



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN



ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION EN MICROEMULSION  
DE METACRILATO DE METILO

TESIS CON  
FALLA DE CUBRER

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**INGENIERO QUIMICO**  
PRESENTA :  
**NYDIA RODRIGUEZ CURIEL**  
DIRECTOR DE TESIS :  
**Q. GUILLERMO ARTURO RODRIGUEZ ROMERO**

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1992



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

	PAG
1.0 INTRODUCCION .....	1
2.0 FUNDAMENTOS .....	4
2.1 Solubilidad .....	4
2.2 Concepto de anfífilo y surfactante.....	5
2.3 Micelas .....	10
2.4 Microemulsiones .....	12
2.4.1 Estabilidad .....	17
3.0 GENERALIDADES DE POLIMEROS .....	20
3.1 Generalidades .....	20
3.2 Clasificación de los polimeros .....	21
3.3 Polimerización .....	22
3.3.1 Mecanismos .....	22
3.3.1.1 Polimerización por etapas .....	22
3.3.1.2 Polimerización en cadena o adición .....	23
3.3.2.1 Polimerización en masa .....	26
3.3.2.2 Polimerización en solución .....	26
3.3.2.3 Polimerización en emulsión .....	27
3.3.2.4 Polimerización en suspensión .....	27
3.3.2.5 Polimerización en microemulsión .....	28
4.0 EXPERIMENTACION .....	31
4.1 Materiales y reactivos .....	31
4.2 Preparación de las muestras .....	32
4.3 Técnica experimental .....	33
4.3.1 Conductimetría .....	33
4.3.2 Descripción del sistema de reacción .....	35
4.3.2.1 Análisis gravimétrico .....	36
5.0 RESULTADOS .....	37
5.2 Diagramas de fase y conductividades .....	37
5.3 Polimerización del metacrilato de metilo .....	39
6.0 DISCUSION Y CONCLUSIONES .....	41
7.0 APENDICE .....	44
8.0 BIBLIOGRAFIA .....	57

# 1 INTRODUCCION

## 1.0 INTRODUCCION

El término microemulsión, fue introducido científicamente en 1959 por Schulman(1,2). Sin embargo 1943 es el año en el que Hoar y Schulman identifican a esta dispersión transparente de agua en aceite como un nuevo tipo de dispersión coloidal, a la que ellos llamaron hidromicelas oleopáticas.

Schulman observó que si se agregaba un alcohol de bajo peso molecular a una emulsión de agua, aceite y emulsificante, la apariencia lechosa desaparecía y el sistema se volvía transparente(3). A manera de hipótesis Schulman supuso que la transparencia de esta dispersión se debía a que las gotas de aceite dispersas en el agua tendían a romperse en gotas mucho más pequeñas al agregar el alcohol. De aquí el nombre a estas dispersiones transparentes de aceite en agua llamadas microemulsiones.

Las microemulsiones son fases fluidas microestructuradas, de baja viscosidad, ópticamente transparentes o translúcidas, en equilibrio termodinámico que contienen dos fluidos generalmente inmiscibles (por ejemplo agua y aceite) y agentes tensoactivos o surfactantes(4).

Las microemulsiones se diferencian de las emulsiones debido a que una microemulsión se forma de manera espontánea, tiene estabilidad termodinámica y transparencia; mientras que una emulsión es una dispersión bifásica, opaca y lechosa y que para su formación requiere de la adición de energía (mecánica y/o calor).

Actualmente las microemulsiones están siendo utilizadas en múltiples aplicaciones debido a sus microestructuras únicas que generan una enorme área interfacial y un contacto íntimo entre los dominios acuosos y oleicos, a su estabilidad termodinámica que garantiza su reproducibilidad y su almacenaje por largos

periodos, a su transparencia que permite estudiar e inducir procesos mediante espectrofotometría, a su baja viscosidad que facilita su transporte y mezclado, y a sus interfases molecularmente ordenadas que facilitan el control de la difusión y transporte molecular de especies disueltas entre dominios acuosos y oleicos(5-7). A causa de lo anterior las microemulsiones han atraído fuertemente la atención tanto a nivel científico como industrial. Entre las principales aplicaciones de las microemulsiones se pueden citar: síntesis de polímeros, recuperación mejorada del petróleo, fluidos lubricantes para cortar metales, detergencia, mejoradores de la eficiencia de combustión de combustibles, inhibidores de corrosión, fluidos de transferencia de calor, en aplicaciones biomédicas, aerosoles agrícolas (pesticidas), productos de belleza y cosméticos, sustitutos de sangre y fluidos preservadores de órganos.

Las propiedades dinámicas y estructurales de las microemulsiones están siendo estudiadas por diversos métodos fisicoquímicos y espectroscópicos tales como espectroscopia magnética nuclear(8,9), espectroscopia de fluorescencia(10,11), conductimetría(12,13), reometría(14), difusión(15,16) dispersión cuasielástica de luz(17,18), dispersión de neutrones a ángulo pequeño(19,20).

El objetivo de este trabajo consiste en obtener los diagramas de fases para los sistemas bromuro de dodeciltrimetil amonio (DTAB)/metacrilato de metilo (MMA)/agua y bromuro de dodecil trimetil amonio (DTAB)/bromuro de didodecil dimetil amonio (DDAB)=2/1 /metacrilato de metilo (MMA)/agua a temperaturas de 25 °C y 60 °C. Con el fin de localizar las regiones donde se forman microemulsiones monofásicas. También se realizó la caracterización de las zonas de microemulsión utilizando la técnica conductimétrica.

Así mismo se iniciaron los trabajos conducentes a obtener

regiones dentro de la zona de microemulsión en donde es posible obtener látex estables de polimetilmetacrilato utilizando una temperatura de 60 °C y una concentración de iniciador persulfato de potasio de 1% en peso con respecto al monómero.

El presente trabajo se encuentra dividido por capítulos, el capítulo I corresponde a la introducción, en el capítulo II se describen aspectos teóricos relacionados con solubilidad, surfactante y microemulsiones. En el capítulo III se describen en forma general los polímeros en aspectos tales como su historia, clasificación, mecanismos y técnicas de polimerización. En el capítulo IV dedicado a la sección experimental, se detalla el origen de los reactivos, técnicas de purificación y procedimientos experimentales empleados. En el capítulo V se reportan los resultados experimentales obtenidos tales como: diagramas de fase, cinética del proceso y regiones de estabilidad. En el capítulo VI se discuten los resultados experimentales y se presentan las conclusiones obtenidas. En la siguiente sección se presentan las referencias de la bibliografía consultada.

## 2 FUNDAMENTOS

## 2.1 SOLUBILIDAD

Una regla empírica muy empleada para seleccionar un disolvente es: "una sustancia disuelve a otra similar". Cuando se disuelve un compuesto debe suministrarse energía suficiente para vencer las fuerzas interiónicas o intermoleculares. Esta energía es aportada por la formación de uniones entre partículas de soluto y moléculas de disolvente.

En el caso de los compuestos iónicos, se necesita una cantidad considerable de energía para vencer las fuerzas que mantienen unidos a los iones. Sólo el agua y otros compuestos muy polares son capaces de disolver apreciablemente compuestos iónicos.

Debido a que una molécula polar tiene un extremo positivo y uno negativo (dipolos), existe una atracción electrostática entre un ión positivo y el extremo negativo de la molécula del disolvente así como también entre un ión negativo y la parte positiva de otra unidad del disolvente lo cual da lugar a atracciones tipo ión-dipolo. Un sólo enlace ión-dipolo es relativamente débil, sin embargo, en conjunto aportan energía suficiente para vencer las fuerzas iónicas en un cristal. Cada ión presente en solución se encuentra rodeado por muchas moléculas de disolvente, por lo que se dice que está solvatado; si el disolvente es agua se dice que está hidratado.

Para que un disolvente pueda disolver compuestos iónicos, debe tener también una constante dieléctrica elevada, es decir, debe poseer propiedades aislantes para disminuir la atracción entre iones de carga opuesta una vez que se encuentran solvatados.

El agua es un excelente disolvente de sustancias iónicas debido no sólo a su polaridad y alta constante dieléctrica sino también que es capaz de formar enlaces de hidrógeno.

Es capaz de solvatar tanto cationes como aniones: a los primeros, en su polo negativo (electrones no compartidos); a los segundos, por medio de puentes de hidrógeno.

Compuestos no polares o débilmente polares se disuelven en disolventes no polares debido a que, en la disolución, las fuerzas que mantienen unidas las moléculas del soluto son reemplazadas por otras similares. Sin embargo, un disolvente polar como el agua no disuelve apreciablemente a un compuesto no polar debido a que existe una mayor atracción entre las moléculas de agua entre sí que entre una molécula de agua y una molécula del compuesto no polar.

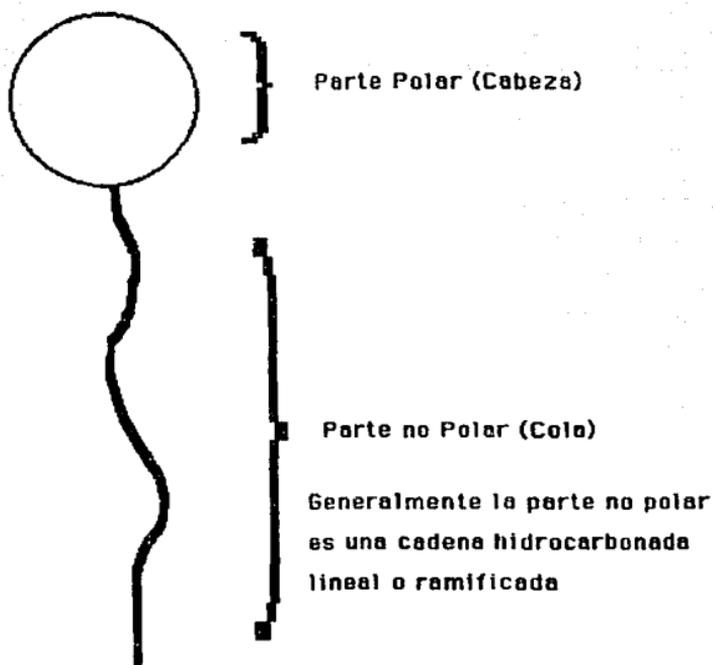
## 2.2 CONCEPTO DE ANFIFILO Y SURFACTANTE.

La palabra surfactante es la abreviación al término "SURFACE ACTIVE-AGENT"; es decir, agente de actividad superficial. Un surfactante se define como una sustancia anfifílica que disminuye la tensión superficial de la fase en la cual está disuelta(21).

Las sustancias anfifílicas son aquellas moléculas que están formadas por partes polares (CABEZAS) unidas a partes no polares (COLAS) mediante enlaces covalentes.

Algunos ejemplos de estos tipos de sustancias son los llamados jabones y detergentes, ácidos grasos, los alcoholes de cadena corta, las aminas alifáticas, etc. La figura 2.1 es una representación esquemática de una molécula alifática.

La parte no polar de la molécula (que generalmente es una cadena hidrocarbonada) puede ser lineal o ramificada e interacciona muy débilmente con las moléculas de agua en un medio acuoso. Por otra parte, las fuertes interacciones entre las



**Figura 2.1 Representación esquemática de una molécula anfifílica**

fuerzas de dispersión de las moléculas de agua y el enlace de hidrógeno actúan conjuntamente para expulsar a la cadena de hidrocarburo del agua. Debido a esto, esta cadena es llamada hidrofóbica. La parte polar o iónica de la molécula (usualmente llamada cabeza) tiene fuertes interacciones con las moléculas de agua del tipo dipolo-dipolo o ión-dipolo y está solvatada, por lo que se le denomina hidrofílica(22).

Al disolver un soluto en agua, se altera el valor de la tensión superficial de la solución acuosa. La figura 2.2 es una gráfica de la tensión superficial de agua conteniendo varios tipos de solutos; la curva I es típica de sustancias orgánicas polares relativamente solubles en agua, tales como los ácidos grasos; la curva II es característica de las soluciones de electrólitos fuertes y de compuestos tales como azúcares, los cuales tienen un gran número de grupos hidroxilo; la curva III es típica para los detergentes, jabones y otras sustancias anfifílicas.

Un requisito para que una sustancia sea denominada surfactante es que ésta sea anfifílica. Debido al carácter dual de los surfactantes, la parte no polar les confiere cierta solubilidad en solventes no polares (aceites), mientras que los grupos polares (-COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NH<sub>3</sub>, etc.) les confiere afinidad con el agua y pueden interactuar con los medios polares y formar disoluciones acuosas.

Los surfactantes y anfifílicos tienen la tendencia a adsorberse en interfases tales como aire-agua y agua-aceite, debido a que esto es energéticamente más favorable que la disolución completa en cualquiera de las dos fases. La actividad superficial causada por estos dos fenómenos es dinámica ya que el estado final de una superficie o interfase representa un equilibrio entre tendencias a la adsorción y a la disolución completa debida a la agitación térmica de las moléculas. El

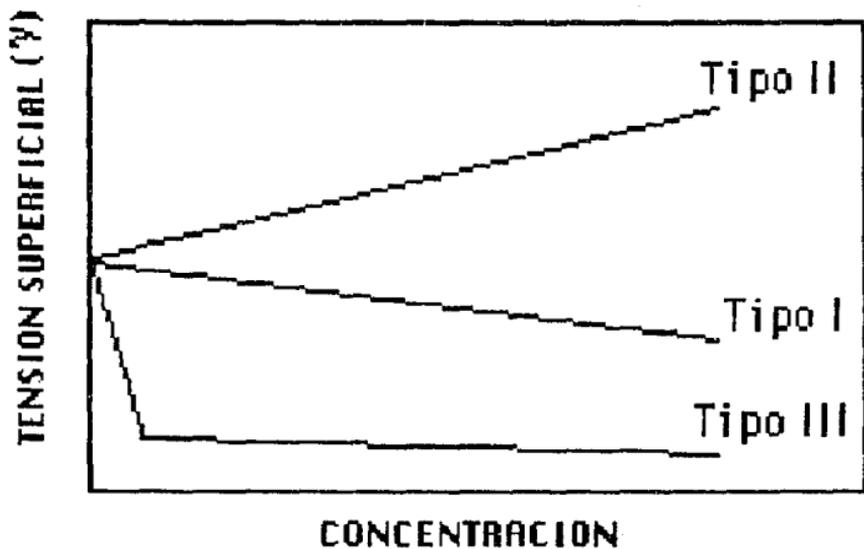


Figura 2.2 Efecto de diversas sustancias en la tensión superficial.

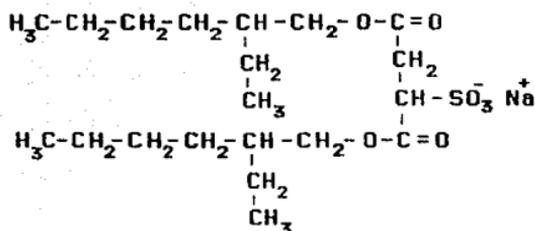
resultado de estas tendencias es la formación de una capa molecular orientada en la interfase y en la reducción de la tensión superficial(23).

Laughlin(24) define un surfactante como una molécula de carácter anfifílico (específicamente con partes hidrofílicas e hidrofóbicas), que abate la tensión superficial y que además forma agregados coloidales, ya sean cristales líquidos o micelas, en presencia de cantidades variables de agua. De la definición de Laughlin es evidente que los alcoholes, aminas y otros anfifílicos simples no son considerados surfactantes ya que aunque estas sustancias son adsorbidas en interfaces aire-agua y agua-aceite y abaten la tensión interfacial, no forman micelas ni cristales líquidos.

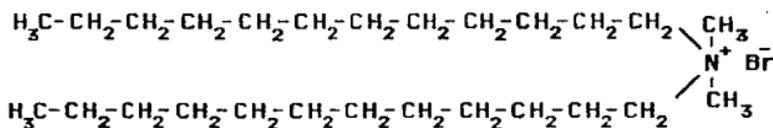
Los surfactantes pueden clasificarse de acuerdo a la carga que posee la parte polar de la molécula y al número de grupos no polares en la misma. De acuerdo a la primera clasificación, puede haber surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos y zwitteriónicos. La segunda clasificación distingue entre surfactantes de cola sencilla y surfactantes de doble cola. En la figura 2.3 se presentan algunos ejemplos de estos surfactantes. Un surfactante de tipo aniónico es el dodecilsulfato de sodio  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{-Na}^+$  uno de tipo catiónico es el bromuro de cetiltrimetil amonio  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{-N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ; uno de tipo no iónico son los derivados del óxido de etileno  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$ .

