

## UNA METODOLOGIA MEJORADA PARA DETERMINAR TENSION SUPERFICIAL EN SOLUCIONES POLIMERICAS. ANALISIS COMPARATIVO DE SUS CAPACIDADES

L. J. González-Ortiz<sup>\*1</sup>, V. A. Lara-Valencia<sup>1</sup>, C. F. Jasso-Gastinel<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup>Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara Jalisco México, C.P. 44430. [ljglez@yahoo.com.mx](mailto:ljglez@yahoo.com.mx)

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara Jalisco México, C.P. 44430

**Abstract-** Es propuesta una metodología mejorada para determinar la tensión superficial en soluciones poliméricas (MPFG), la cual puede ser considerada una modificación del método de peso de gota (MPG), que requiere la determinación del peso y un parámetro de forma de una gota que sale de un capilar vertical. Es también realizado un análisis comparativo teórico-experimental de la precisión del MPFG con respecto otros métodos disponibles en la literatura (método de planos seleccionados (MPS) y método de gota pendiente (MGP)). Finalmente, el método es aplicado a la determinación de la tensión superficial de algunas soluciones poliméricas, conteniendo poliestireno o poli(metacrilato de metilo) como componentes poliméricos y sus monómeros como solventes, donde concentraciones de polímero tan altas como 50% fueron consideradas. El MPFG muestra ser más preciso que el MPS y el MPG, quienes presentan una aplicación con similar grado de complejidad. Además, muestra tener un grado de precisión similar al MGP, con la ventaja de ser de aplicación notablemente más simple. Los valores de tensión superficial determinados en las soluciones poliméricas, muestran que hay una relación directa entre dicha variable y el peso molecular promedio o la concentración del polímero.

### Introducción

Es bien conocido que las propiedades interfaciales influyen en el grado de dispersión final de las mezclas poliméricas. Una forma de obtener dichas mezclas es mediante la polimerización en emulsión sembrada (SEP), donde son involucradas dos fases poliméricas y una fase acuosa, por lo que la morfología final de las partículas depende, entre otros factores, de la magnitud relativa de las tres tensiones interfaciales involucradas.<sup>1</sup> Los valores de dichas tensiones dependen de: a) la identidad química de los polímeros y sus grupos terminales,<sup>2</sup> b) la concentración del monómero en las respectivas fases,<sup>3</sup> c) la presencia, tipo y cantidad de agentes tensoactivos en las interfases,<sup>1</sup> d) el peso molecular de los polímeros involucrados<sup>2</sup> y, e) la temperatura del sistema.<sup>4</sup> Recientemente, ha sido propuesto un modelo para predecir la evolución de la morfología de partícula en este tipo de sistemas<sup>5</sup>, el cual requiere, entre otros parámetros, del conocimiento de los valores instantáneos de las tensiones interfaciales antes referidas.

Han sido reportadas numerosas mediciones de tensión interfacial entre polímeros fundidos, sin embargo, para soluciones poliméricas existe muy poca información.<sup>6,7</sup> No obstante, dado que existen correlaciones entre la tensión interfacial y la superficial,<sup>8</sup> es posible aproximar el valor de las tensiones interfaciales de interés, considerando las tensiones superficiales de los polímeros involucrados y la tensión de la fase acuosa.

A pesar de la amplia variedad de métodos utilizados en la determinación de tensión superficial, sólo unos cuantos pueden emplearse para medir tal propiedad en sistemas de alta viscosidad. Uno es el método de la gota pendiente (MGP), el cual está basado en que la forma del perfil de una gota saliendo de un tubo capilar vertical esta gobernada por el balance entre la tensión superficial (interfacial cuando la gota esta inmersa en otro fluido) y las fuerzas gravitatorias.<sup>9</sup> Basado en ello, han sido propuestos diversos métodos para evaluar dichas tensiones, comparando los perfiles de gota experimentales y teóricos,<sup>2,4,10</sup> recomendando para ello diferentes metodologías numéricas, las

cuales requieren de complejos procedimientos numéricos y medición muy exacta del perfil; tales requerimientos son generalmente inconvenientes.

