). Para la corrida con mayor contenido de NaSS (2.5 g/l) y a bajas conversiones, *N* llega a un máximo en 10^{16} partículas/cm^3 de agua lo que sugiere que en este caso la nucleación fue por el mecanismo micelar, ya que pudio haber ocurrido formación *in situ* de tensoactivo al co-polimerizarse el NaSS y el St en la fase acuosa y que estos oligómeros formados se asociaran para formar micelas. También resulta evidente que el altísimo valor de *N* ocasionó coagulación limitada que redujo el número de partículas y por lo tanto hizo más lenta la polimerización. La rapidez de coagulación (d*N*/dt) está dada por la ecuación de Smoluchowski[102]:

$$\frac{dN}{dt} = -K_C N^2$$

Ecuación 8.1

Donde K_c es el coeficiente de coagulación cuyo valor depende en buena medida por la densidad de carga superficial en las partículas y por lo tanto del contenido de NaSS. Cuanto mayor es este contenido las partículas son coloidalmente más estables (K_c es relativamente bajo) por lo que durante la etapa de nucleación *N* puede alcanzar valores mayores pero eventualmente esto se vuelve contraproducente porque se incrementa la probabilidad de colisiones entre partículas la cual es proporcional a N^2.

En la Figura 8.4 se muestran las DTPs finales para las que se obtuvieron con las diferentes concentraciones de de NaSS utilizadas (en ausencia de tensoactivo). El comportamiento es el mismo que aumentar la concentración de tensoactivo. Es decir al aumentar la concentración de NaSS aumenta la amplitud de la DTP, el IPD obtenido se muestra en la Tabla 8.3, el cual varía de 0.19 a 1.03 a medida que se incrementa la concentración de

NaSS. Por lo que se puede decir que el NaSS está aportando cargas que impactan en la estabilidad coloidal del sistema de la misma manera en la que actúa tensoactivo.

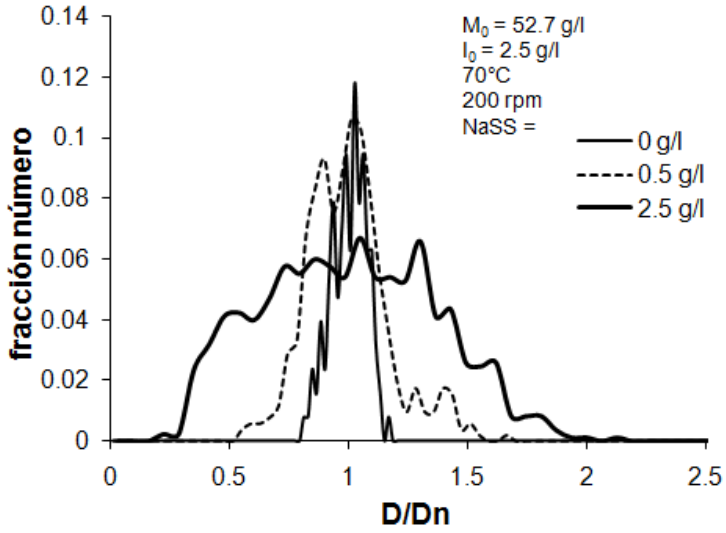


Figura 8.4. DTP´s normalizadas con el diámetro promedio en número para polimerizaciones en emulsión de estireno A) en presencia de MA80 sin NaSS y B) libres de tensoactivo variando la concentración de NaSS.

Tabla 8.3. Diámetro, número de partículas y la amplitud de la distribución para polimerizaciones en emulsión de estireno libres de tensoactivo y se utilizó NaSS como comonómero, a 70°C, M_0 = 52 g/l e I_0 = 2.5 g/l.

NaSS (g/l)	Dn (nm)	N (partículas/cm^3_{H2O})	IPD
0	586.6	4.13E+11	0.19
0.5	120.1	5.10E+13	0.45
2.5	78.8	1.40E+14	1.03

Considerando que Resse y col. [42,58] claman haber obtenido partículas monodispersas utilizando NaSS y tensoactivo MA80, se decidió realizar polimerizaciones en emulsión de estireno y NaSS en presencia de tensoactivo, en este caso se estudiaron las mismas concentraciones de NaSS que en el caso de las polimerizaciones libres de tensoactivo. Las concentraciones de MA80 utilizadas fueron igual a la CMC y 0.5×CMC. En la Figura 8.5 se muestran las evolución de la conversión de monómero de A) S_0 = 0.5xCMC y B) S_0