Los surfactantes utilizados en esta investigación fueron el bromuro de dodeciltrimetil amonio (DTAB) y el bromuro de didodecildimetil amonio (DDAB), que tienen carácter catiónico, y siendo éste último de doble cola.

Algunas de las moléculas que tienen carácter anfifílico, tales como pequeños alcoholes alifáticos y alquilaminas, se dispersan



di-2-etilhexilsulfocianato de sodio (sufectante anfónico de doble cola)



Bromuro dedidodecildimetil amonio (surfactante catónico de doble cola)

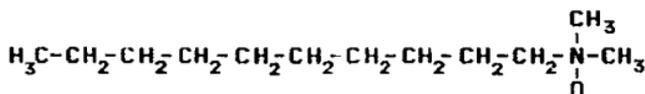
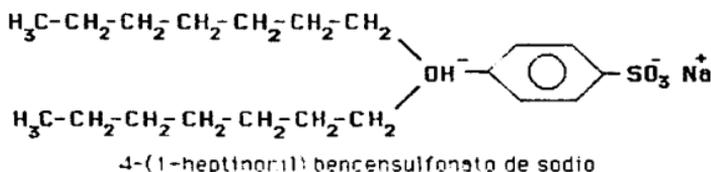
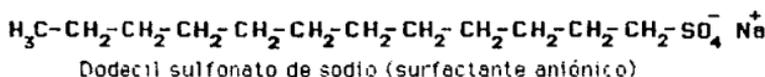


Figura 2.3 Algunos tipos de surfactantes

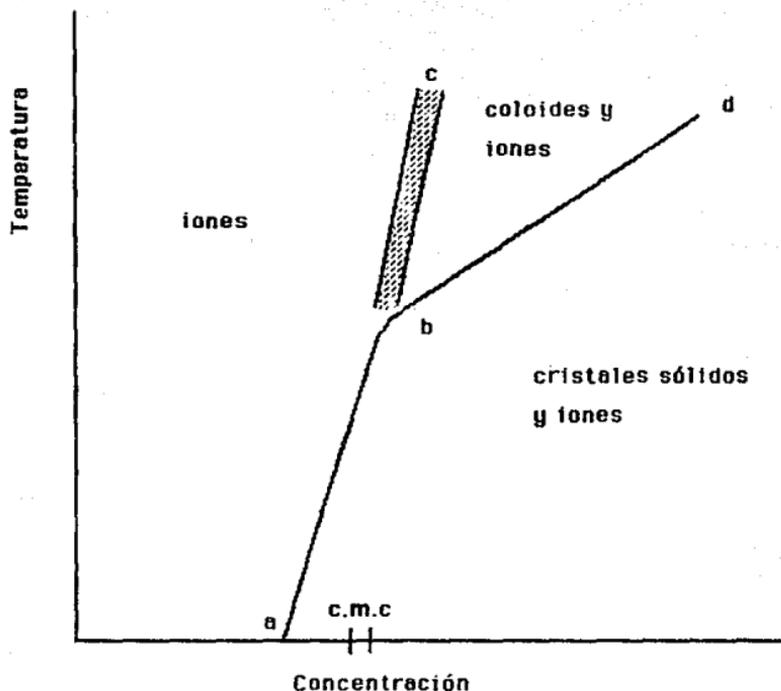
por si solas molecularmente en solución. Dichos anfífilicos no son considerados ordinariamente como surfactantes y además no tienen un efecto muy marcado en la tensión superficial. Otros anfífilicos son marcadamente tensoactivos y se sabe que forman agregados coloidales, por ejemplo sales de ácidos grasos y fosfolípidos en solución acuosa. De aquí cabe la pregunta sobre si existe un criterio para formar coloides y aquellos que no los forman.

Debido a su carácter anfífilico los surfactantes tienen cierta solubilidad tanto en fases acuosas como en oleicas. Por ello fue desarrollado un parámetro empírico que indica la tendencia del surfactante a solubilizarse en agua preferentemente o a disolverse primordialmente en aceite. Este parámetro se llama Balance-Hidrofílico-Lipofílico (HBL). Mientras más pequeño es el valor del HBL (menor que 10) el surfactante se disolverá preferentemente en aceite y, por el contrario, mientras mayor es el valor del HBL, el surfactante es más afín con el agua.

Los surfactantes pueden formar una gran variedad de estructuras fluidas multimoleculares con agua, aceites y otros solventes. En agua, la mayoría de los surfactantes forman agregados moleculares en equilibrio termodinámico llamadas micelas(25). A concentraciones bajas en agua, los surfactantes de doble cola forman dispersiones de cristales líquidos lamelares(26,27).

Los surfactantes que forman micelas presentan un fenómeno que consiste en un rápido aumento de la solubilidad a temperaturas mayores que una determinada temperatura llamada "Punto de Krafft". Este fenómeno se debe a que el surfactante molecular no asociado tiene baja solubilidad en agua mientras que las micelas son altamente solubles.

En la figura 2.4, la cual es un típico diagrama de temperatura



**Figure 2.4 Diagrama de fases de los surfactantes tipo detergentes en función de la temperatura. Al punto b le corresponde la temperatura de Krafft.**

contra concentración de un surfactante que forma micelas en agua, se puede observar este fenómeno. A temperaturas por debajo del punto de Krafft,  $T_k$ , se observa que la solubilidad del surfactante molecular es baja y que precipita en forma de cristales. Arriba del punto de Krafft, debido a la formación de micelas, la solubilidad del surfactante se incrementa considerablemente. También puede observarse en la figura 2.4 que existe un pequeño intervalo de concentraciones en el cual forman micelas. Este intervalo se conoce como la concentración crítica micelar (c.m.c.).

Otros surfactantes pueden formar, a concentraciones más elevadas, una variedad de fases líquidas cristalinas o monofases, tales como las fases hexagonal, lamelar y cúbicas(28-30), como se observa en el diagrama de fases en la figura 2.5 y cuyas estructuras se detallan en la figura 2.6.

En solventes orgánicos no polares, los surfactantes forman micelas invertidas(31-33) y fases líquidas cristalinas(31,34). La figura 2.7 ilustra la progresión de las posibles estructuras de surfactantes en agua o en aceite.

En ciertas condiciones, los surfactantes pueden solubilizar cantidades apreciables de agua e hidrocarburos y formar microemulsiones, aunque frecuentemente se requiere la presencia de un solvente anfifílico(35,36), tal como un alcohol. Otras estructuras que los surfactantes pueden formar son vesículas o liposomas, las cuales se forman cuando los cristales líquidos de surfactantes, son agitados moderadamente o mezclados. Debido a ésto se forma una suspensión de partículas de unos cuantos cientos o miles de Angstroms de diámetro que tienden a formar una estructura multiconcéntrica, la cual es llamada vesícula o liposoma.

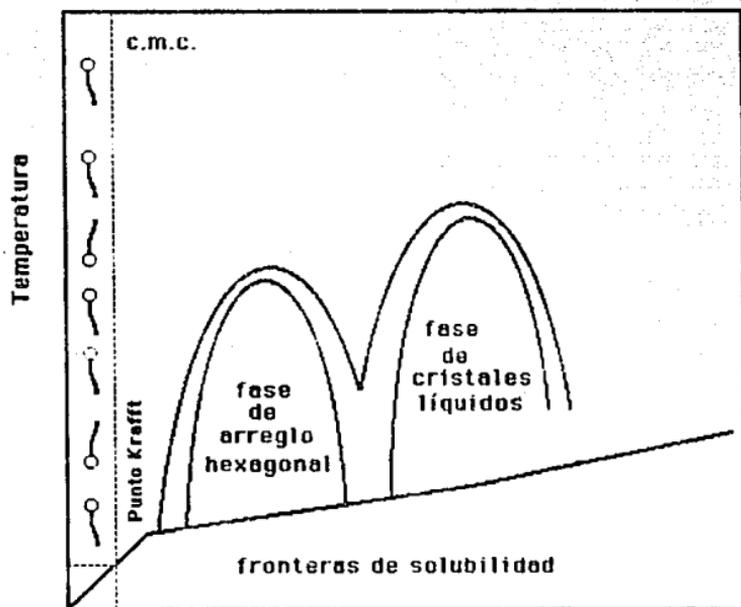


Figura 2.5 Diagrama de fases de los surfactantes en función de la temperatura y la concentración donde se muestra la c.m.c. y el punto de Krafft.

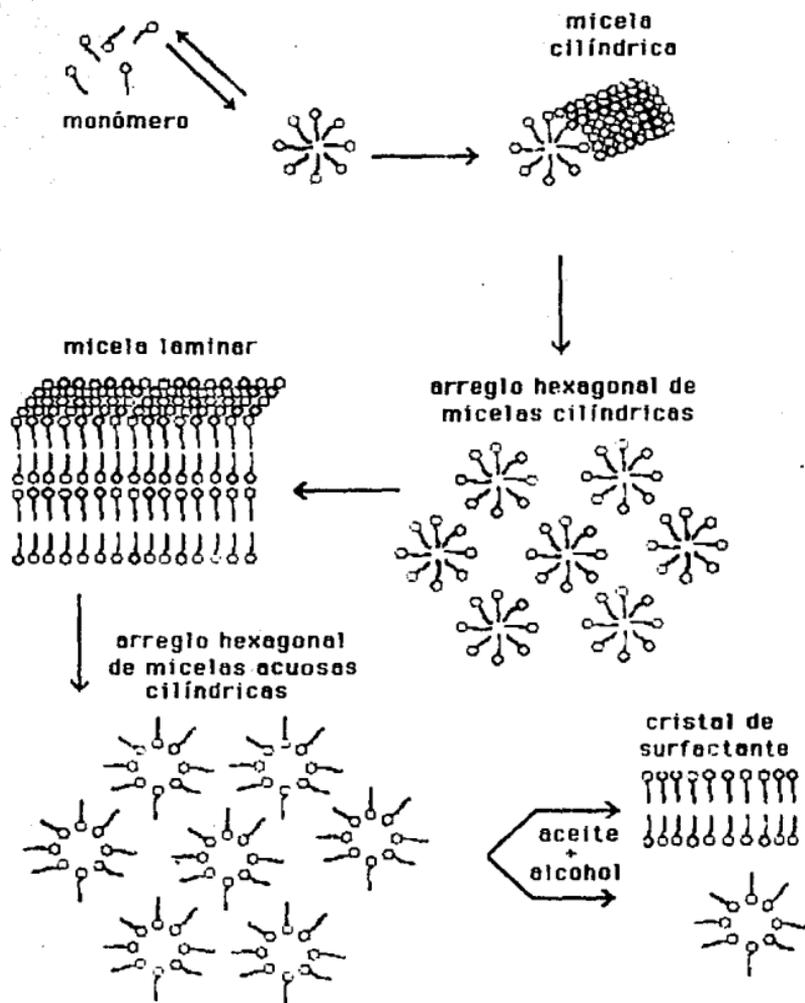


Figura 2.6 Diferentes estructuras de micelas y monofases

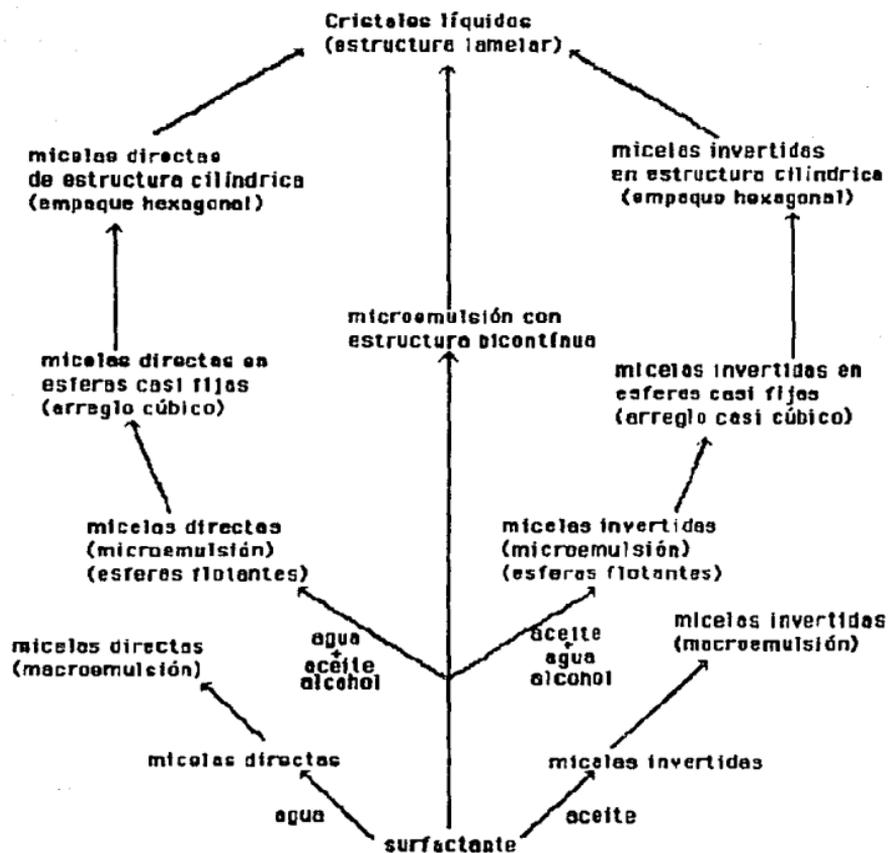
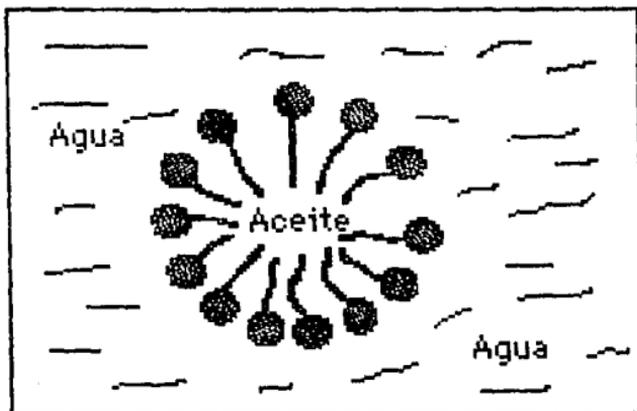


Figura 2.7 Efecto de la concentración de surfactante en diversos medios

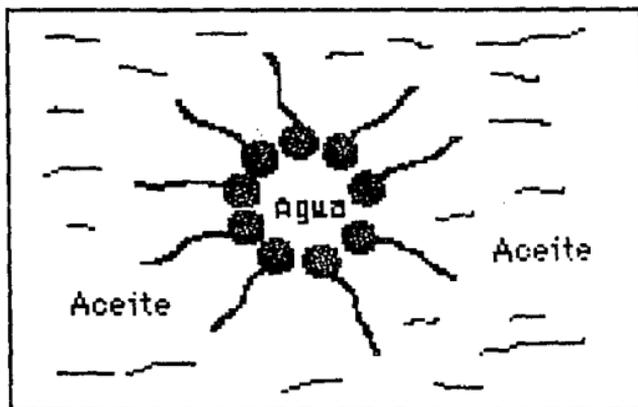
### 2.3 MICELAS

La mayor parte de los surfactantes forman micelas, las cuales son agregados moleculares de dimensiones coloidales que existen en equilibrio termodinámico con las moléculas o iones que dieron origen a las mismas(35). La palabra micela se deriva del latín "micella"; la cual fue introducida por Mc Brain para describir la formación de partículas coloidales de forma globulares en soluciones acuosas de detergente. El término micela se ha utilizado en forma tan imprecisa que, incluso se ha usado para describir partículas submicroscópicas de cristales líquidos(37-39). En esta tesis se adopta la definición de Franses(40), esto es: una micela es un agregado coloidal estable, cerrado, cooperativo, topológicamente ordenado y en equilibrio, formado con moléculas de surfactante. El ordenamiento topológico consiste en que las partes polares, o cabezas, estén orientadas hacia la parte exterior de la micela (si el medio acuoso es el medio continuo), y que las cadenas hidrofóbicas o colas, estén orientadas hacia el interior formando el núcleo de la misma. En soluciones orgánicas, las micelas tienen una estructura invertida, es decir, los grupos polares están orientados hacia el centro del núcleo, en tanto que las cadenas hidrofóbicas están orientadas hacia el exterior en contacto con el solvente no polar. Estas ideas se ilustran esquemáticamente en la figura 2.8.