Un procedimiento más simple, llamado método de planos seleccionados (MPS), fue propuesto en 1938,<sup>11</sup> pero ha sido utilizado desde entonces por diversos autores.<sup>12</sup> Sin embargo, ha sido reportado que cuando son utilizadas medidas inexactas, el método suele producir desviaciones considerables en las estimaciones de tensión superficial o interfacial.<sup>13</sup>

Por otro lado, existe un método que requiere determinar el peso de gotas saliendo de un capilar vertical, siendo por ello llamado el método de peso de gota (MPG),<sup>3,14</sup> el cual estima la tensión superficial mediante una ecuación de aplicación simple (Ley de Tate), pero involucra un factor empírico ( $f$ ) cuya disponibilidad es limitada.<sup>15</sup>

Dados los inconvenientes anteriores, es propuesto un método mejorado para determinar tensión superficial, el cual combina mediciones de peso y un parámetro de forma de gotas que penden de un tubo capilar vertical; denominado método del peso y forma de gota (MPFG). Además, es llevado a cabo un análisis teórico-experimental encaminado a demostrar las capacidades mejoradas del MPFG, comparándolo con el MPS, el MPG y el MGP. Adicionalmente, a modo ilustrativo de su aplicación, son determinados los valores de tensión superficial de algunas soluciones poliméricas.

### Análisis comparativo de métodos

1. *Cálculo del perfil Laplaciano.*- Fue realizado considerando la ecuación diferencial siguiente:

$$B + Mz = \left( \frac{1}{x\sqrt{1+(x')^2}} - \frac{x''}{(1+(x')^2)^{5/2}} \right), \text{ donde } B = 2/b - \rho g L / \gamma \text{ y, } M = \rho g / \gamma, \text{ siendo } b \text{ el radio de}$$

curvatura en el ápice de la gota,  $\rho$  su densidad y  $L$  su longitud. Para resolver numéricamente la ecuación anterior, ésta fue transformada en un sistema de dos ecuaciones diferenciales de primer orden, definiendo  $Y=x'$ ; dicho sistema fue resuelto aplicando el método de Runge-Kutta de cuarto orden, considerando más de 26,000 pasos de integración. Para predecir las coordenadas de un sistema específico, en adición a las propiedades del líquido ( $\rho$  y  $\gamma$ ), es requerido conocer el valor de  $B$ , el cual fue numéricamente estimado para cada sistema (definido como aquel que produce un perfil con forma de gota, tal como el experimentalmente obtenido). Además, para solucionar cada sistema, son requeridas las condiciones frontera; basado en evidencia experimental,  $x(0)$  se tomó como el radio externo del tubo capilar, y se consideraron diferentes valores de  $Y(0)$  (valor absoluto de la tangente del ángulo de contacto gota-capilar).

2. *Equivalencia entre el MPS y el MGP.*- Para analizar dicha equivalencia, fueron evaluados numéricamente los perfiles laplacianos de más de un millar de sistemas, considerando en cada caso un valor dado de tensión superficial ( $\gamma_d$ ). A partir de cada perfil, la tensión superficial ( $\gamma_{MPS}$ ) fue evaluada considerando el MPS, donde fueron utilizados factores  $H$  interpolados (mediante la fórmula de Langrange) de datos reportados,<sup>15</sup> y valores exactos del resto de las variables involucradas ( $\rho$ , diámetro ecuatorial de la gota ( $d_e$ ), diámetro de la gota a una distancia  $d_e$  del ápice ( $d_s$ )). Para cada sistema, los valores de  $\gamma_d$  y  $\gamma_{MPS}$  fueron comparativamente analizados.