=CMC donde se observa que cuanto mayor es la concentración de NaSS mayor es la Rp, así mismo el valor de N (ver Tabla 8.4). Como se observa en la Figura 8.6 y se corrobora en la Tabla 8.4 el añadir NaSS provoca que se amplíe la DTP. Lo que podría estar sucediendo es que como ya se expuso anteriormente probablemente el NaSS este copolimerizando con el estireno en la fase acuosa y esos oligómeros formen micleas y aunado a la presencia de MA80 es mayor la cantidad de partículas que se forman a demás seguramente el tiempo de nucleación es relativamente mayor a medida que se aumenta la concentración de NaSS ya que hay más compuesto que copolimerizar.

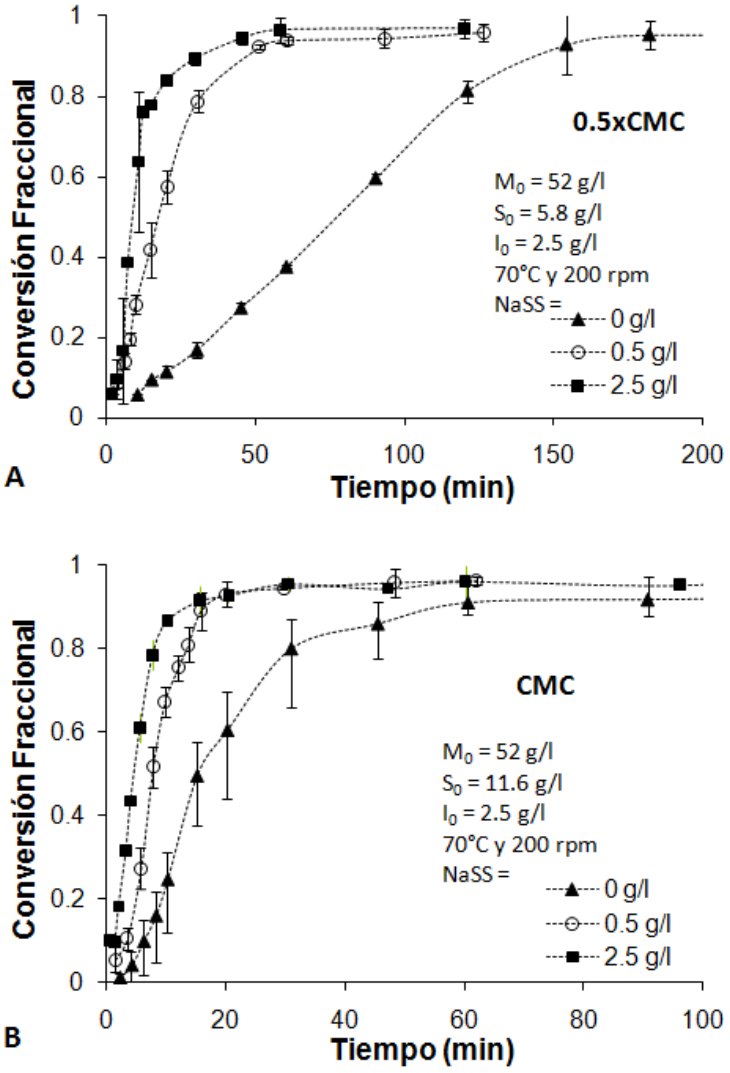


Figura 8.5. Evolución de la conversión para polimerizaciones en emulsión de estireno en presencia de NaSS y MA80 A) S_0 = 0.5×CMC y B) S_0 = CMC, a 70°C, I_0 = 2.5 g/l y M_0 = 52.7 g/l.

Tabla 8.4. Diámetro promedio en número, número de partículas final e índice de polidispersidad para polimerizaciones en emulsión de estireno en presencia de NaSS y MA80 A) S_0 = 0.5×CMC y B) S_0 = CMC, a 70°C, I_0 = 2.5 g/l y M_0 = 52.7 g/l.