Los surfactantes forman micelas en agua a temperaturas mayores que la llamada de Krafft y concentraciones superiores a lo que se llama concentración micelar crítica (c.m.c.). Por debajo de este límite, ninguna micela es virtualmente detectable, ya que la mayor parte del surfactante se encuentra disuelto como monómero en solución y adsorbido en la interfase aire-agua. A concentraciones de surfactante mayores que c.m.c., prácticamente todo el surfactante se asocia en micelas(41), ver figura 2.9.



Microemulsión o/w



Microemulsión w/o

Figura 2.8 Estructura de micelas hinchadas en una microemulsión, llamadas "gotículas".

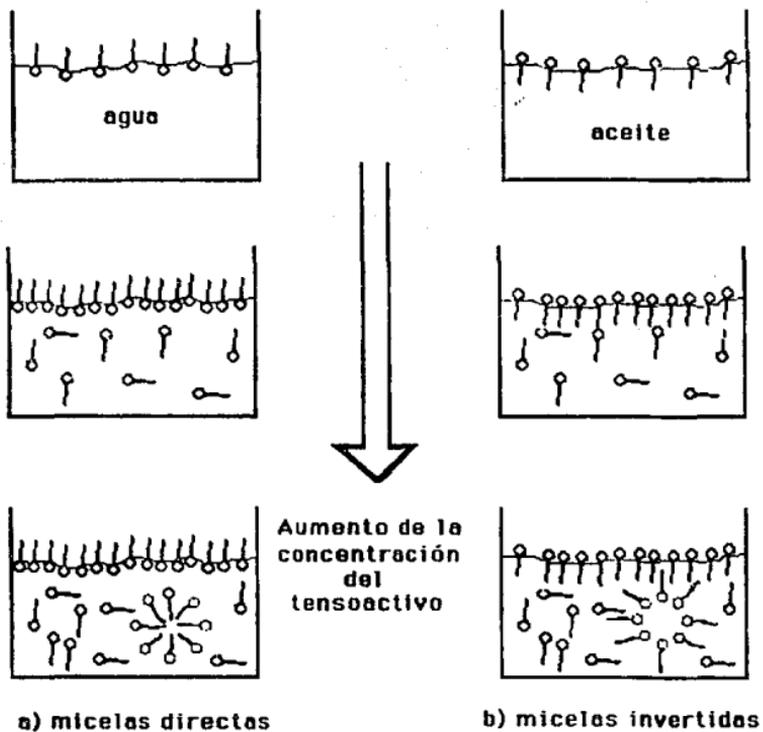
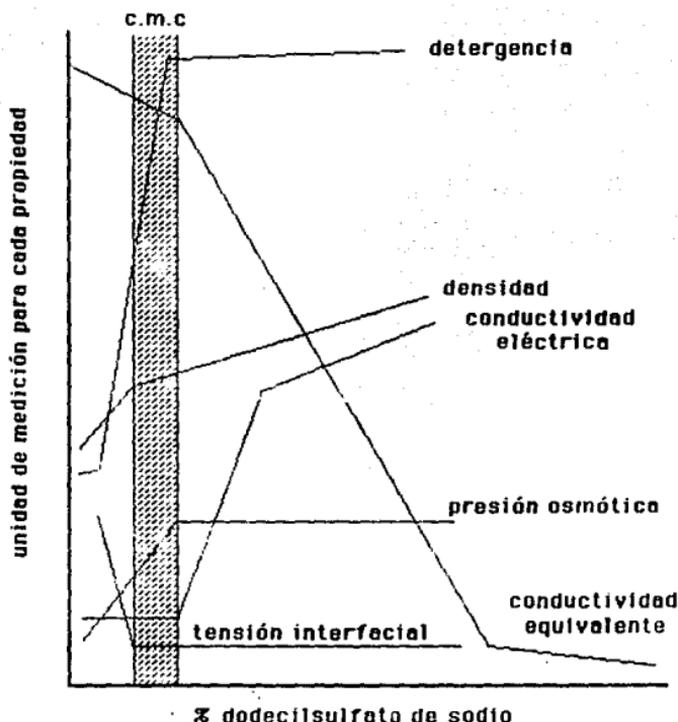


Figura 2.9 Proceso de formación de las micelas

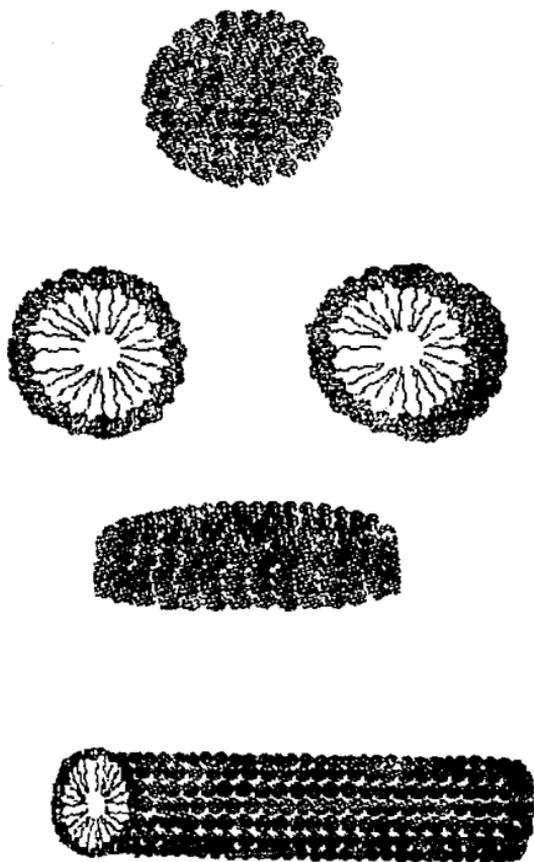
Cuando se grafica un gran número de propiedades fisicoquímicas de soluciones acuosas de surfactante en función de la concentración de surfactantes, se observa una discontinuidad en dichas propiedades alrededor de la c.m.c.. De lo anterior, es evidente que la c.m.c. puede determinarse efectuando una medición de alguna propiedad fisicoquímica de la solución en función de la concentración de surfactante. En la figura 2.10 pueden apreciarse las variaciones de algunas propiedades en función de la concentración del surfactante dodecilsulfato de sodio en las cercanías de la c.m.c..

La forma y tamaño de las micelas depende de la concentración y estructura del surfactante. A concentraciones de surfactante ligeramente superiores que la c.m.c., las micelas tienen forma esférica o globulares(31,41). Al aumentar la concentración de surfactante, las micelas crecen adquiriendo formas cilíndricas o lamelares(31,42,43), aunque también pueden adoptar la forma de discos(35). A concentraciones aún más altas de surfactante, existen interacciones entre las micelas, formándose arreglos micelares, hasta que ocurre una transición de fase a cristales líquidos. En la figura 2.11 se ilustran algunos de los diferentes tipos de micelas que se pueden formar en función de la concentración de surfactante.

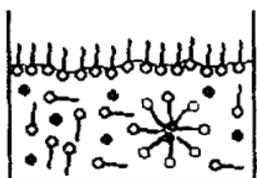
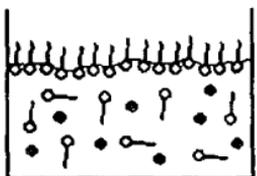
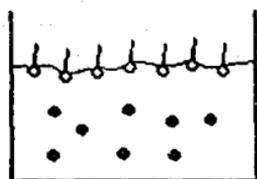
Una propiedad muy importante de las micelas es que permite disolver sustancias no polares en agua. Este proceso es de suma importancia industrial y se conoce como solubilización. Su mecanismo es similar al de formación de micelas y se ilustra en la figura 2.12. En este caso se aprovecha la propiedad de que la parte lipofílica del surfactante atrae a las moléculas de hidrocarburos (aceite) y las incorpora en la formación del núcleo de la micela, obteniéndose así micelas hinchadas con aceite. En forma similar, una micela invertida hinchada con agua, se forma cuando se tiene una solución micelar de surfactante en aceite y, entonces se puede solubilizar agua en su núcleo (figura 2.8).



**Figura 2.10** Variación de las propiedades fisicoquímicas en función de la concentración de dodecilsulfato de sodio; en la región donde aparece un cambio brusco de las propiedades indicadas en la figura, se le llama concentración micelar crítica (c.m.c.).



**Figura 2.11 Algunos tipos de micelas que se pueden formar en función de la concentración de surfactante: Esferas, Discos y Tubos.**



Aumento de la  
concentración  
del  
tensoactivo

-  monómero de tensoactivo
-  monómero de aceite

Figura 2.12 Mecanismo del proceso de solubilización

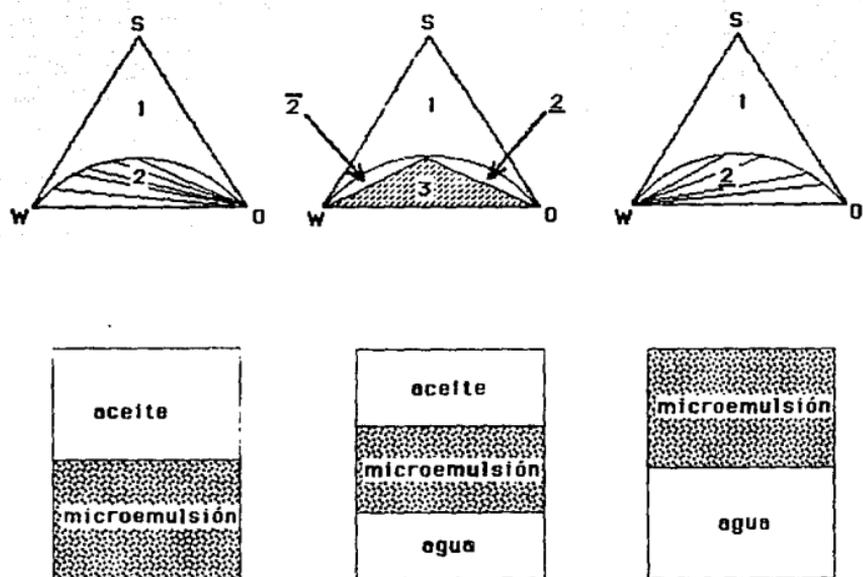
## 2.4 MICROEMULSIONES

Ciertos surfactantes, a menudo en combinación con cosurfactantes (anfifílicos tales como alcoholes de cadena corta), son capaces de solubilizar cantidades apreciables de hidrocarburo y agua en una fase en equilibrio termodinámico la cual puede ser transparente o traslúcida. Sistemas de este tipo fueron observados primeramente por Hoar y Schulman (1943) y fueron denominadas como hidromicelas oleopáticas cuando el aceite era la fase continua y como oleomicelas hidropáticas cuando la fase continua era la fase acuosa. Más tarde, Bowcott y Schulman (1955) las identificaron como emulsiones y fué hasta 1959 cuando Schulman y otros las llamaron microemulsiones.

Las microemulsiones pueden ser monofásicas o estar en equilibrio con una fase acuosa, con una fase oleica, o ambas fases a la vez(44). Estos casos se muestran esquemáticamente en la figura 2.13. Los sistemas multifásicos, en los cuales una de las fases es una microemulsión, tienen la característica de producir tensiones interfaciales  $\sigma$  y bajas.

Los sistemas formados por hidrocarburo, agua y surfactante pueden formar mezclas que van desde los sistemas micelares termodinámicamente estables hasta las emulsiones ópacas y lechosas, las cuales son inestables termodinámicamente.

Las fases transparentes o traslúcidas de hidrocarburo, agua y surfactante, donde las gotículas son aproximadamente menores que 500 Å, han sido llamadas microemulsiones(34,44,45), soluciones de micelas hinchadas(40,46,47), soluciones micelares o fases mesotrópicas(48-50) o emulsiones micelares. Aquí definimos a las microemulsiones como fases líquidas isotrópicas, transparentes o traslúcidas microestructuradas, en equilibrio termodinámico que contienen agua o salmuera, hidrocarburo y surfactante; algunas



**Figura 2.13 Aspectos de una microemulsión cuando esta en equilibrio con una fase oléica (2) una fase acuosa (2) o bien ambas a la vez (3).**

veces se requiere de un alcohol o bien de un anfifílico (llamado cosolvente o cosurfactante), para la formación de una microemulsión(51). Sin embargo, el mecanismo de formación de microemulsiones todavía no está claramente definido. Para que una emulsión de aceite y agua pueda formarse espontáneamente es necesario que el cambio en la energía libre de Gibbs en el proceso de mezclado sea cero o negativo. Esto implica que el valor de la tensión superficial deberá ser cero o negativo. Pero debido a que los valores negativos de la tensión superficial entre el agua y el hidrocarburo no son posibles, valores positivos muy pequeños (casi cero) pueden lograrse mediante la adición de un surfactante. Si el surfactante es de tipo iónico, además de estabilizar la emulsión mediante una reducción de la tensión superficial, proporciona barreras estéricas y electrostáticas que impiden o disminuyen la coalescencia de la fase dispersa.

La adición de un alcohol, variación de temperatura, o la selección del surfactante adecuado puede proporcionar la energía libre adicional (entrópica o entálpica) para que el cambio en la energía libre de Gibbs sea negativo. El cambio negativo en la energía libre de Gibbs es condición necesaria y suficiente para la estabilidad termodinámica.

Una aproximación a estos problemas se basa en que los sistemas dispersos termodinámicamente estables pueden existir debido a valores positivos pequeños de la tensión superficial si el incremento de la energía libre superficial en la formación de gotículas es compensado por el incremento de la entropía de mezclado.

Experimentalmente, utilizando dispersión de rayos X a ángulo pequeño, se ha comprobado que la adición de pequeñas cantidades de hidrocarburo a una solución acuosa de surfactante, produce una microemulsión de aceite en agua (o/w), en donde la estructura más probable es la de un conjunto de micelas hinchadas con aceite dispersas en un medio acuoso (figura 2.8).

En forma similar, al agregar pequeñas cantidades de agua a una solución oleica de surfactante se produce una microemulsión de agua en aceite (w/o) cuya estructura es la de micelas hinchadas de agua dispersas en un medio oleico (figura 2.8).

En ambos casos, las micelas están estabilizadas por el surfactante el cual separa el agua (o aceite) del interior de la micela del aceite (o agua) que la rodea. Si se agrega más aceite (o agua) a la solución de surfactante, las micelas crecen debido a que solubilizan más aceite (o agua). Tales micelas hinchadas dispersas en la microemulsión han sido llamadas "gotículas" (droplets).