3. *Sensibilidad a la imprecisión experimental del MPS.*- Dado que la determinación experimental de los valores  $d_e$  y  $L$  requeridos para aplicar el MPS, suele involucrar un error experimental, fue propuesta una metodología para simular dichos errores, considerando dos niveles de imprecisión (0.5 y 1.0%). En este caso fueron analizados 9 sistemas experimentales, elegidos ex profeso para que tuviesen perfiles con formas muy diferentes. Así, un conjunto de 100 valores de tensión eran estimados para cada sistema, siendo elegidos como indicativos del intervalo de error esperable en cada caso, los cocientes  $\gamma_d/\gamma_d$ ,  $\bar{\gamma}/\gamma_d$  y,  $\gamma_{95}/\gamma_d$ ; los subíndices indican el número de orden en una lista de dichas tensiones ordenada ascendentemente respecto a su valor y  $\bar{\gamma}$  es su promedio aritmético.

4. *Equivalencia entre el MPG y el MGP.*- Con los perfiles laplacianos calculados en la sección experimental 2 y el valor de densidad correspondiente, fueron obtenidos los respectivos pesos de gota. Posterior a ello, la ecuación de Tate fue utilizada para evaluar el factor  $f$  correspondiente a cada sistema. Dichos factores fueron comparados con aquellos previamente reportados.<sup>15</sup> Así, el MPFG es una consecuencia directa de este análisis de equivalencia, pudiendo ser considerado como una versión mejorada del MPG, donde los factores  $f$  son definidos para garantizar la equivalencia numérica con el MGP. Por lo tanto, cuando dicho valor está disponible (Figura 1), la aplicación del MPFG y del MPG es del todo equivalente.

6. *Sensibilidad a la imprecisión experimental del MPFG.*- Para este apartado fue realizado un análisis equivalente al realizado en el apartado experimental 3, pero utilizando el MPFG en lugar del MPS para evaluar la tensión superficial ( $\gamma_{\text{MPFG}}$ ). Como parte de esta sección, fue mostrado que existe una relación unívoca entre el valor de  $Y(0)$  y la relación  $2L/d_e$ , por lo tanto, dicho valor puede ser obtenido a partir de los valores de  $d_e$  y  $L$  requeridos por el MPS. Así, para asegurar equivalencia entre los resultados de esta sección y los relativos al MPS, fueron utilizados los mismos conjuntos de valores aproximados de  $d_e$  y  $L$  generados en el apartado experimental 3.

### Resultados del análisis numérico

1. *Comparación entre el MPS y el MGP.*- Los resultados del análisis de equivalencia realizado muestran que, cuando son utilizadas mediciones precisas de  $d_e$  y  $L$ , el MPS reproduce, con diferencias despreciables ( $< 0.1\%$ ), los valores de tensión superficial que podrían ser estimados mediante el MGP. Por lo que, en dichas condiciones, puede ser considerado un método tan exacto como el MGP, pero, evidentemente, mucho más simple de ser utilizado. Sin embargo, cuando son consideradas mediciones con errores ligeros, son obtenidos los valores de los cocientes de tensión indicados en la Tabla 1. Dichos cocientes indican que un nivel de imprecisión tan bajo como 0.5% en la medición experimental de las coordenadas requeridas, pueden provocar errores del 11% en el valor de tensión superficial calculado (sistema 11), en tanto que imprecisiones del orden del 1.0% pueden conllevar a errores del 19% en la determinación (sistema 12). Además, los valores de tensión superficial calculados con el SPM tienden a ser sobrestimados (cocientes  $\bar{\gamma}/\gamma_d > 1$ ).