NaSS (g/l)	S_0 = 0.5xCMC			S_0 = CMC		
	Dn (nm)	N (partículas/cm^3_{H2O}) x 10^{14}	IPD	Dn (nm)	N (partículas/cm^3_{H2O}) x 10^{14}	IPD
0	172.1	0.179	0.17	64.9	3.66	0.46
0.5	65.2	3.04	0.51	45.5	8.58	0.56
2.5	40.9	11.3	0.59	38.0	14.0	0.80

Los resultados obtenidos son consistentes con los reportados por Kim y col.[101], en el sentido de que al aumentar el contenido de NaSS se incrementa la polidispersidad por lo que no parece factible que la adición de este monómero ayude a disminuirla lo cual contrasta con lo reportado por Reese y col.[42,58]. Estos últimos utilizaron un contenido de monómero del 26%, valor que es considerablemente mayor que el utilizado tanto por Kim y col.[101] como en este trabajo.

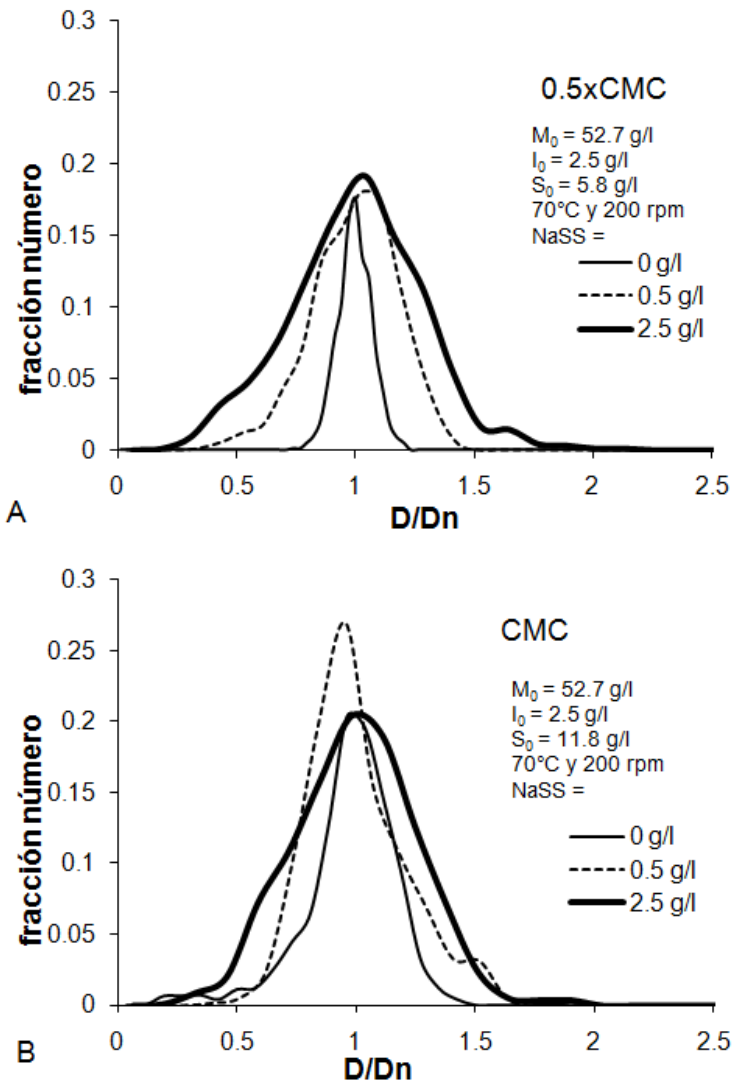


Figura 8.6. DTPs normalizadas con el diámetro de partícula para polimerizaciones en emulsión de estireno en presencia de NaSS y MA80 A) S_0 = 0.5×CMC y B) S_0 = CMC, a 70°C, I_0 = 2.5 g/l y M_0 = 52.7 g/l.

CAPÍTULO 9.

CONCLUSIONES

9. Conclusiones.

La metodología propuesta para la síntesis de partículas con morfología núcleo – coraza presentada en este trabajo es adecuada para obtener los diámetros deseados (100 - 300 nm). Más no la optima para alcanzar las amplitudes deseadas por la empresa, pero se obtuvieron amplitudes adecuadas para el tipo de aplicaciones que CIP – COMEX deseaba.

Al comparar los dos tensoactivos más estudiados en esté trabajo se obtuvieron partículas con más baja polidispersidad con el MA80 que con el SDS, debido a una mayor capacidad de hinchamiento de las partículas estabilizadas con MA80 comparadas con las de SDS. Está mayor capacidad de hinchamiento con el MA80 se atribuye a la forma de la molécula del MA80 ya que posee dos colas hidrófobas. Esta mayor capacidad de hinchamiento de las partículas estabilizadas con MA80 se ve reflejado en una menor polidispersidad, ya que, al estar más hinchadas, su tamaño se incrementa y esto favorece la captura de radicales por lo que las partículas tienen periodos más cortos de inactividad, por lo que crecen “todas” al mismo tiempo.