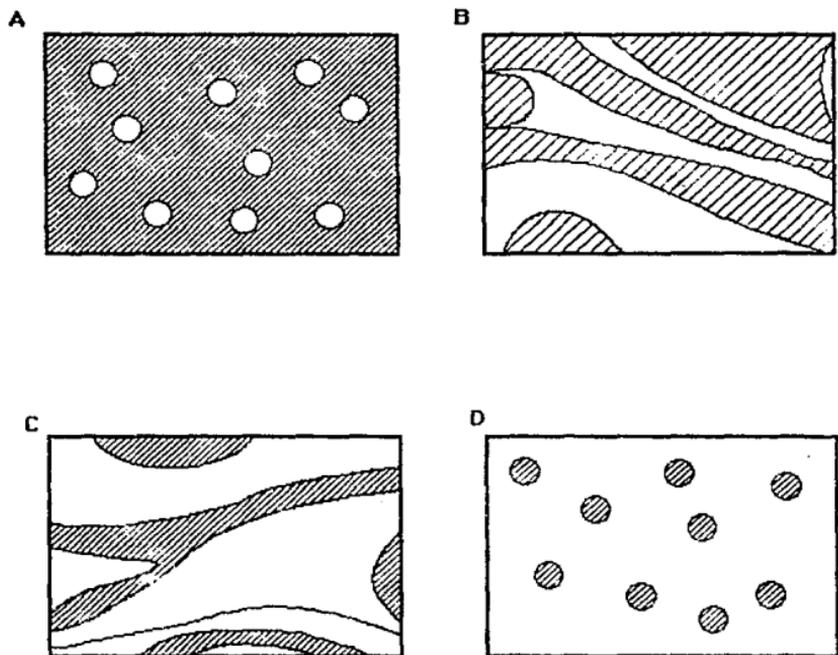
Actualmente es bien aceptada la estructura de una microemulsión como gotículas dispersas en una fase continua cuando la concentración de la fase dispersa es pequeña. Se ha sugerido que, conforme se incrementa la fracción en volumen de la fase dispersa, esta estructura persiste, aumentando simplemente el número y/o el tamaño de las gotículas. Desde este punto de vista, existe una concentración de la fase dispersa arriba de la cual la estructura de la microemulsión se invierte abruptamente de aceite en agua (o/w), a agua en aceite (w/o) y viceversa. Un

mecanismo alterno fue propuesto por Scriven. En lugar de una transición abrupta, Scriven propuso la formación de estructuras bicontinuas en microemulsiones que contienen cantidades apreciables (casi iguales) de aceite y agua. Estas estructuras contienen dominios de aceite y agua separados por capas de surfactante que se expanden y contraen caóticamente y que se

encuentran interpenetradas. La figura 2.14 muestra el cambio de la estructura de la microemulsión al variar la relación aceite/agua. La figura 2.15 (18) es una representación pictórica de la estructura bicontinua de una microemulsión. Los ductos representan el lugar donde se alojan las moléculas del surfactante y del cosurfactante, mientras que en su interior se encuentra la fase continua en agua y en su exterior, la fase continua oleica.

Otras estructuras de microemulsiones que contienen cantidades apreciables de agua y aceite a altas concentraciones de surfactante han sido sugeridas. Por ejemplo se pueden citar, la estructura lamelar(53), la estructura rombododecahédrica(54,55) o RDH, y la estructura cosubilizada(53,55,56).

Dada la necesidad de conocer y estudiar las estructuras de las micelas y de las microemulsiones, se han usado muchas técnicas fisicoquímicas, electroquímicas y espectroscópicas como las ya mencionadas.

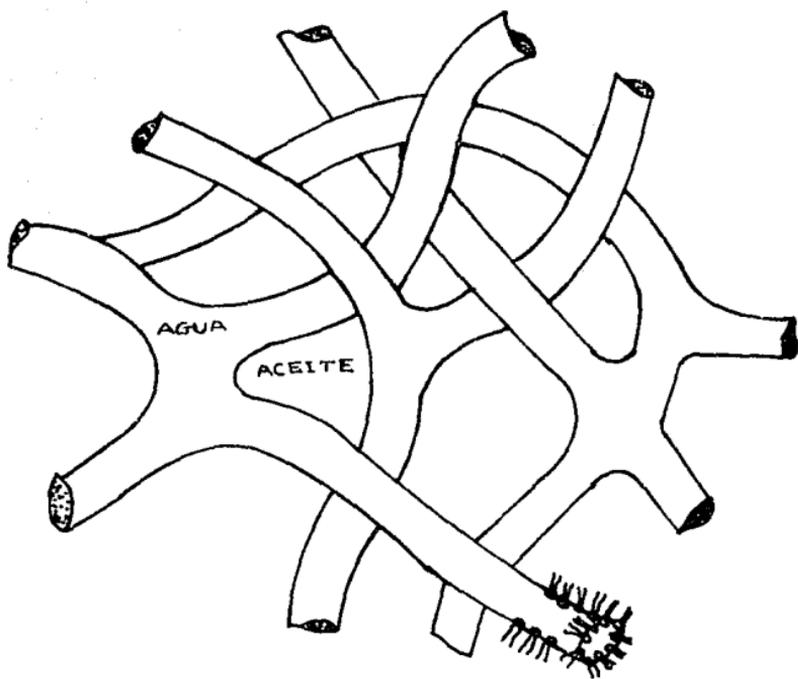


**A:** Geometría a una relación aceite/agua muy baja.

**B-C:** Estructuras bicontinuas a relaciones aceite/agua cercanas a la unidad.

**D:** Geometría a relaciones aceite/agua altas.

**Figura 2.14** Secuencia de los estados de cambio de una transición a otra, cambio de estructura al variar la relación aceite/agua.



**Figuro 2.15 Modelo tridimensional de un sistema bicontínuo.**

Estudios previos, Gant et (62) reportó las regiones de estabilidad de microemulsiones tipo o/w de estireno y poliestireno, y encontró que la estabilidad de las microemulsiones estaba directamente relacionada a la solubilidad del polímero en el surfactante.

Mitchell y Ninham (22,31) han propuesto que el empaquetamiento molecular juega un papel crucial en la determinación de la estructuras permitidas para el caso de disoluciones de surfactantes diluidas.

Por simplicidad se considera una micela esférica. De radio,  $R'$ , área superficial del grupo cabeza,  $A$ , y el volumen de la cadena hidrofóbica,  $V$ , están relacionadas:

$$V/A = R'^2/3$$

El radio de una micela esférica no puede ser mayor que la longitud crítica,  $l_c$ , sino ligeramente menor que la longitud de la cadena hidrocarbonada completamente extendida, si se asumen que el grupo cabeza nunca se mueve en la coraza. Cuando  $V/A_0 l_c > 1/3$  micelas esféricas no se formarán hasta  $A > A_0$ . La condición crítica de formación de esferas es:  $V/A_0 l_c = 1/3$ ; para micelas cilíndricas  $V/A_0 l_c = 1/2$ ; y para bicapas planares  $V/A_0 l_c = 1$ .

Cualquier estructura agregada debe de satisfacer dos puntos básicos del criterio:

a) Ningun punto dentro del agregado puede estar más allá de la superficie de tensión  $l_c$ .

b) El volumen total de la coraza de hidrocarburo,  $v$ , y el área de superficie total,  $A'$ , deben satisfacer  $v/V = A'/A_0 = n$ , donde  $n$  es el número de agregación. Aquí  $V$  es el volumen ocupado por una molécula simple de hidrocarburo de la longitud apropiada en el estado líquido. Este criterio es aproximado desde que se asume que el área superficial media por cabeza de grupo es igual a  $A_0$ .

Entre una esfera y un cilindro uno esperaria razonablemente encontrar una variedad de formas transitorias. Si consideramos un surfactante con un grupo cabeza de superficie A y volumen V; para el caso de una micela o vesicula bicapa donde el radio de curvatura local R1 y R2 se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{V}{A} = l \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{l^2}{3R_1R_2} \right]$$

l es la longitud hidrocarbonada del anfifilo.

Para esferas:  $R_1 = R_2$

Para cilindros  $R_1 = \infty$

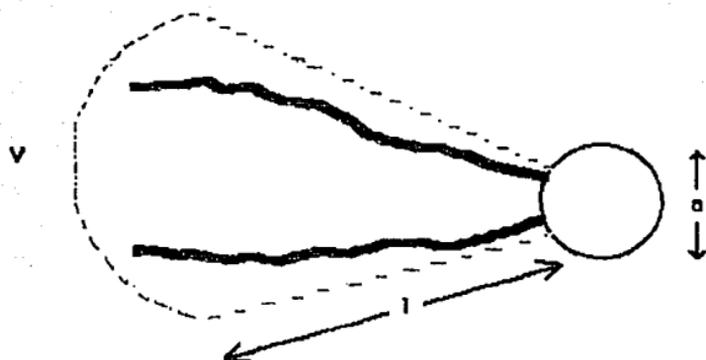
Para superficies planas  $R_1 = R_2 = \infty$

Se puede predecir que bicapas o vesiculas existen en  $1/2 < V/Aolc < 1$ . Para estructuras invertidas existen en  $V/Aolc > 1$ .

#### 2.4.1 ESTABILIDAD DE MICROEMULSIONES

Se ha notado que es posible formar una dispersion espontanea en pequenas goticulas para tensiones interfaciales positivas. Por ejemplo, puede prepararse una emulsion de tolueno en agua espontaneamente si se agrega una solucion de tolueno en alcohol al agua. El alcohol se difunde en el agua y arrastra al tolueno en forma de pequenas gotitas. El incremento de la energia libre asociada con la formacion de gotas con una tension interfacial de 36 dinas/cm<sup>2</sup> es mas que compensado por la energia libre de mezclado del alcohol con el agua. La energia libre neta para el proceso es negativa e indica dispersion espontanea pero no se obtiene un estado estable. El criterio para la estabilidad completa es que la energia libre en funcion del radio sea un minimo y que su valor sea el mas pequeno que aquel de la fase entera. Una aproximacion que se halló (65) para explicar este hecho, es que el equilibrio se alcanza mediante un balance entre la presion de Donnan debido a la mas alta concentracion en la gota de microemulsion y la presion asociada con una tension interfacial positiva. Esta suposicion implica que los iones

## MODELO GEOMETRICO EMPACADO



$$\text{Parámetro efectivo del surfactante} = \frac{V_{ef}}{a_{ef} l_{ef}}$$

Donde:

**l:** longitud de cadena extendida

**V:** volumen de la cadena

**a:** área efectiva del grupo

$V/la < 1/3$	Micelas esféricas
$1/3 < V/la < 1/2$	Micelas cilíndricas polidispersas
$1/2 < V/la < 1$	Vesículas o bicapas
$1 < V/la$	Estructuras invertidas

Figura 2.16 Representación geométrica de una molécula de surfactante y sus parámetros.

dentro de la micela acuosa están a un potencial uniforme y que el tensoactivo mezclado y disperso en la capa de la gotícula está completamente sin ionizar, de esto se desprende que es esencial la presencia de electrólitos para la formación de microemulsión, lo que hace que esta teoría sea inaplicable a aquellos sistemas que son insensibles a la concentración de electrólitos.

Otra aproximación más, reside en la idea de que los sistemas dispersos termodinámicamente estables pueden existir a valores positivos pequeños de la tensión interfacial si el incremento de la energía libre superficial en la formación de las gotas de emulsión compensa por el incremento en la entropía de mezclado (66).

El cambio de la energía libre para dispersar un  $\text{cm}^3$  de una fase condensada para formar un sistema coloidal monodisperso ideal conteniendo  $n_1$  de partículas esféricas con radio  $r$  puede escribirse como:

$$\Delta G = 4\pi r^2 n_1 \gamma - T \Delta S_m \quad (1)$$

donde  $\gamma$  es la tensión interfacial y  $\Delta S_m$  es el incremento en la entropía configuracional del sistema para mezclar  $n_1$  partículas con  $n_2$  del medio dispersante. La entropía ideal de mezclado se da por:

$$\Delta S_m = -k \left[ n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right] \quad (2)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzman. Si  $n_2 \gg n_1$ ,

$$\Delta S_m = k n_1 \ln \frac{n_2}{n_1} \quad (3)$$

Como  $n_1 = \frac{1 \text{ cm}^3}{\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \left(\frac{3}{4\pi r^3}\right)$

se obtiene:

$$\Delta G = \frac{3\gamma}{r} - \frac{3\beta}{4\pi r^2} kT \quad \text{donde } \beta = \ln \left( \frac{n_2}{n_1} \right) \quad (5)$$

siendo  $\beta$  del orden de  $10^{-12}$  para las relaciones de  $n_1, n_2$  de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$ .

Cuando  $\Delta G = 0$ ,  $r = r_0$  donde  $r_0$  está dado por:

$$r_0 = \left( \frac{\beta kT}{4\pi\gamma} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Si  $r$  es igual o menor que la disminución molecular  $b$ , entonces la fase coloidal no puede existir. La condición para formar la dispersión coloidal espontánea es que  $r_0 \gg b$ , por lo que la anterior ecuación toma la forma:

$$\frac{r_0}{b} = \left( \frac{\beta kT}{4\pi b^2 \gamma} \right)^{1/2} \gg 1 \quad (7)$$

De esta relación se nota que, para lograr el cumplimiento  $r_0 \gg b$ , la tensión interfacial  $\gamma$  debe ser lo más pequeña posible.

**3 GENERALIDADES  
DE  
POLIMEROS**

### 3.1 GENERALIDADES

El vocablo polímero significa una molécula constituida por la repetición de una unidad más simple: el mero (del latín merus; puro, simple y que no tiene mezcla de otra cosa) ó monómero.

Además de polímero también se usa la palabra macromolécula (molécula grande). Las moléculas de estructura compleja pueden describirse mejor con este nombre que con el de "polímero", puesto que este último lleva la connotación de una unidad simple que se repite (57).

Las propiedades de una molécula varían al modificarse su tamaño. Tanto el punto de fusión como la resistencia son proporcionales al tamaño de las moléculas (58).

La naturaleza ha sintetizado polímeros como la celulosa, antes de la invención de los productos sintéticos por el hombre. El hombre primitivo usó los polímeros naturales para obtener herramientas y armas, pero no fue sino hasta el siglo XX que el hombre empezó a modificar los polímeros para crear plásticos, que se hacían al principio modificando los materiales poliméricos naturales (58).

En 1900, Weber suponía que el hule natural era verdaderamente macromolécula, no contó con el apoyo de los investigadores de la época, fue hasta 1922 con los trabajos de H. Staudinger, que se empezó a debatir seriamente sobre la estructura de estos compuestos. Fue a partir de los años 30 cuando se produjo un desarrollo explosivo de la industria de los polímeros precedido de una intensa investigación, y así, en 1931, se produce el hule sintético (neopreno), en 1933 se produce el poli-etileno (ICI Inglaterra), en 1935 Carothers sintetiza el nylon, en 1936 Rohm and Haas comercializa el poli-metil-metacrilato (PMMA), en 1937 sale al mercado el poli-estireno, etc.. En fin sería difícil enumerar todos los adelantos logrados a la fecha en el estudio de

los polímeros; sólo se mencionará que su campo de acción es muy amplio ya que abarca los polímeros naturales (celulosa, hule, etc.), así como, los polímeros sintéticos (59).

### 3.2. CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS

#### 3.2.1. En base a su estructura.

De acuerdo a su estructura en el espacio, los polímeros pueden ser: lineales, ramificados y entrecruzados (ó reticulados). De acuerdo a su estructura química pueden ser: homopolímero, copolímero y terpolímero.

Homopolímero es aquel que a lo largo de la cadena tiene un solo tipo de monómero (unidad de repetición dentro de la estructura polimeral). Copolímero es el compuesto que se forma cuando entran juntos dos monómeros a la reacción de polimerización. Terpolímero compuesto que se forma cuando entran tres monómeros a la reacción de polimerización.

#### 3.2.2. En base a su reacción a la temperatura.

El comportamiento de los plásticos a altas temperaturas constituye un factor importante en el uso económico y en la estabilidad del uso final de un producto.

Por su comportamiento con la temperatura los polímeros pueden ser:

Termoplásticos, materiales que se ablandan y fluyen al aplicarseles calor y presión.

Termofijos, materiales que una vez calentados reaccionan irreversiblemente, de manera que las aplicaciones subsiguientes de

calor y presión no originan que se ablanden y fluyan.

### 3.2.3. En base a su mecanismo de reacción.

Se han clasificado los polímeros por adición y por pasos. Con el mecanismo por adición envuelve comunmente reacciones en cadena y el mecanismo por pasos varias reacciones de condensación, generalmente se les llama indistintamente polímeros por adición ó por cadena y polímeros por pasos ó por condensación.

## 3.3. POLIMERIZACION

La polimerización es el proceso de unir entre sí pequeñas moléculas por enlaces covalentes (52). Cuando se parte de un solo tipo de moléculas se habla de homopolimerización y cuando son dos ó más moléculas de partida se habla de copolimerización (60).