2. *Comparación entre el MPG, el MPFG y el MGP.*- La Figura 1 muestra los factores  $f$  numéricamente calculados y los factores disponibles en la literatura<sup>16</sup> como una función de  $r/V^{1/3}$  ( $V$  es el volumen de la gota y  $r = x(0)$ ). En dicha figura puede ser notado que, independientemente de los valores de  $\rho$ ,  $\gamma$  y  $x(0)$  utilizados para evaluar los factores  $f$ , éstos están localizados en la misma curva maestra, con tal de que el valor de  $Y(0)$  utilizado sea el mismo. Además, los resultados mostrados en la Figura 1, muestran que la equivalencia entre el MGP y el MPG sólo es posible para un valor específico de  $Y(0)$ , por lo tanto, en este trabajo fue asumido que dicho valor es el experimentalmente obtenido. Por tanto, es posible afirmar que el MPFG representa una versión mejorada del MPG, que permite reproducir los resultados que pueden ser obtenidos mediante el MGP. Finalmente, de la Figura 1 resulta claro que, el error involucrado al considerar el MPG en lugar del MPFG es notablemente dependiente de la relación  $r/V^{1/3}$  y de la diferencia entre el valor de  $Y(0)$  real y el considerado al evaluar los factores  $f$  reportados en la literatura.<sup>15</sup> Sin embargo, errores significativos pueden ser a priori esperados.

3. *Comparación entre el MPFG, el MPS y el MGP.*- Cuando los resultados de la Tabla 1 relativos al MPFG son analizados, es posible notar que una imprecisión de 0.5% en la medida experimental conlleva a un error entre el 0.5 y el 1.5% en la tensión superficial, y que una imprecisión de 1.0% conlleva a errores, en general, menores al 2.5%. Tales resultados permiten afirmar que el MPFG es notablemente más preciso que el MPS cuando son utilizadas mediciones reales (con error experimental) de los valores de  $d_e$  y  $L$ .

### Mediciones de tensión superficial

*Materiales.*- Tal como fueron proporcionados, fueron usados: a) agua de PISA Farmacéutica Mexicana, b) tolueno de Fermont (pureza  $>99.7\%$ ), c) benceno de Productos Químicos Monterrey

(pureza >99.9%), d) ciclohexano grado analítico de Jalmek (pureza >99.0%), e) estireno de Aldrich (pureza >99%) y, f) estándares poliméricos con índice de polidispersidad menor a 1.1 de Scientific Polymer Products.

**Sistemas estudiados.**- Para demostrar experimentalmente las capacidades del MPFG, fueron determinadas las tensiones superficiales de varios solventes a 20°C (agua, tolueno, benceno, ciclohexano y estireno), comparando los resultados obtenidos con los valores previamente reportados. Además, con el fin de evaluar la imprecisión involucrada al utilizar el MPG en lugar del MPFG, fueron preparados conjuntos separados de soluciones de poliestireno (PS) en estireno (S) (19 sistemas), poli(metacrilato de metilo) en S (15 sistemas) y PS en metacrilato de metilo (22 sistemas) a diferentes concentraciones de polímero, y fue medida la tensión superficial de dichas soluciones utilizando el MPG y el MPFG. Adicionalmente, las tensiones superficiales de los solventes antes mencionados fueron medidas utilizando el MPG, analizando comparativamente dichos valores con aquellos obtenidos con el MPFG. Finalmente, las diferencias entre los resultados del MPG y del MPFG fueron evaluadas para mediciones de estireno puro, efectuadas utilizando capilares con diferentes diámetros, contruidos con diferentes materiales. Para todos los casos, las desviaciones entre los valores de tensión superficial obtenidos con ambos métodos, son reportadas como desviaciones porcentuales ( $\delta$ ).

**Detalles experimentales.**- Cuando no se indica otra cosa, las mediciones de tensión fueron llevadas a cabo utilizando un capilar de acero inoxidable con  $5.2 \times 10^{-4}$  m de diámetro externo. La temperatura fue controlada al valor deseado  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Para determinar el peso de gota, una balanza digital (Sartorius BP211D) con una precisión de 0.01 mg fue utilizada, en tanto que, para medir  $Y(0)$ , una cámara digital (Sony Handicam vision) con capacidad de aumento de 330x fue adaptada al sistema óptico de un tensiómetro de ángulo de contacto (Kruss G10). Para favorecer que la forma de las gotas fuera determinada en condiciones de equilibrio, una velocidad de alimentación  $< 0.3$  mL/h fue utilizada. Para cada sistema, la tensión superficial de más de 20 gotas fue medida y, a partir de ahí, el valor promedio y su intervalo de confianza fue evaluado (nivel de confianza: 95%).