Lo expresado en el párrafo anterior esta soportado por los resultados de un modelo matemático que permite predecir el hinchamiento de las partículas. En este modelo se incorporó al tensoactivo como tercer componente, éste predice cualitativamente el comportamiento encontrado experimentalmente, es decir, las partículas de MA80 se hinchan más que las estabilizadas con SDS. Este modelo es el primer intento para considerar el efecto del tensoactivo en el hinchamiento de las partículas (además de su efecto a través de la modificación en la tensión interfacial). Claro que falta mucho más trabajo ya que el modelo considera que las colas hidrófobas del tensoactivo se encuentran libremente disueltas en la partícula de polímero y se sabe que esto no es verdad ya que se encuentran ancladas a la superficie, por lo que se necesita más trabajo teórico al respecto.

En cuanto a la concentración inicial de tensoactivo se obtuvo el mismo efecto para ambos tensoactivos es decir, entre mayor es la concentración de tensoactivo mayor es la amplitud

de la DTP, ya que al ir disminuyendo la concentración existe una mayor coagulación limitada de partículas, lo que trae como consecuencia una homogenización en el tamaño de partícula. Existe una concentración inicial de tensoactivo que tanto para el SDS como para el MA80 se obtiene la misma amplitud de la DTP, esto cuando S_0 = 0.5 x CMC.

El efecto de utilizar un comonómero iónico a mayor concentración de esté mayor es la amplitud de la DTP, al menos para las condiciones de estudiadas en el presente trabajo.

Una mayor capacidad de hinchamiento de las partículas favorece la obtención de DTP estrechas.

9.1. Trabajo a Futuro

Como trabajo a futuro se puede estudiar el efecto de la concentración de sales o controladores del pH en la amplitud de la DTP, así como el efecto de adicionar un hidrocarburo de bajo peso molecular para imitar las colas hidrófobas del tensoactivo y ver su efecto en el hinchamiento de las partículas. También sería deseable estudiar algún tensoactivo que tenga tres colas hidrófobas y como se afectaría la DTP en comparación con el MA80.

También como trabajo a futro en el modelo matemático, sería deseable introducirle algún término en el cual se tome en cuenta la manera en la que las moléculas de tensoactivo se encuentran adsorbidas en la superficie de la partícula.

Apéndice A: Obtención de la ecuación para estimar la fracción volumen de monómero en partículas de polímero mediante el método gravimétrico.

En este caso se tiene que el monómero se encuentra en las partículas y en la fase acuosa ya que el monómero en gotas se quitó mediante centrifugación y la fase pesada se dividió en dos. A la primera fracción se le determinó el contenido de polímero (Dato A) y la segunda fracción se puso a post-polimerizar por 24 horas a baño María y después se le determinó la cantidad de polímero presente (Dato B). Por lo cual el balance de monómero es el siguiente:

$$M_T = M_{part} + M_{H_2O} \qquad \text{(A1)}$$

Donde M_T, M_{part} y M_{H20} es la masa de monómero total, en partículas y en el agua, respectivamente. Pero M_T es la diferencia de polímero entre los Datos A y B que se mencionaron anteriormente por lo que tenemos:

$$M_T = WM\left(f_2 - f_1\right) \qquad \text{(A2)}$$

Donde WM es el masa de la muestra o base de cálculo, f_1 y f_2 son la fracción en peso de polímero antes del baño María (Dato A) y después del baño María (Dato B), respectivamente.