### 3.3.1. Mecanismos.

#### 3.3.1.1. Polimerización por etapas.

En una polimerización por etapas común, cada polímero que se forma puede continuar reaccionando con el monómero ó con otros productos. Cada dímero, trímero, etc., es tan reactivo como el monómero.

El tipo de productos formados en una reacción de condensación está dada por la funcionalidad del monómero. Dicha funcionalidad la definió Carothers como el número de enlaces que puede formar un monómero dado (61).

Las reacciones de policondensación se producen por simple

calentamiento ó por la acción de los mismos catalizadores empleados para reacciones análogas entre moléculas monofuncionales. La policondensación consiste en una serie de reacciones entre una cadena en crecimiento y una molécula pequeña o entre dos cadenas en crecimiento.

### 3.3.1.2. Polimerización en cadena ó adición.

La polimerización por adición involucra reacciones en cadena que pueden ser portadoras de un ión ó una sustancia reactiva con un electrón sin aparear llamado "radical libre" (60).

El radical libre es capaz de reaccionar abriendo el doble enlace del monómero y adicionándolo sobre un electrón remanente sin aparear. En un tiempo demasiado corto una gran cantidad de monómero es adicionado sucesivamente para aumentar la longitud de cadena; finalmente dos radicales libres reaccionan para anular la actividad de la cadena de una ó más moléculas poliméricas.

El mecanismo de la polimerización por radicales se considera dividido en tres etapas:

Reacción de iniciación, es la creación de un centro "activo", es decir, un radical libre e inmediatamente se produce la fijación de una primera molécula de monómero.

Reacción de propagación, el crecimiento de las cadenas se efectúa por fijación sucesiva del monómero sobre los centros activos.

Reacción de terminación, el crecimiento de los radicales se detiene por combinación de los radicales entre ellos mismos.

A estas tres reacciones conviene añadir una reacción importante: la reacción de transferencia que es de hecho un

desplazamiento de radicales.

### Reacción de iniciación:

Se produce generalmente de dos formas: térmica ó fotoquímica y por la utilización de un iniciador.

La acción del calor y de la luz descompone el monómero en dos radicales libres. Estos radicales son capaces de iniciar la polimerización. Esto se usa frecuentemente en industrias, aunque una desventaja es que la formación de los radicales es lenta aún con temperaturas elevadas, lo que da lugar a velocidades de polimerización bajas.

Un iniciador de polimerización es un compuesto capaz de producir radicales libres generalmente por elevación de temperatura. Su empleo asegura una cantidad dada de radicales libres a una temperatura mucho más baja que por iniciación únicamente térmica. La molécula de iniciador se divide para dar generalmente dos radicales:

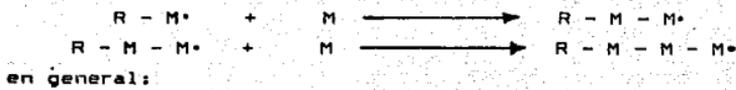


Una vez formado el radical es añadido al doble enlace del monómero:



### Reacción de propagación:

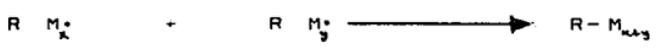
Consiste en la adición de varios monómeros, después de la reacción de iniciación se tiene:



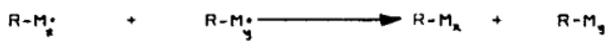
**Reacción de terminación:**

Existen dos tipos:

a) Terminación por adición. Los electrones impares de dos radicales en crecimiento se unen, es decir, se combinan de nuevo para formar un enlace covalente. Dos radicales en crecimiento se unen para formar una sola cadena.



b) Terminación por desproporción ó dismutación. El hidrógeno final de uno de los dos radicales en crecimiento y su electrón libre se fijan sobre el segundo radical. Entonces se obtienen dos cadenas macromoleculares, una terminada por una extremidad saturada y la otra por un doble enlace.



Durante la polimerización la destrucción de los radicales se puede producir ya sea por uno de los mecanismos ó por los dos al mismo tiempo (61)

**Reacción de transferencia:**

Las reacciones de transferencia producen igualmente la destrucción de un radical en crecimiento, pero, al contrario de las reacciones de terminación ellas dan nacimiento a otro radical

libre, capaz de reaccionar, en ciertos casos, con el monómero (59).

### 3.3.2.1. Polimerización en masa.

El monómero líquido se polimeriza por la acción del calor en presencia de un iniciador conveniente, pero en ausencia de disolvente. El medio reaccionante se hace cada vez más viscoso conforme aumenta, el líquido se torna más viscoso y puede solidificarse, y si a partir de cierto grado de polimerización el polímero es insoluble en el monómero, se precipita.

Este procedimiento da polímeros muy puros, pero bastante polidispersos, ya que la masa al hacerse más viscosa dificulta la agitación y el calentamiento uniforme. Además, las reacciones de polimerización por ser exotérmicas, producen aceleraciones que a veces toman un carácter explosivo. Sin embargo, el método se emplea para obtener directamente el polímero con la forma de un molde.

### 3.3.2.2. Polimerización en solución.

Permite realizar una reacción más regular. El polímero puede ser soluble en el disolvente ó bien a partir de cierto grado de polimerización precipitar. Este método exige sin embargo, una gran cantidad de disolvente para el efecto de limitar la viscosidad del medio, y posteriormente el disolvente es eliminado del polímero y recuperado para evitar un alto costo de fabricación.

Este método tiene la ventaja de que se limita la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente y operando con disolventes de punto de ebullición bajo se obtienen polímeros de pesos moleculares muy elevados en el caso de polimerizaciones

muy exotérmicas. Este tipo de polimerización se emplea sobre todo cuando el polímero final va a aplicarse en forma disuelta, como el caso de adhesivos y barnices.

### 3.3.2.3. Polimerización en emulsión.

Presenta la gran ventaja de sustituir por agua los disolventes costosos utilizados como medio de dispersión. Los monómeros al ser generalmente insolubles en agua ó muy poco solubles, se emulsionan con agentes emulsificantes. La iniciación de la polimerización está localizada en el medio acuoso y no en el interior ó en la superficie de las gotitas de monómero.

El resultado de la polimerización es un látex, emulsión acuosa de polímero, que se puede emplear directamente para ciertas aplicaciones. Igualmente se puede evaporar este látex y obtener el polímero sólido. La polimerización en emulsión tiene el inconveniente de dar polímeros difíciles de separar de las impurezas.

### 3.3.2.4. Polimerización en suspensión.

El monómero se dispersa en el medio acuoso, en gotitas relativamente gruesas utilizando como únicos agentes aditivos un estabilizador que impide la coalescencia de las gotitas y un agente tenso-activo que regula el tamaño. El iniciador debe ser soluble en las gotas de monómero.

El polímero se presenta finalmente en forma de perlas fáciles de lavar y que retienen pocas impurezas debido a su pequeña superficie específica; es necesario, sin embargo, eliminar perfectamente el agente tenso-activo por medio de un electrólito fuerte.

### 3.3.2.5. Polimerización en microemulsión.

Recientemente la polimerización en microemulsión ha atraído la atención como proceso alternativo para la síntesis de polímeros. Debido a que una microemulsión presenta una gran variedad de microestructuras, desde sistemas tipo o/w hasta estructuras w/o, se espera que el mecanismo de reacción, así como las características del producto final dependan de factores tan complejos como son el tipo de surfactante, monómero, composición, etc., los cuales influyen en la estructura de la microemulsión. Además, cuando se utilizan cosurfactantes, los cuales generalmente son alcoholes de cadena corta, éstos pueden actuar como agentes de transferencia de cadena y/o afectar la estabilidad del sistema por desorción del surfactante de las partículas del polímero. Lo anterior ha sido observado en los trabajos publicados sobre este tema (3). A continuación se presenta un breve resumen de los resultados obtenidos por diferentes autores en algunos sistemas reportados en la literatura.

Stoffer y Bone (67,68) reportaron la polimerización de metilacrilato y metil metacrilato en microemulsiones preparadas con agua, SDS, pentanol y monómero. Encontraron un comportamiento similar a la polimerización en solución. También investigaron el efecto que tiene la adición de persulfato de amonio (iniciador) en la extensión de la región unifásica y encontraron que prácticamente no era alterada cuando se utilizaban concentraciones típicamente usadas en una polimerización.

Gan et al. (69) efectuaron la polimerización de estireno en microemulsiones tipo o/w formadas con SDS, agua, estireno y cosurfactante (pentanol y butilcelosolve). Encontraron que la región unifásica se reduce considerablemente conforme transcurre la polimerización. También efectuaron un estudio de la

estabilidad de las microemulsiones al incorporar poliestireno en las mismas.

La drástica reducción en la extensión de la región de una fase ha sido reportada por Candau y Leong (70) para microemulsiones tipo w/o en las cuales se utilizaban monómero y dímero de estireno. Sus resultados indican que la reducción en la solubilización de agua se debe a la incompatibilidad del dímero con el surfactante y cosurfactante más que a efectos entrópicos.

Leong y Candau (71,72) efectuaron la polimerización de acrilamida en microemulsiones tipo w/o formadas con AOT, agua, tolueno y acrilamida. Obtuvieron latex inversos de poli-acrilamida en tolueno los cuales eran estables y transparentes. La conversión de monómero a polímero se llevó a cabo en menos de 30 minutos a 45°C. Asimismo, proponen que el AOT o las impurezas presentes en el mismo, pueden participar en la iniciación de las cadenas del polímero. El peso molecular del polímero es del orden de  $10^5$  y se encuentra en un estado colapsado dentro de las partículas ya que el radio de giro es mayor que el tamaño de las partículas.

Atik y Thomas (73) polimerizaron estireno en microemulsiones tipo o/w usando AIBN como iniciador a 60°C y por descomposición fotolítica con una fuente de rayos (tao). El producto final consistía de un látex con partículas monodispersas de 350 y 200 Å respectivamente.

Jayakrishnan y Shah (74) polimerizaron estireno y metacrilato de metilo en microemulsiones tipo o/w preparadas con surfactantes comerciales. En su trabajo compararon la polimerización en emulsión y en microemulsión. Sin embargo, los sistemas estudiados no fueron estables durante el transcurso de la polimerización.

Kuo et. al. (75) polimerizaron estireno en una microemulsión

de cinco componentes (dodecilsulfato de sodio, tolueno, estireno, pentanol y agua). Como iniciador utilizaron dibencilcetona. La polimerización se llevó a cabo a 25 °C mediante radiación con una fuente de luz ultravioleta. El látex obtenido fue estable y transparente con partículas monodispersas de 300 a 600 Å sólo cuando se empleó tolueno. En ausencia de tolueno, las microemulsiones eran inestables y precipitaban durante la polimerización. Los pesos moleculares eran del orden de  $10^6$  y la polidispersidad fué de 1.6 a 2.2.

Todos los estudios sobre polimerización en microemulsión realizados a la fecha fueron efectuados con sistemas de 4 ó 5 componentes, los cuales son más difíciles de interpretar. Un conocimiento más adecuado se obtiene estudiando sistemas simples (de 3 componentes) tal como se realizó en esta tesis. Una vez comprendidos los sistemas simples, se puede averiguar el efecto de añadir otro componente tal como cosurfactante, electrólitos, etc..

## 4 EXPERIMENTACION

#### 4.1 MATERIALES Y REACTIVOS

El bromuro de dodeciltrimetilamonio se obtuvo de Aldrich y Tokyo Kasei (pureza mayor del 99%), el bromuro de didodecildimetilamonio se obtuvo de Eastman Kodak Co. (pureza mayor del 98%). Como iniciador se utilizó persulfato de potasio (K2S2O8) de Productos Químicos Monterrey, S.A. (pureza mayor del 99.5%). Para inhibir el curso de la polimerización se utilizó hidroquinona purificada de Productos Monterrey, S.A.. El agua bidestilada se obtuvo de Productos Selectropura, S.A. (conductividad menor que 7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Como monómero se utilizó el metil metacrilato de Poliformas de Jalisco, S.A.. Este último se destiló a un vacío de 100 mm Hg y temperatura ambiente para eliminar el inhibidor y los residuos de polímero. La hidroquinona 1-4 (OH)2C6H4, peso molecular 110.11, fue adquirida de Productos Químicos Monterrey y fue usada para inhibir la reacción. Como iniciador se utilizó el persulfato de potasio (K2S2O8) con una pureza del 99.5% de Productos Químicos Monterrey. Todos estos reactivos fueron utilizados como provenían del proveedor.

Las muestras fueron preparadas en ampollitas de 1 ml. provenientes de 20th. Century Chemicals o en frascos de vidrio (viales) de 5 y 20 ml. provistos con tapa roscada de baquelita, provenientes de Fisher Scientific.

Todo el material de vidrio, ampollitas y viales fueron previamente lavados con agua destilada y secados en una estufa.

#### PROPIEDADES DEL METIL METACRILATO.

Polimeriza fácilmente formando un plástico claro conocido como: lucite, plexiglas, perspex; soluble en metil etil cetona, tetrahidrofurano, ésteres aromáticos e hidrocarburos clorados. Se usa en la manufactura de resinas y plásticos de metacrilato.

La pureza con que se obtiene es aproximadamente del 99%, índice de refracción  $\eta = 1.4140$ , densidad a  $25^{\circ}\text{C} = 0.94 \text{ g/ml}$ , punto de ebullición a una atmósfera =  $100^{\circ}\text{C}$  y el calor de polimerización es de  $48.6 \text{ KJ/mol}$ .

Es inhibido con 10 ppm de mono metil etil hidroquinona, el metil metacrilato es un líquido de olor característico suave y tóxico (61).

#### 4.2 PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

Para determinar la región unifásica se prepararon muestras en las ampollitas de 1 ml, pesando las cantidades adecuadas de los diferentes componentes (DTAB:DDAB/metil metacrilato/agua) en cada ampollita. Para evitar pérdidas por evaporación las ampollitas fueron tapadas con una película plástica llamada parafilm y posteriormente selladas a la flama con soplete.

Para delimitar la región del sistema DTAB:DDAB/metil metacrilato/agua (con una relación de DTAB/DDAB= 2 o solamente DTAB), se prepararon muestras variando la concentración de metil metacrilato a lo largo de líneas de relación constante de surfactante a agua (s/w). En base a lo anterior se localizó en forma aproximada la región unifásica la cual fue posteriormente definida con más exactitud. Todas las muestras fueron mantenidas en un baño a temperatura constante de  $25^{\circ}\text{C}$  y  $60^{\circ}\text{C}$ . Las muestras fueron agitadas periódicamente y dejadas en reposo para determinar el comportamiento de estas, esto es, si se mantenían en una fase transparente o translúcida ó si se separaban en dos o más fases ya fueran turbias o lechosas.

Una vez determinado el diagrama de fases, se prepararon muestras de 10 g en frascos de 20 ml, siguiendo la líneas de relación de surfactante a agua constantes y con un contenido de

metil metacrilato variable que abarcara toda la región unifásica. Después de ser pesadas, agitadas utilizando agitador magnético se colocaban en un baño a 25°C para posteriormente efectuar las mediciones de conductividad.

El diagrama de fases del sistema anterior también fue determinado a 60 °C utilizando el procedimiento descrito arriba. Una vez localizada la región unifásica, se midieron las conductividades de las muestras a lo largo de las líneas s/w.

También se trató de localizar una región donde se formarían microemulsiones monofásicas en el sistema metil metacrilato/agua/surfactante a 25 °C en donde el surfactante era una mezcla de DTAB y DDAB en una relación igual a 2 o únicamente DTAB.

Finalmente, se determinó la región unifásica a 25°C para el sistema DTAB/metil metacrilato/agua y se midieron las conductividades eléctricas de microemulsiones en la región monofásica. Este sistema es de particular interés puesto que dependiendo de la magnitud de la región donde es posible formar microemulsiones se procederá a delimitar regiones dentro del diagrama donde sea posible polimerizar al metil metacrilato con el fin de formar microlátex monodispersos.