### **Resultados experimentales.**

Para los solventes aquí considerados, fue encontrada una desviación menor a 0.6% entre los valores de tensión determinados experimentalmente y los reportados en la literatura, demostrando, experimentalmente, las capacidades del MPFG. Para las soluciones poliméricas, los valores de  $\delta$  son en general menores al 2.5%, sin embargo, al analizar las diferencias en las tensiones de los solventes ( $\gamma_{\text{MPG}}$  vs  $\gamma_{\text{MPFG}}$ ), desviaciones de hasta 6% fueron encontradas, lo que es un indicativo de la magnitud del error involucrado al utilizar el MPG en lugar del MPFG. Algunos de los valores de tensión superficial de soluciones poliméricas determinados en este trabajo son presentados en la Tabla 2, donde puede ser apreciado que hay una relación directa entre dicha variable y el peso molecular promedio o la concentración del polímero. Los valores reportados tienen intervalos de confianza bidireccionales menores al 1% del valor promedio reportado.

### **Conclusiones**

Cuando son realizadas mediciones precisas de las coordenadas, el MPS y el MPFG son tan precisos como el MGP, sin embargo, si las medidas experimentales no son tan precisas, el MPS conlleva a desviaciones considerables, mucho más grandes que las producidas por el MPFG en condiciones equivalentes. El MPFG puede ser considerado una versión mejorada del MPG, que elimina el error involucrado al considerar que el factor  $f$  no depende del valor de  $Y(0)$  característico del sistema y garantiza equivalencia con los resultados obtenibles con el MGP. Respecto a las soluciones poliméricas ensayadas, fue encontrado que existe una relación directa entre la tensión superficial y el peso molecular del polímero o su concentración.

### **Agradecimientos**

La beca Conacyt de V.A. Lara-Valencia (177101) y el soporte financiero de Conacyt (proyectos 3338-P, 28258-U y 39808-Y) son agradecidos.

### **Referencias**

Memorias del XVIII Congreso Nacional De La Sociedad Polimérica De México  
FP10

- 1.- D.C. Sundberg; Y.G. Durant *Macromol. Symp.* 1995, 92, 43.
- 2.- C.A. Fleischer; J.T. Koberstein; V. Krukonis; P.A. Wetmore *Macromolecules* 1993, 26, 4172.
- 3.- Y.-C. Chen; V. Dimonie; M.S. El-Aasser *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, 42, 1049.
- 4.- S.H. Anastasiadis; I. Ganzar; J.T. Koberstein *Macromolecules* 1988, 21, 2980.
- 5.- L.J. González-Ortiz; J.M. Asua *Macromolecules* 1996, 29, 4520.
- 6.- M. Wagner; B.A. Wolf *Macromolecules* 1993 26, 6498.
- 7.- Y.G. Durant; D.C. Sundberg; J. Guillot *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 53, 1469.
- 8.- S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker Inc., New York, 1982, Cap. 3.
- 9.- B. Persson; S. Nilsson; R. Bergman *J. Colloid. Interf. Sci.* 1999, 218, 433.
- 10.- E.Y. Arashiro; N.R. Demarquette *Mat. Res.* 1999, 2, 23.
- 11.- J. M. Andreas; E.A. Hauser; W.B. Tucker *J. Phys. Chem.* 1938, 42, 1001.
- 12.- T. J. Menke; Z. Funke; R.-D. Maier; J. Kressler *Macromolecules* 2000, 33, 6120.
- 13.- R.-J. Roe *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 2013
- 14.- T. Tate *Philos Mag.* 1864, 27, 176.
- 15.- A.W. Adamson *Physical Chemistry of Surfaces*, 5<sup>th</sup> ed., Wiley Int., New York, 1990, Cap. II.
- 16.- M.C. Wilkinson *J. Colloid Interf. Sci.* 1972, 40, 14.