Para calcular la masa de monómero en la fase acuosa se utilizó la siguiente aproximación:

$$M_{H_20} = WM\left(1 - f_1\right) * \frac{M_{Wsat}}{\varphi_{H_20}} \qquad \text{(A3)}$$

Donde M_{Wsat}, es la concentración de saturación del estireno en agua en g/cm^3. Por diferencia se tiene que la masa de monómero en las partículas es:

$$M_{part} = WM\left(f_2 - f_1\right) - WM\left(1 - f_1\right) * \frac{M_{Wsat}}{\varphi_{H_2 0}} = WM\left(\left(f_2 - f_1\right) - \left(1 - f_1\right) * \frac{M_{Wsat}}{\varphi_{H_2 0}}\right) \quad \text{(A4)}$$

La fracción volumen de monómero en las partículas (ϕ_M) se obtiene de la siguiente manera

$$\phi_M = \frac{\text{Volúmen de monómero en las partículas}}{\text{Volúmen total de polímero hinchado con monómero}} \quad \text{(A5)}$$

Donde el volumen total es el volumen de polímero y el de monómero. El volumen de polímero (V_{pol}) se obtiene a partir de

$$V_{pol} = WM \frac{f_1}{\varphi_{pol}} \quad \text{(A6)}$$

Donde φ_{pol} es la densidad del polímero. Y para obtener el volumen de monómero en las partículas (V_{Mpart}) se divide la Ecuación (A4) entre la densidad del estireno (φ_{St})

$$V_{M\ part} = \frac{WM}{\varphi_{St}}\left(\left(f_2 - f_1\right) - \left(1 - f_1\right) * \frac{M_{Wsat}}{\varphi_{H_2 0}}\right) \quad \text{(A7)}$$

Sustituyendo las Ecuaciones (A6) y (A7) en la Ecuación (A5) se tiene

$$\phi_M = \frac{\frac{1}{\varphi_{St}}\left(\left(f_2 - f_1\right) - \left(1 - f_1\right) * \frac{M_{Wsat}}{\varphi_{H_2 0}}\right)}{\frac{f1}{\varphi_{pol}} + \frac{1}{\varphi_{St}}\left(\left(f_2 - f_1\right) - \left(1 - f_1\right) * \frac{M_{Wsat}}{\varphi_{H_2 0}}\right)} \quad \text{(A7)}$$

Donde f_1 y f_2 son las fracciones peso de polímero de los Datos A y B, respectivamente.

Apéndice B: Obtención de la ecuación para estimar la fracción volumen de tensoactivo.

El valor de ϕ_s se puede estimar de la manera siguiente:

$$\phi_S = \frac{\text{volumen del tensoactivo}}{\text{volumen de partícula}} = \frac{v_s}{v} = \frac{a\theta M_H Y_t}{a_s N_A d_H v} \qquad \text{(B1)}$$

Donde v_s es la contribución en volumen de las partes hidrófobas de la molécula de tensoactivo adsorbido al volumen total (v) de la partícula. Y_t es el número de colas hidrófobas por molécula de tensoactivo (para el SDS = 1 y MA80 = 2), M_H es el peso molecular de la cola hidrófoba, N_A es el número de Avogadro y a es la superficie de una partícula, d_H es la densidad de la cola hidrófoba del tensoactivo, θ la cobertura de tensoactivo y α_s es el área específica del tensoactivo. Simplificando la Ecuación B1 tenemos:

$$\phi_S = \frac{4\pi r^2 \theta M_H Y_t}{a_s N_A \frac{4}{3}\pi r^3 d_H} = \frac{3\theta M_H Y_t}{a_S N_A r d_H}$$

(B2)

Donde r es el radio de la partícula.

Apéndice C: Obtención de la relación entre surfactante libre y la cobertura de tensoactivo.

La cobertura de tensoactivo está dada por:

$$\theta = \frac{S_{ads}}{\left(S_{ads}\right)^{Sat}} \tag{C1}$$

Donde S_{ads} y $(S_{ads})^{sat}$ son la cantidad de tensoactivo adsorbido en la superficie de las partículas en condiciones no saturadas y en la saturación, respectivamente.

S_{ads} se calcula mediante la isoterma de adsorción de Langmuir modificada [32].

$$S_{ads} = \frac{A_p}{a_s}\left(\frac{\alpha + CMC}{CMC}\right)\left(\frac{S_{free}}{\alpha + S_{free}}\right) \tag{C2}$$

Donde A_p es el área total de partículas, *CMC* es la concentración micelar crítica del tensoactivo, α es la constante de adsorción de Langmuir y S_{free} es la concentración libre de tensoactivo en el agua. $(S_{ads})^{sat}$ esta dado por:

$$\left(S_{ads}\right)^{Sat} = \frac{A_p}{a_s} \tag{C3}$$

Sustituyendo las ecuaciones (C2) y (C3) en (C1) se obtiene

$$\theta = \left(\frac{\alpha + CMC}{CMC}\right)\left(\frac{S_{free}}{\alpha + S_{free}}\right) \tag{C4}$$