#### 4.3 TÉCNICA EXPERIMENTAL.

##### 4.3.1 CONDUCTIMETRÍA.

A diferencia de los metales, en los cuales la corriente eléctrica se origina sólo por el movimiento de los electrones, en los electrólitos, la corriente eléctrica se origina por el transporte de iones positivos y negativos. Esta migración de iones va siempre acompañada por cambios químicos en los

electrodos que son muy característicos y específicos de las substancias que componen el conductor y los electrodos. Además, mientras que la resistencia de los conductores metálicos aumenta con la temperatura, la de los electrolitos disminuye, debido a que los iones se pueden mover a través de la solución con más facilidad a temperaturas elevadas, donde la viscosidad es más baja y existe una menor solvatación de los iones.

La unidad SI de resistencia eléctrica es el ohm, el cual se representa por la letra  $\Omega$ . El ohm se define como V/A, donde V está en voltios y A en amperios.

La resistencia eléctrica R, de un conductor uniforme es directamente proporcional a su longitud (36), e inversamente proporcional a su área de sección transversal (A), es decir:

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{kA}$$

Donde la constante de proporcionalidad ( $\rho$ ) recibe el nombre de resistividad y la constante de proporcionalidad inversa (k), se denomina conductividad.

La conductividad en el sistema internacional tiene unidades de (ohm) m o siemens (m).

La conductividad k de un electrolito es inversamente proporcional a la resistencia medida en una celda:

$$k = \frac{\kappa}{R}$$

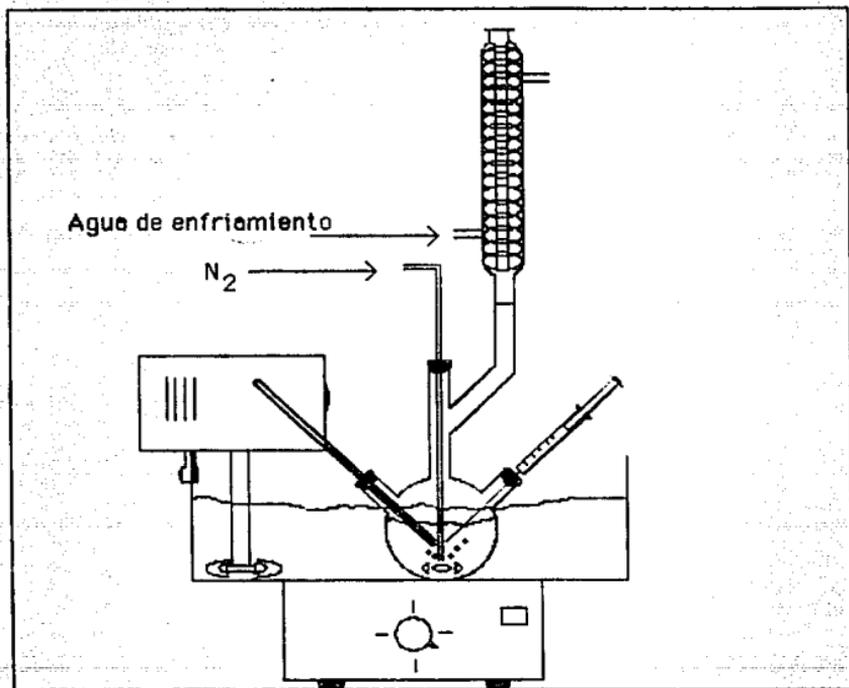
La constante de celda (también representada por  $\theta$ ), se determina midiendo la resistencia de la celda cuando contiene una

solución de conductividad eléctrica conocida.

Para medir resistencias de soluciones electrolíticas se emplea un puente de Wheatstone ó un conductímetro (76). En esta tesis se utilizó un conductímetro Orion Research Modelo 101 operando a 80 Hz para conductividades bajas y a 1000 Hz para conductividades altas ( 10 S.cm ).

#### 4.3.2 Descripción del sistema de reacción.

El equipo de reacción utilizado consiste de un matraz de vidrio de tres bocas de una capacidad de 100 ml.. El procedimiento seguido para efectuar las reacciones de polimerización es el siguiente: el reactor es cargado con el surfactante y el agua, colocando éste en un baño termoestabilizado a temperatura constante de 60°C; se deja burbujear nitrógeno (con el propósito de evacuar el oxígeno que se encuentra disuelto en la fase acuosa, ya que éste inhibe la descomposición del iniciador y por lo tanto su eficiencia. Además que durante el transcurso de la reacción nos garantiza una atmósfera inerte) al sistema aproximadamente 15 minutos, posteriormente se adiciona el metilmetacrilato y se prosigue burbujear nitrógeno por 5 minutos más. Se adiciona por último el iniciador el que previamente fue disuelto en una pequeña cantidad de agua y se empieza a tomar tiempo a partir de la adición del iniciador. Con ayuda de una jeringa hipodérmica, se extraen muestras de la mezcla reaccionante cada 10 minutos y éstas se colocan en viales que previamente fueron pesados y que contienen cada uno aproximadamente 1 ml. de solución de hidroquinona (0.05 M); esto es con el fin de inhibir la reacción, además para garantizar que la reacción sea inhibida se ponen las muestras extraídas en agua fría. Se toman doce muestras en total por cada corrida.



**Figura 4.3.2 Diagrama del reactor utilizado**

#### 4.3.2.1 Análisis gravimétrico.

El procedimiento seguido para la cuantificación de la conversión de la reacción de polimerización se desarrollo de la siguiente manera:

- 1.- Pesar el vial seco, anotando el número que le corresponde.
- 2.- Pesar la cantidad de solución de hidroquinona adicionada al vial.
- 3.- Pesar la cantidad de látex extraído del reactor.
- 4.- Llevar el vial con el látex-solución hidroquinona a secado durante aproximadamente 3 días y finalmente obtener el peso del solido perfectamente seco.
- 5.- Calculo de la conversión:

$$X(t) = 1 - \frac{C(t)}{C_0}$$

$$X(t) = 1 - \frac{W_R}{W_0}$$

$$X(t) = 1 - \frac{W_0 - W_P}{C_0 V_m}$$

$$X(t) = 1 - \frac{C_0 V_m - W_P}{C_0 V_m}$$

$$X(t) = \frac{C_0 V_m - C_0 V_m + W_P}{C_0 V_m}$$

$$X(t) = \frac{W_P}{C_0 V_m}$$

donde:

W<sub>0</sub>: Peso inicial de monómero.

W<sub>P</sub>: Peso del polímero.

C<sub>0</sub>: Concentración inicial del monómero.

X(t): Conversión a un tiempo t.

V<sub>m</sub>: Volumen de muestra.

W<sub>R</sub>: Peso de monómero residual.

## **5 RESULTADOS**

## 5.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se reportan los resultados experimentales obtenidos. Se determinó la extensión de la región unifásica, es decir, donde se forman microemulsiones. Además de establecer su microestructura mediante mediciones de conductividad eléctrica. Estas determinaciones fueron realizadas para los sistemas DTAB/MMA/AGUA y DTAB/DDAB = 2/1/MMA/AGUA a 25°C y 60 °C. El análisis de estas microemulsiones se hizo con el fin de localizar dentro de éstas, regiones donde sea posible obtener látex estables de polimetacrilato de metilo. También son incluidas las zonas donde fue posible obtener látex estables utilizando como iniciador (persulfato de potasio) al 1% en peso con respecto al metil metacrilato. Se realizó así mismo el estudio cinético para un punto donde fue posible obtener un látex estable para los sistemas en estudio. Siendo la variable a controlar, la concentración de iniciador persulfato de potasio a una temperatura de 60°C.

## 5.2 DIAGRAMAS DE FASE Y CONDUCTIVIDAD.

Como etapa inicial del proyecto se eligió como monómero al metil metacrilato, debido a que éste monómero ha sido estudiado ampliamente en otros procesos de polimerización. Además de ser relativamente barato y fácil de conseguir. Como surfactantes se eligieron al DDAB y al DTAB. El DDAB tiene un parámetro de surfactante  $v/al = 0.82$  y para el DTAB  $v/al = 1/3$ . Debido a esto el DDAB tienden a formar estructuras inversas y bicontinuas, mientras que el DTAB forma estructuras normales (micelas) en agua. Esto permite variar, en cierto modo, las estructuras de las microemulsiones para obtener valores intermedios del parámetro efectivo del surfactante entre el de DTAB y DDAB.

Las figuras 1 y 2 corresponden al sistema DTAB/MMA/Agua a 25°C y 60°C respectivamente. Puede apreciarse que la temperatura tiene muy poco efecto en la extensión de la región unifásica.

Las figuras 3 y 4 corresponden a los diagramas de fase del sistema DTAB/DDAB = 2/1/MMA/Agua a 25°C y 60°C respectivamente. Como puede apreciarse al aumentar la temperatura, la región unifásica aumenta considerablemente; así como también puede observarse de la comparación de las figuras 1 y 3 así como 2 y 4; que la presencia del DDAB tiende a aumentar la región unifásica en la zona inversa debido al valor del parámetro  $v/al = 0.82$ .

En las figuras 5 y 6 se muestran las conductividades a 25°C y 60°C del sistema formado con DTAB/MMA/Agua, obteniéndose para relaciones s/w de 5/95, 10/90, 15/85 y 20/80. Las conductividades son altas para todas las composiciones, lo cual sugiere que el medio acuoso forma la fase continua. Conforme aumenta el contenido de metil metacrilato, la conductividad aumenta a bajas concentraciones de MMA y a altas concentraciones disminuye, debido a que las micelas de surfactante proveen el medio de transporte de iones y son hinchadas con el monómero, lo que causa una disminución en la movilidad en el campo eléctrico. Además, como se sabe la adición de un monómero poco soluble en agua, disminuye la c.m.c. y también la carga neta por micela. La tendencia de las curvas a 25°C y 60°C son mayores, debido a que la temperatura disminuye la viscosidad del medio; facilitando así la movilidad de iones, debido a que la energía térmica provoca que el movimiento molecular aumente.

En la figura 7, se muestran las conductividades a 25°C del sistema formado por DTAB/DDAB= 2/1/MMA/Agua, obtenido para relaciones s/o de 30/70, 25/75, 20/80 y 15/85. Las conductividades son relativamente bajas para todas las composiciones y para todas las relaciones, aumenta la conductividad al aumentar el contenido de agua. Sin embargo, este aumento es menos pronunciado cuando

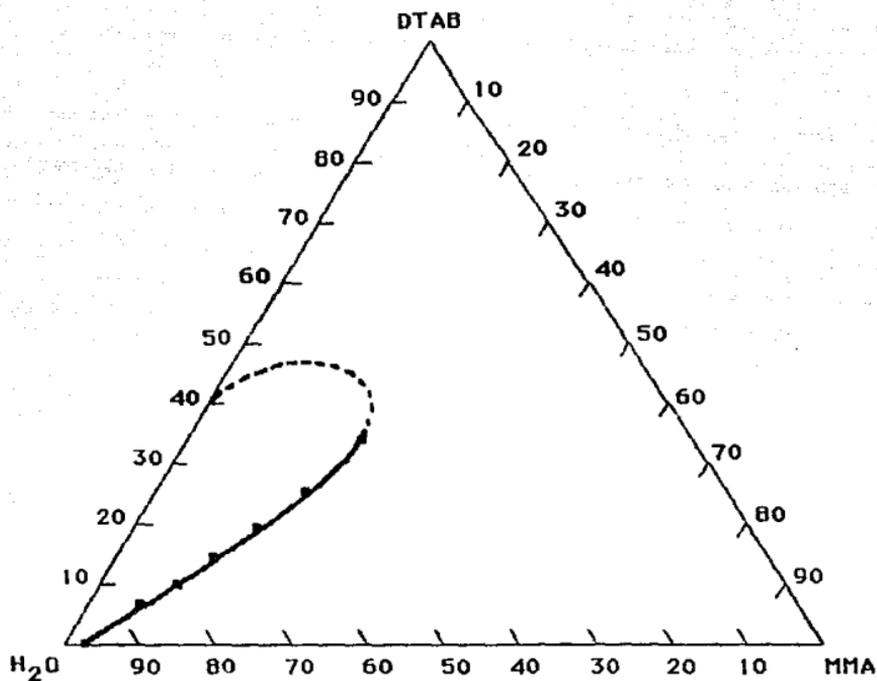


Figura 1. Diagrama parcial de fases (% en peso) mostrando la región unifásica para el sistema DTAB/MMA/H<sub>2</sub>O a 25 °C.

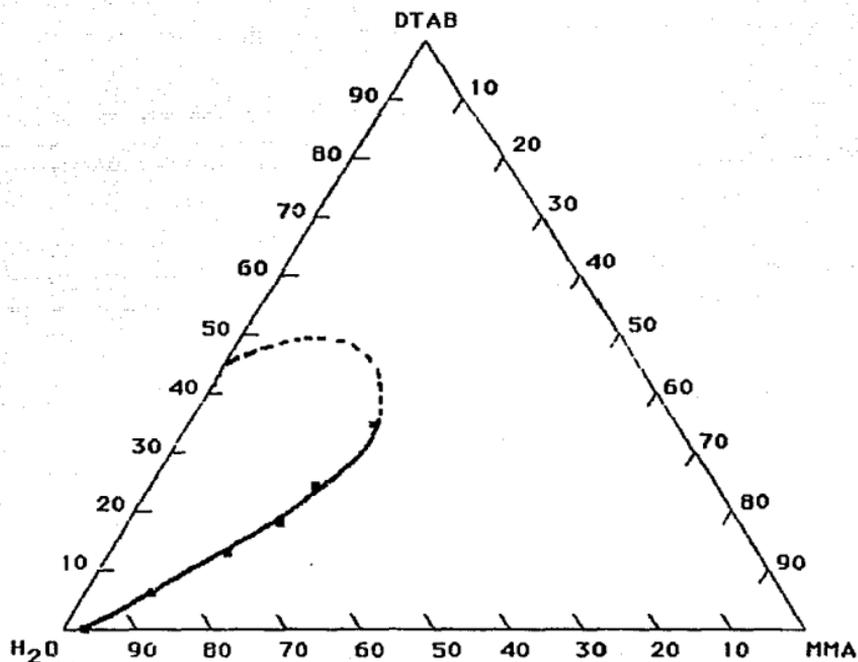
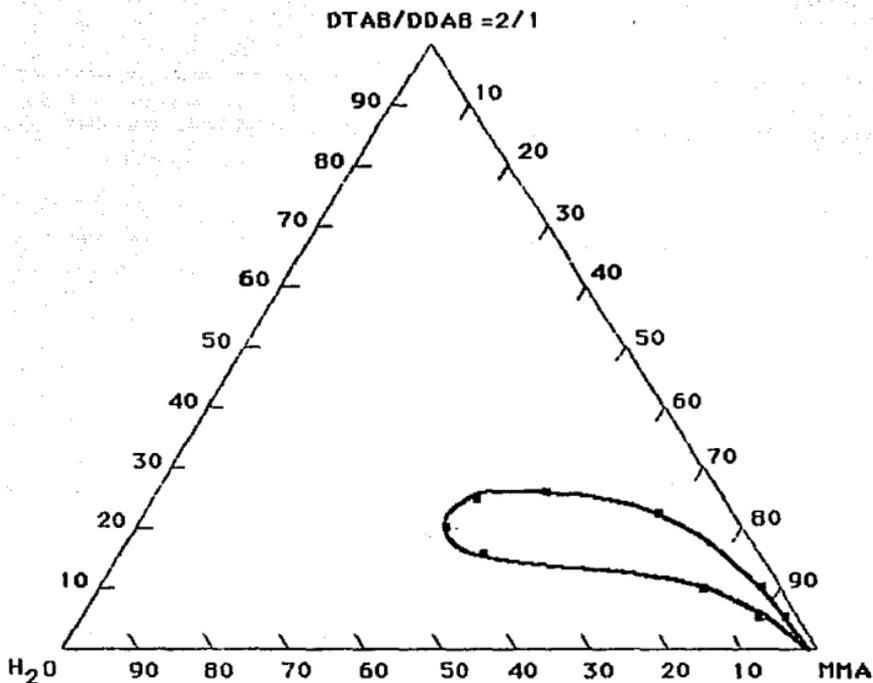
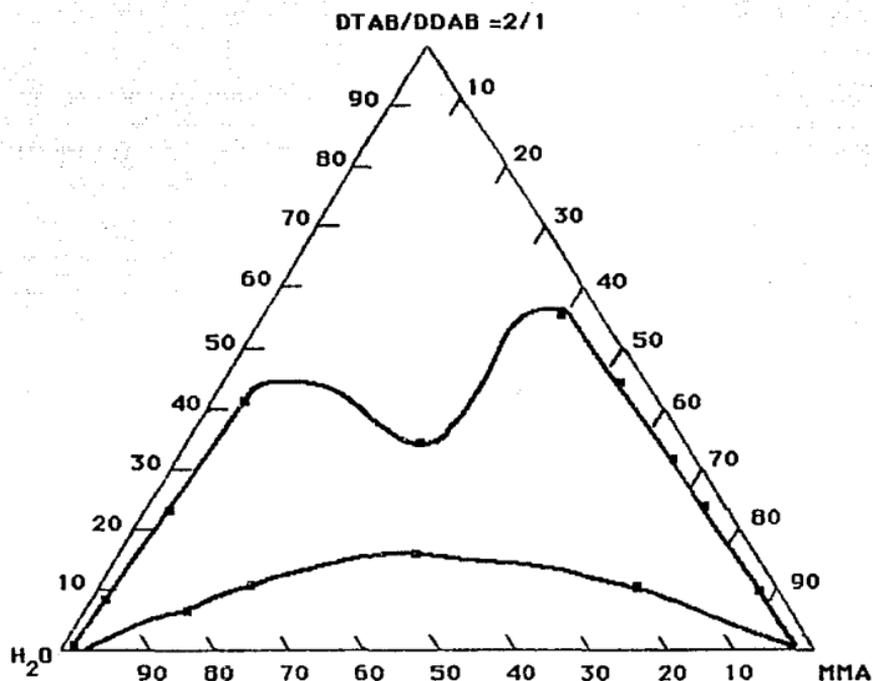


Figura 2. Diagrama parcial de fases (% en peso) mostrando la región unifásica para el sistema DTAB/MMA/H<sub>2</sub>O a 60 °C.