Tabla 1. Cocientes de tensión superficial calculados con el SPM o con el MPFG y la metodología de simulación de errores propuesta, considerando dos niveles de imprecisión: a) 0.5% (sistemas nones) y, b) 1.0% (sistemas pares).

Sistema ↓ Método		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
MPS	$\gamma_0/\gamma_d$	0.91	0.96	0.93	0.88	0.96	0.91	0.98	0.89	0.96	0.93	0.89	0.94	0.99	0.93	0.96
	$\overline{\gamma}/\gamma_d$	0.98	1.01	0.98	0.99	1.01	0.99	1.01	0.99	1.01	1.02	1.00	1.04	1.02	1.02	1.01
	$\gamma_{95}/\gamma_d$	1.03	1.08	1.02	1.10	1.07	1.10	1.07	1.07	1.07	1.07	1.15	1.11	1.19	1.04	1.09
MPFG	$\gamma_0/\gamma_d$	0.99	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99
	$\overline{\gamma}/\gamma_d$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	$\gamma_{95}/\gamma_d$	1.01	1.01	1.01	1.-01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.02	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.02

Tabla 2. Tensión superficial de algunas soluciones poliméricas

Sistema químico	Poliestireno/estireno					Polimetacrilato de metilo/Estireno				Poliestireno/metacrilato de metilo				
$M_n$ , kg/mol	-----	18		540		49		441		-----	18		540	
Conc. de polim., %	0	20	50	5	15	20	40	10	20	0	20	50	5	10
$\gamma_{exp}$ , mN/m	31.4	33.5	38.2	34.3	40.8	34.6	43.3	37.2	43.1	26.2	28.7	36.8	35.9	39.2

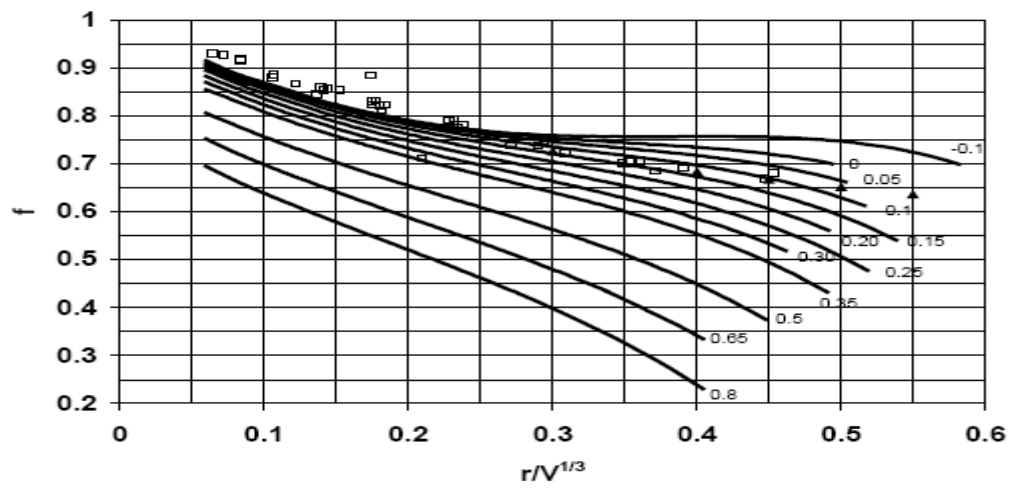


Figura 1. Factores  $f$  como función de  $r/V^{1/3}$ , calculados para los valores  $Y(0)$  indicados en el gráfico, o previamente reportados:  $\square^{15}$  y  $\square^{16}$ .