Despejando la ecuación (C4) para S_{free} se obtiene que

$$S_{free} = \frac{\theta\alpha}{\left(\frac{\alpha + CMC}{CMC} - \theta\right)} \tag{C5}$$

Referencias

1. Antonietti, M.; Tauer, K. Macromolecular Chemistry and Physics 2003, 204, 207-219.
2. Amaral, M. D.; Van Es, S.; Asua, J. M. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2004, 42, 3936-3946.
3. Wang, Y. B.; Doyle, I., Francis J. . Aiche Journal 2004, 50, 3049-3059.
4. Tzitzinou, A.; Keddie, J. L.; Geurts, J. M.; Peters, A. C. I. A.; Satguru, R. Macromolecules 2000, 33, 2695-2708.
5. Ruhl, T.; Hellmann, G. P. Macromolecular Chemistry and Physics 2001, 202, 3502-3505.
6. Ruhl, T.; Spahn, P.; Hellmann, G. P. Polymer 2003, 44, 7625-7634.
7. Ruhl, T.; Spahn, P.; Winkler, H.; Hellmann, G. P. Macromolecular Chemistry and Physics 2004, 205, 1385-1393.
8. Kawaguchi, H. Progress in Polymer Science 2000, 25, 1171-1210.
9. Herrera-Ordonez, J.; Rivera, O.; Maldonado-Textle, H.; Ramirez, J. C. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry 2005, 43, 1963-1972.
10. Lovell, P. A.; El-Aasser, S. M., (Eds.), Emulsion polymerization and Emculsion polymers; John Wiley and Sons: New York, 1996.
11. Gilbert, R. G.; Ottewill, R. H.; Rowell, R. L., (Eds.), Academic Press, 1995.
12. Dimonie, V.; Daniels, E. S.; Shaffer, O.; El-Aasser, M. S. In Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers; Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S., (Eds.), John Wiley & Sons, 1997.
13. Odian, G. G. Principles of Polymerization; Willey – Interscience Pulbictions: New York, 2004.
14. Anderson, C. D.; Daniels, E. S. Rapra Review Reports 2003, 14.
15. Rosen, M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena John Wiley & Sons, Inc., 2004.
16. Harkins, W. D. Journal of the American Chemical Society 1947, 69, 1428-1444.
17. Varela de la Rosa, L.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.; Klein, A. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 1996, 34, 461-473.

18. Chatterjee, S. P.; Bandopadhayay, M.; Konar, R. S. Indian Journal of Chemestry 1976, 14A, 836.
19. Herrera-Ordonez, J.; Olayo, R.; Carrol, S. Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews 2004, C44, 207-229.
20. Herrera-Ordonez, J.; Olayo, R. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry 2000, 38, 2201-2218.
21. Herrera-Ordonez, J.; Olayo, R. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry 2000, 38, 2219-2231.
22. Carro, S.; Herrera-Ordonez, J. Macromolecular Rapid Communications 2006, 27, 274–278.
23. Fitch, R.; Tsai, C. H. In Polymer Colloids; Fitch, R. M., (Ed.), Plenum press, 1971, p 73-102.
24. Smith, W., V.; Ewart, R., H. . The Journal of Chemical Physics 1948, 16, 592-599.
25. Harada, M.; Nomura, M.; Kojima, H.; Eguchi, W.; Nagata, S. Journal of Applied Polymer Science 1972, 16, 811-833.
26. Hawkett, B. S.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 1980, 1323 - 1343.
27. Nomura, M.; Tobita, H.; Suzuki, K. Advances in Polymer Science 2005, 175, 1-128.
28. Morton, M.; Kaizerman, S.; Altier, M. W. Journal of Colloid And Interface Science 1954, 9 300-312
29. Flory, P. J., (Ed.), Principles of Polymer Chemistry Cornell University Press: New York, 1953.
30. Roe, C. P. Industrial & Engineering Chemistry 1968, 60, 20-33.
31. Lichti, G.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 1983, 21, 269-291.
32. Hansen, F. K.; Ugelstad, J. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 1979, 17, 3047-3067.
33. Morrison, B. R.; Maxwell, I. A.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. Polymer Latexes 1992, 492, 28-44.
34. Hansen, F. K. Chemical Engineering Science 1993, 48, 437-444.

35. Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. Principles of colloid ans sueface chemistry; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1997.
36. Kruyt, H. R. Colloid Science 1: Irreversible Systems; Elsevier Pub. Co.: Holanda, 1952.
37. SALAGER, J.-L., Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES, 2002.
38. Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G. Theory of the stability of lyophobic colloids; Elsevier Pub. Co.: Holanda, 1948.
39. , KSV Instruments.
40. Collins, E. A. In Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers; Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S., (Eds.), John Wiley & Sons Ltd., 1997, p 826.
41. Goodwin, J. W. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers - An Introduction John Wiley & Sons Ltd., 2004.
42. Reese, C. E.; Guerrero, C. D.; Weissman, J. M.; Lee, K.; Asher, S. A. Journal of Colloid and Interface Science 2000, 232, 76-80.
43. Krieger, I. M.; O'Neill, F. M. Journal of the American Chemical Society 1968, 90, 3114-3120.
44. Tauer, K. In Colloids and Colloids Assemblies; Caruso, F., (Ed.), Wiley - VCH Verlag GmbH &Co. KGaA: Weinheim, 2004.
45. Lovell, P. A. In Emulsion polymreization and emulsion polymers Lovell, P. A.; Elaaser, M. S., (Eds.), John Wiley and sons: New York, 1996.
46. Feeney, P. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. Journal of Colloid and Interface Science 1987, 118, 493-505.
47. Feeney, P. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. Journal of Colloid and Interface Science 1987, 118, 493-505.
48. Gerrens, H. In Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung, Springer Berlin / Heidelberg: Berlin, 1959, p 234-328.
49. Robb, I. D. Journal of Polymer Science: Part A Polumer Chemestry 1969, 1, 417.
50. van der Hoff, B. M. E. The Journal of Physical Chemistry 1956, 60, 1250-1254.
51. Casey, B. S.; Morrison, B. R.; Maxwell, I. A.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 1994, 32, 605-630.

52. Ou, J.-L.; Yang, J.-K.; Chen, H. European Polymer Journal 2001, 37, 789-799.
53. Zhang, W.; Gao, J.; Wu, C. Macromolecules 1997, 30, 6388-6390.
54. Kalinina, O.; Kumacheva, E. Macromolecules 1999, 32, 4122-4129.
55. Kalinina, O.; Kumacheva, E. Chemistry of Materials 2001, 13, 35-38.
56. Wohlleben, W.; Bartels, F. W.; Altmann, S.; Leyrer, R. J. Langmuir 2007, 23, 2961-2969.
57. Goodall, A. R.; Wilkinson, M. C.; Hearn, J. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 1977, 15, 2193-2218.
58. Reese, C. E.; Asher, S. A. Journal of Colloid and Interface Science 2002, 248, 41-46.
59. Coen, E. M.; Gilbert, R. G.; Morrison, B. R.; Leube, H.; Peach, S. Polymer 1998, 39, 7099-7112.
60. Day, R. J.; Lovell, P. A.; Pierre, D. Polymer International 1997, 44, 288-299.
61. Tauer, K.; Deckwer, R.; Kuhn, I.; Schellenberg, C. Colloid and Polymer Science 1999, 277, 607-626.
62. Vanderhoff, J., W .; Vitkuske, J., F.; Bradford, E., B.; Alfrey, T. Journal of Polymer Science 1956, 20, 225-234.
63. Lee, S.; Rudin, A. Polymer Latexes 1992, 492, 234-254.
64. Smulders, W.; Monteiro, M. J. Macromolecules 2004, 37, 4474-4483.
65. Kalinina, O.; Kumacheva, E. Macromolecules 2001, 34, 6380-6386.
66. Xiao, X.-C.; Chu, L.-Y.; Chen, W.-M.; Wang, S.; Xie, R. Langmuir 2004, 20, 5247-5253.
67. Xiao, X. Y.; Liu, J. F. Chinese Journal of Chemical Engineering 2008, 16, 626-630.
68. Oliveira, P. C.; Guimaraes, A.; Cavaille, J. Y.; Chazeau, L.; Gilbert, R. G.; Santos, A. M. Polymer 2005, 46, 1105-1111.
69. Gonzalez-Leon, J. A.; Ryu, S.-W.; Hewlett, S. A.; Ibrahim, S. H.; Mayes, A. M. Macromolecules 2005, 38, 8036-8044.
70. Gourevich, I.; Pham, H.; Jonkman, J. E. N.; Kumacheva, E. Chemistry of Materials 2004, 16, 1472-1479.
71. Santos, A. M.; Elaïssari, A.; Martinho, J. M. G.; Pichot, C. Polymer 2005, 46, 1181-1188.