**Figura 3. Diagrama parcial de fases (% en peso) mostrando la región unifásica para el sistema DTAB/DDAB=2/1/MMA/H<sub>2</sub>O a 25 °C.**



**Figura 4. Diagrama parcial de fases (% en peso) mostrando la región unifásica para el sistema DTAB/DDAB=2/1/MMA/H<sub>2</sub>O a 60 °C.**

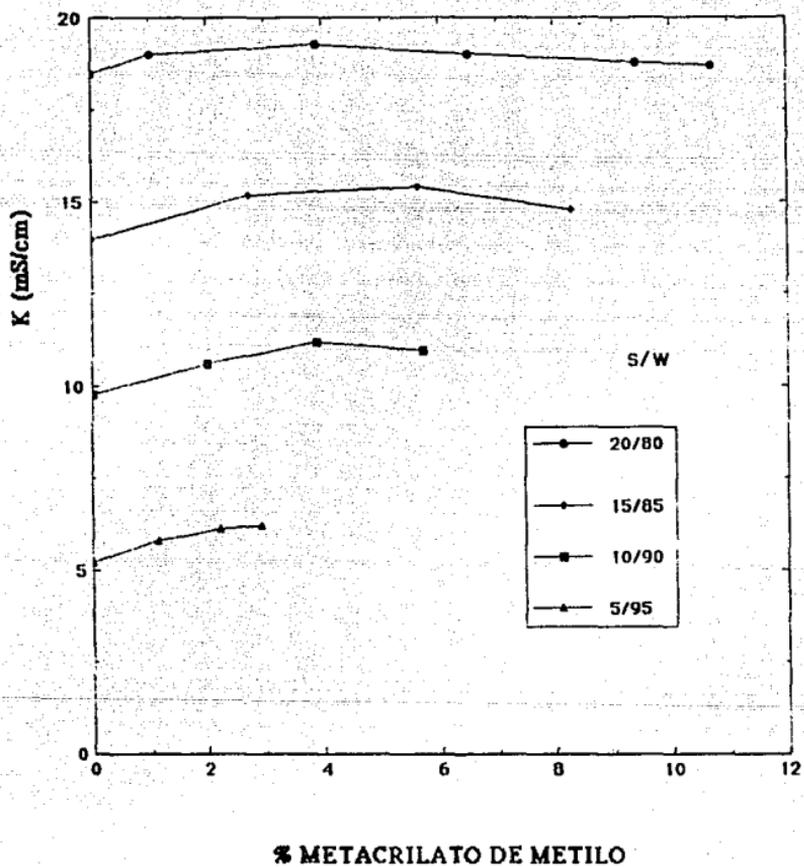


Figura 5. Conductividades de microemulsiones formadas con DTAB/MMA/Agua a 25 °C para varias relaciones DTAB/Agua.

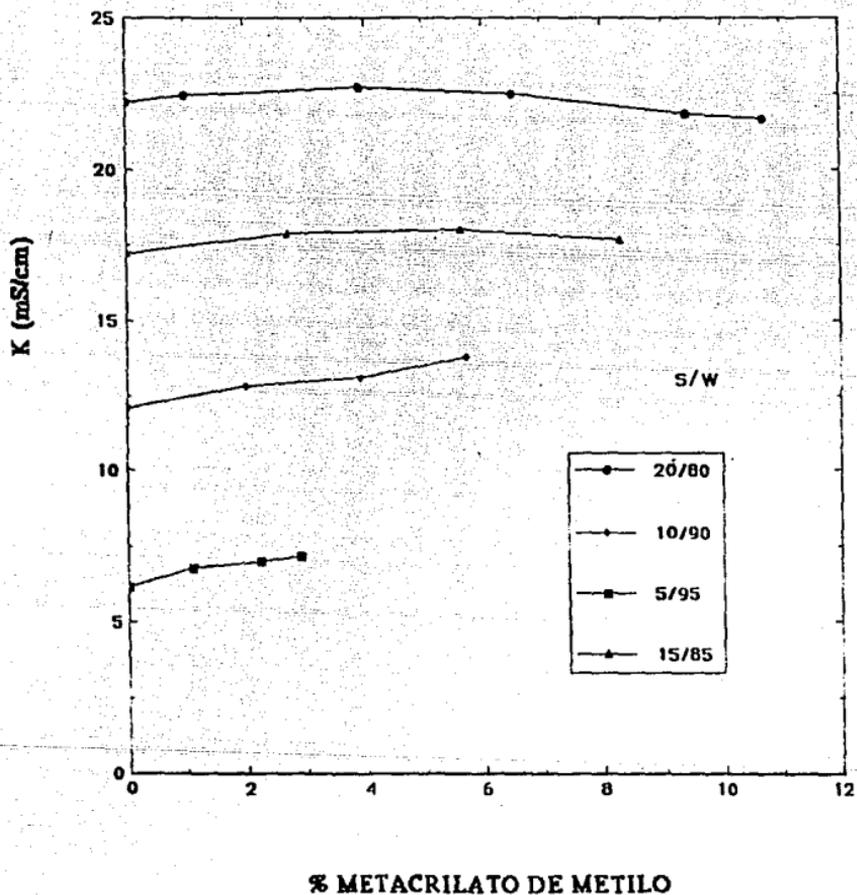


Figura 6. Conductividades de microemulsiones formadas con DTAB/MMA/agua a 60 °C para varias relaciones DTAB/Agua.

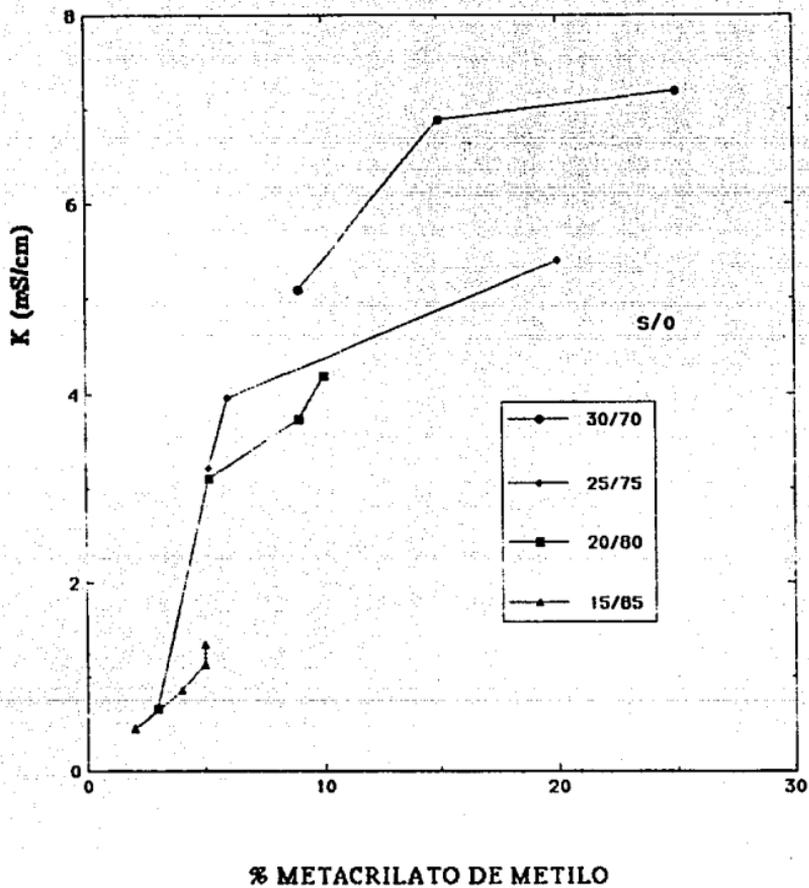


Figura 7. Conductividades eléctricas de microemulsiones formadas con el sistema DTAB/DDAB=2/1/MMA/Agua a 25 °C.

disminuye la relación s/o. Las conductividades son bajas y aumentan rápidamente al aumentar el contenido de agua. Esto sugiere una transición de una estructura en la cual el agua está en forma dispersa a una estructura en la que los dominios acuosos están conectados.

En la figura 8, se muestran las conductividades a 60°C para el sistema DTAB/DDAB =2/1/MMA/Agua, relaciones s/w de 5/95, 10/90, 15/85 y 20/80. Las conductividades a 60°C son altas para todas las composiciones, lo cual sugiere que el medio acuoso forma la fase continua. Se observó que las conductividades disminuyen al aumentar el contenido del metil metacrilato, y esto es debido a que las micelas de surfactante proveen el medio de transporte de iones y son hinchadas con el MMA, por lo cual, disminuye la movilidad en el campo eléctrico.

En la figura 9, se presenta la curva de los datos experimentales obtenidas de la medición de las conductividades de mezclas de metil metacrilato-agua en diferentes proporciones esto se hizo debido al aparentemente extraño comportamiento que se observó en el sistema DTAB/MMA/AGUA. Como se mencionó anteriormente se observó que cuando se aumentaba la cantidad de metil metacrilato a cualquier relación s/w, aumenta ligeramente la conductividad (en aproximadamente de 1 a 2 ms). El aumento en la conductividad cuando se incrementa el contenido de metil metacrilato en el sistema MMA/AGUA, es debido a que el metil metacrilato se hidroliza y se cree que el aumento drástico que se detectó es debido a que se llega al límite de su solubilidad en agua que se encuentra reportada 1.2 % en peso a 25°C.

### 5.3 POLIMERIZACION DE METACRILATO DE METILO

En las figuras 10 y 11 se reportan las regiones encontradas en los diagramas de fase de los sistemas DTAB/MMA/AGUA y DTAB/DDAB=2/MMA/AGUA a 60°C, en donde es posible obtener látex

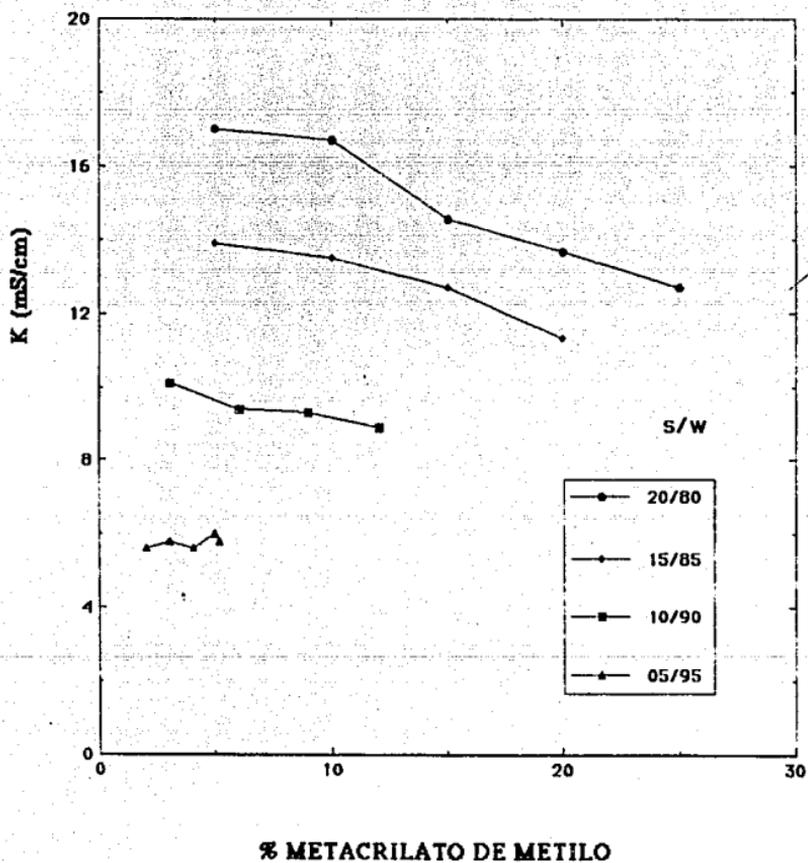


Figura 8. Conductividades eléctricas de microemulsiones formadas con el sistema DTAB/DDAB=2/1/MMA/Agua a 60 °C.

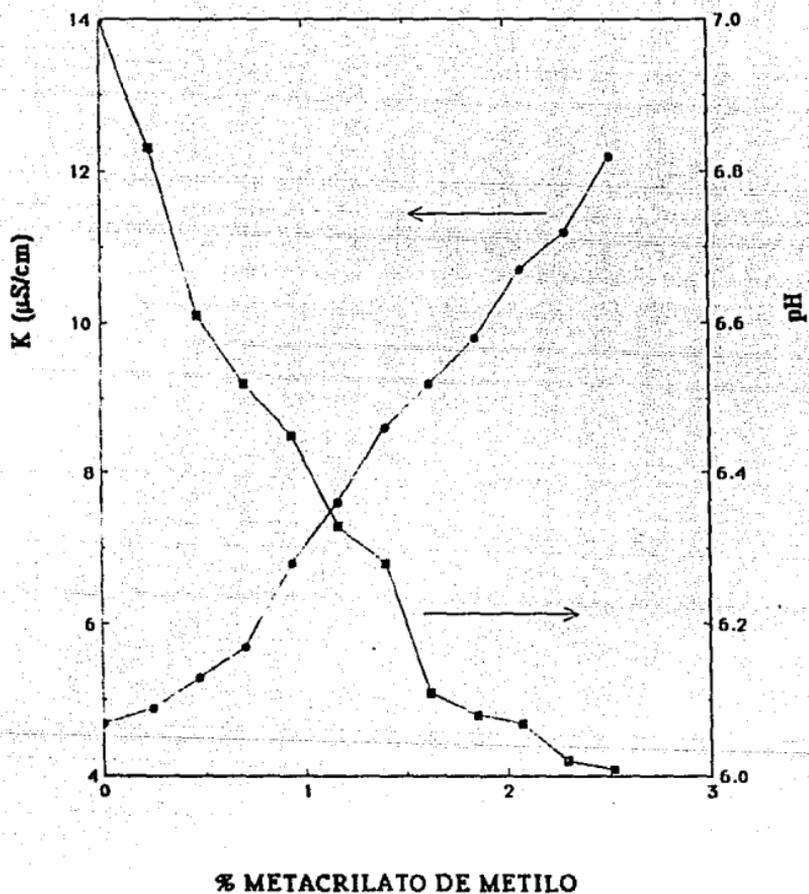


Figura 9. Conductividad eléctrica y pH para el sistema MMA/agua (% en peso) a 25 °C.