72. Sherman, R. L.; Ford, W. T. Industrial & Engineering Chemistry Research 2005, 44, 8538-8541.
73. Joensson, J. E. L.; Hassander, H.; Jansson, L. H.; Toernell, B. Macromolecules 2002, 24, 126-131.
74. Morrison, B. R.; Gilbert, R. G. Macromolecular Symposia 1995, 92, 13-30.
75. Maxwell, I. A.; Morrison, B. R.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. Macromolecules 1991, 24, 1629-1640.
76. Cheong, I.-W.; Kim, J.-H. Macromolecular Theory and Simulations 1998, 7, 49-57.
77. Ferguson, C. J.; Russell, G. T.; Gilbert, R. G. Polymer 2002, 43, 4557-4570.
78. Rupaner, R.; Leyrer, R. J.; Schuhmacher, P., 2002.
79. Eastoe, J. In Colloid Science: Principles, Methods and Applications; Cosgrove, T., (Ed.), Blackwell Publishing Ltd: Oxford, 2005.
80. Varela de la Rosa, L.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.; Klein, A. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry 1999, 37, 4054-4065.
81. Farias-Cepeda, L. In Procesos de polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada: Saltillo, 2005, p 121.
82. Feeney, P. J.; Geissler, E.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. Journal of Colloid and Interface Science 1988, 121, 508 - 513.
83. Tauer, K.; Kaspar, H.; Antonietti, M. Colloid and Polymer Science 2000, 278, 814-820.
84. Antonietti, M.; Kaspar, H.; Tauer, K. Langmuir 1996, 12, 6211-6217.
85. Gibbs, J. W., Longman: New York, 1928, p 219.
86. Tolman Richard, C. The Journal of Chemical Physics 1949, 17, 333-337.
87. Olayo, R.; Garcia, E.; GarciaCorichi, B.; SanchezVazquez, L.; Alvarez, J. Journal of Applied Polymer Science 1998, 67, 71-77.
88. Almgren, M.; Swarup, S. The Journal of Physical Chemistry 1982, 86, 4212-4216.
89. Ugelstad, J.; Mórk, P. C.; Kaggerud, K. H.; Ellingsen, T.; Berge, A. Advances in Colloid and Interface Science 1980, 13, 101-140.
90. Ugelstad, J.; Mork, P. C.; Mfutakamba, H. R.; Soleimany, E.; Nordhus, I.; Nustad, K.; Schmid, R.; Berge, A.; Ellingsen, T.; Anue, O. In Science and Technology of

Polymer Colloids; Poehlein, G. W.; Ottewill, R. H.; Goodwin, J. W., (Eds.), Martinus Nijhoff: Amsterdam, 1983, p 51.

91. Bloch, D. In Polymer Handbook; Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., (Eds.), Wiley-Interscience, 1999.

92. Brodnyan, J. G.; Kelley, E. L. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia 1969, 27, 263-273.

93. Carro, S. In Procesos de polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada: Saltillo, 2006, p 185.

94. Perry, R. H.; Green, D. W. Perry's Chemical Engineers' Handbook McGraw-Hill Professional, 1999.

95. Vijayendran, B. R. In Polymer Colloids II Part 1; Fitch, R. M., (Ed.), Plenum Press: New York, 1980.

96. Nomura, M.; Harada, M.; Eguchi, W.; Nagata, S. Journal of Applied Polymer Science 1972, 16, 835-847.

97. Farias-Cepeda, L.; Herrera-Ordonez, J.; Saldivar-Guerra, E. Colloid and Polymer Science 2009, 287, 1215 - 1220.

98. Konno, M.; Terunuma, Y.; Saito, S. journal of Chemical engineering of Japan 1991, 24, 429-437.

99. Varela de la Rosa, L.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.; Klein, A. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry 1999, 37, 4073-4089.

100. klein, A.; Daniels, E. S. In Emulsion polymerization and emulsion polymers; Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S., (Eds.), John Wiley and Sons: New York, 1997.

101. Kim, J. H.; Chainey, M.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 1992, 30, 171-183.

102. Adamson, A. D.; Gast, A. P. Physical Chemestry of surfaces; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997.