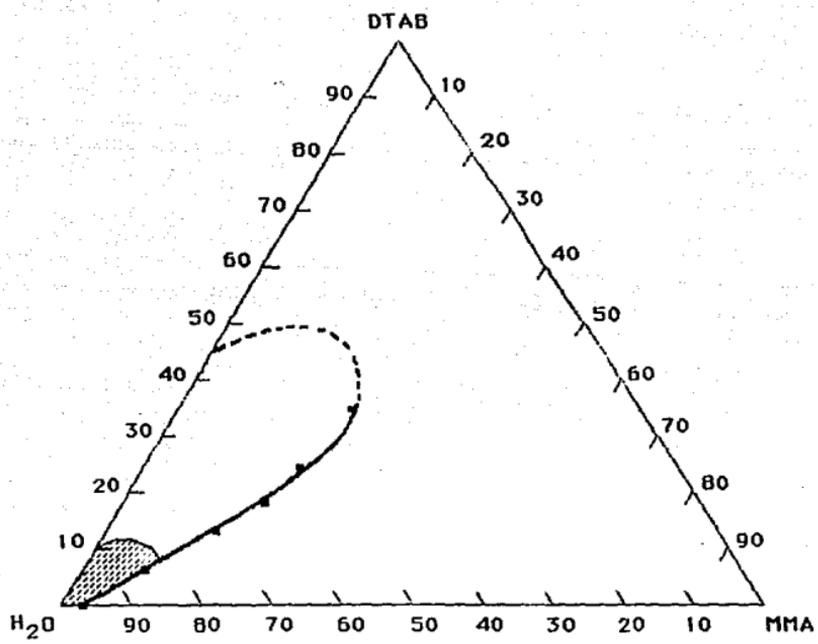


Figura 10 . Región donde fue posible sintetizar látex estables de poli(metacrilato de metilo) utilizando como iniciador persulfato de potasio con una concentración de 1% en peso con respecto al monómero a 60 °C.

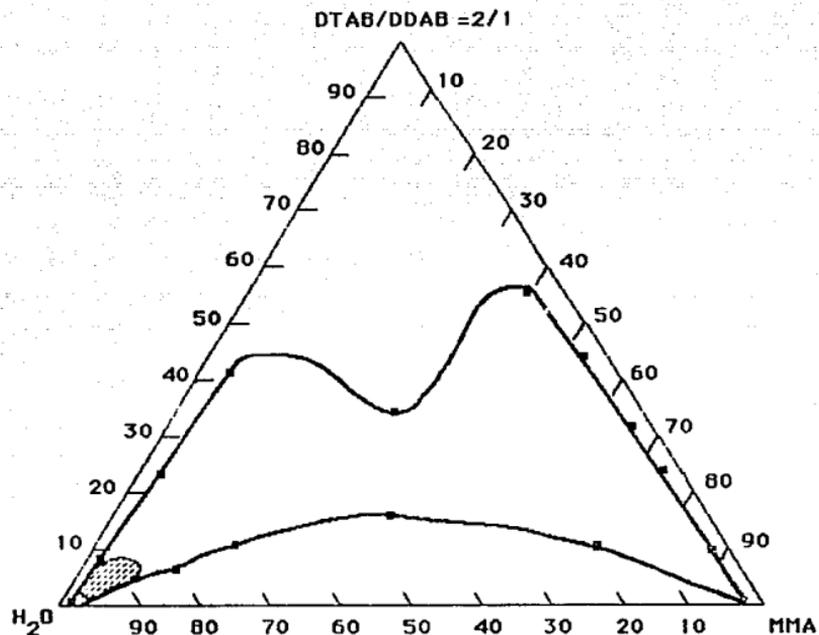


Figura 11. Región donde fue posible sintetizar látex estables de poli(metacrilato de metilo) utilizando como iniciador persulfato de potasio con una concentración de 1% en peso con respecto al monómero a 60 °C.

estables de poli(metil metacrilato) utilizando una concentración de iniciador persulfato de potasio de 1% en peso con respecto al metil metacrilato.

Durante la localización de las zonas en donde es posible obtener látex estables, se observó que la variable tiempo de reacción, es un parámetro muy importante a controlar, debido a que el tamaño de la partícula a estabilizar irá creciendo conforme se incrementa el tiempo, por lo cual se estableció que el tiempo de reacción a monitorear sería de 4 horas, por lo tanto los diagramas de estabilidad se establecieron a dicho tiempo.

Como se pudo observar del análisis de las figuras 10 y 11, las zonas de estabilidad son pequeñas en comparación con las encontradas para el estireno (3); esto es, debido a que el metil metacrilato es soluble en el agua, y para dicho monómero se ha encontrado que es difícil obtener látex estables en la polimerización en microemulsión y emulsión.

En las figuras 12 y 13 se reporta el estudio cinético realizado en el punto 90% agua, 7% surfactante y 3% metacrilato de metilo a una temperatura de 60 °C y utilizando una concentración de persulfato de potasio con respecto al metilmetacrilato de: 1%, 0.75%, 0.5% y 0.25% en peso. Donde el surfactante correspondiente a la figura 12 es DTAB y para la figura 13 es DTAB/DDAB = 2/1.

En las figuras 14 y 15 se muestran las curvas de velocidad de polimerización (las pendientes de las curvas de conversión fueron obtenidas utilizando un programa de trazadores cúbicos) en función de la conversión, para el surfactante DTAB y DTAB/DDAB=2/1 respectivamente.

En las figuras 16 y 17 se muestran las correlaciones obtenidas al graficar la velocidad de polimerización máxima en función de la concentración inicial de persulfato de potasio, para el surfactante DTAB y DTAB/DDAB=2/1 respectivamente.

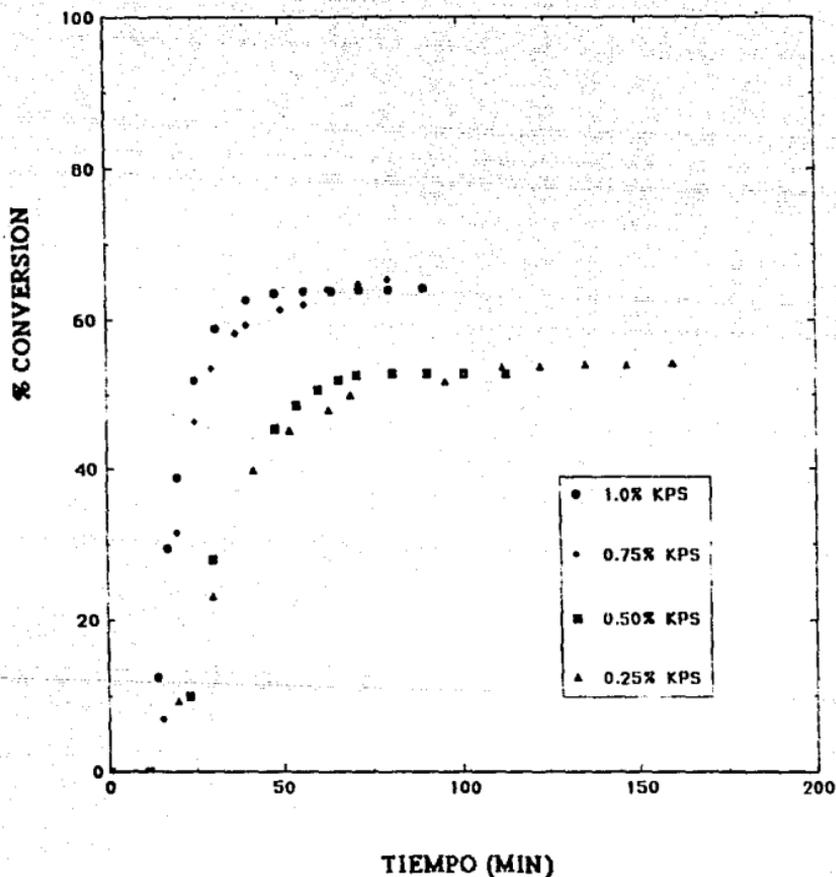


Figura 12. Curvas de conversión contra tiempo para el punto con 3% MMA (s/w=7/93) a diferentes concentraciones de KPS.

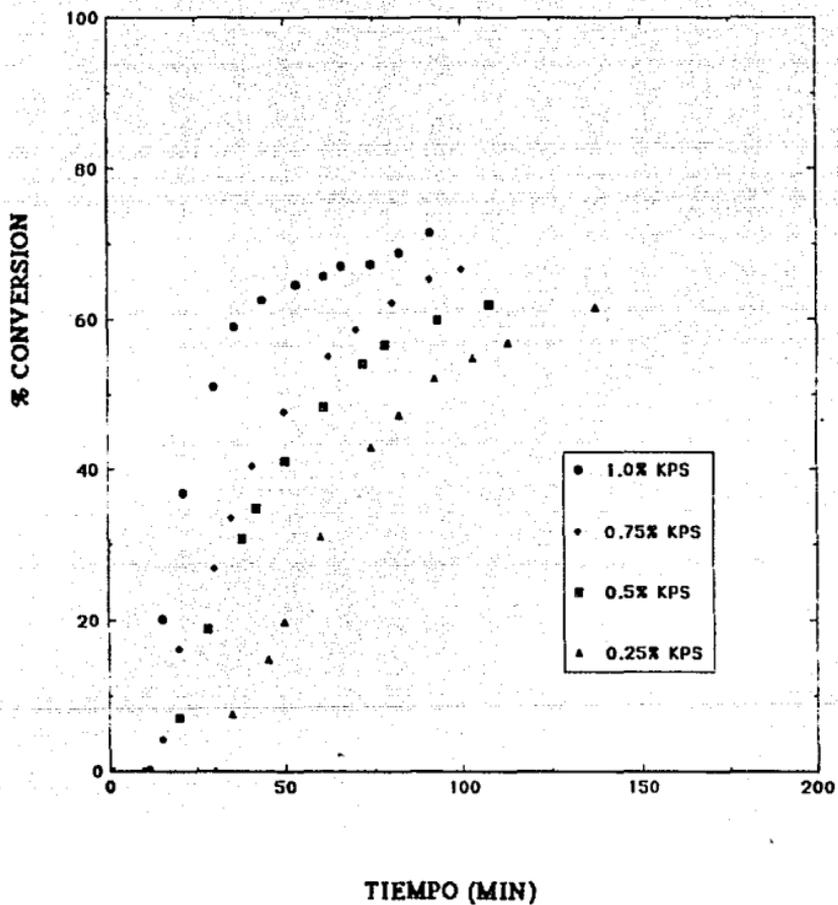


Figura 13. Curvas de conversión contra tiempo para el punto con 3% MMA (s/w=7/93) a diferentes concentraciones de KPS.

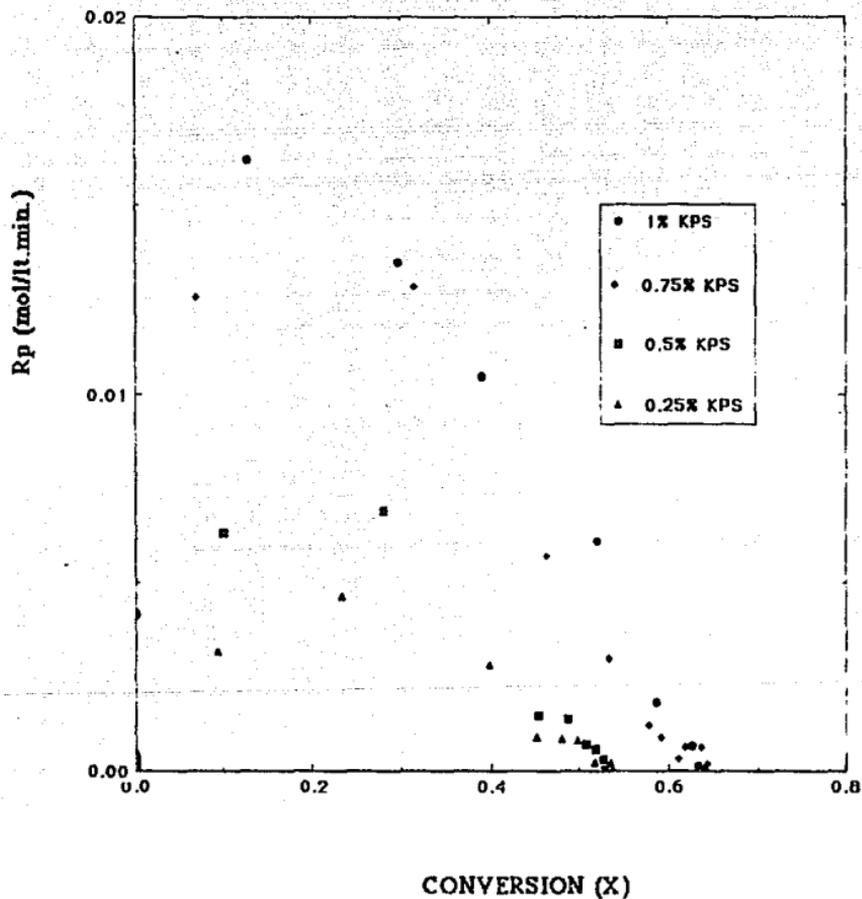


Figura 14. Curvas de velocidad de polimerización en función de la conversión para el punto 3% MMA (s/w=7/93) utilizando iniciador KPS.

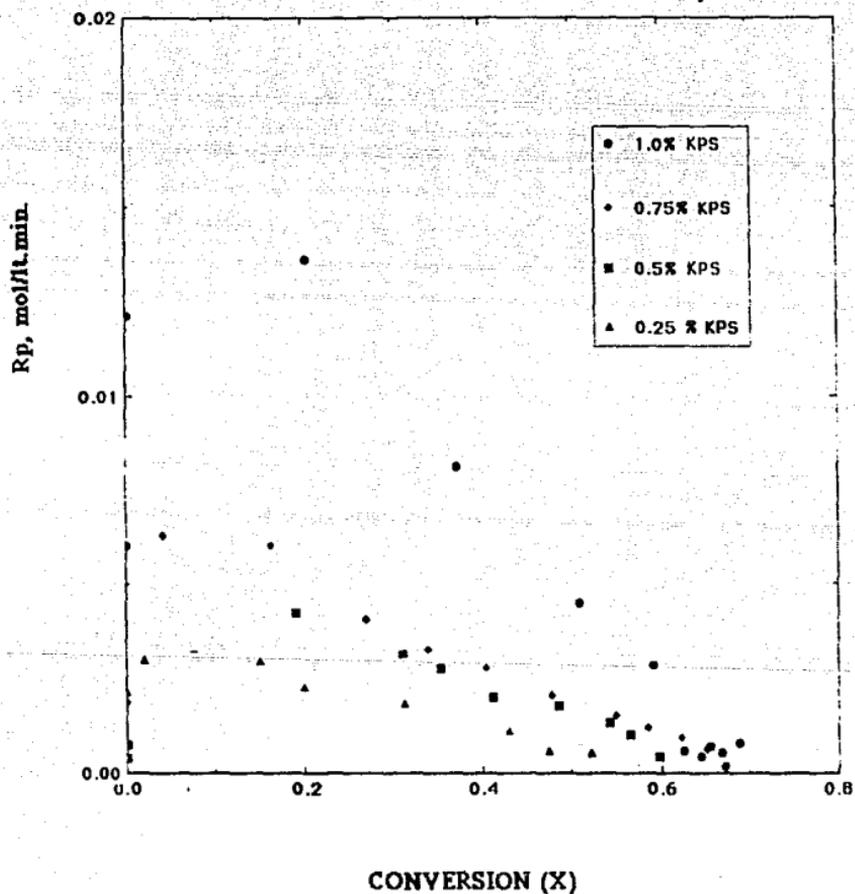


Figura 15. Curvas de velocidad de polimerización en función de la conversión para el punto 3% MMA ( $s/w=7/93$ ) utilizando iniciador KPS.

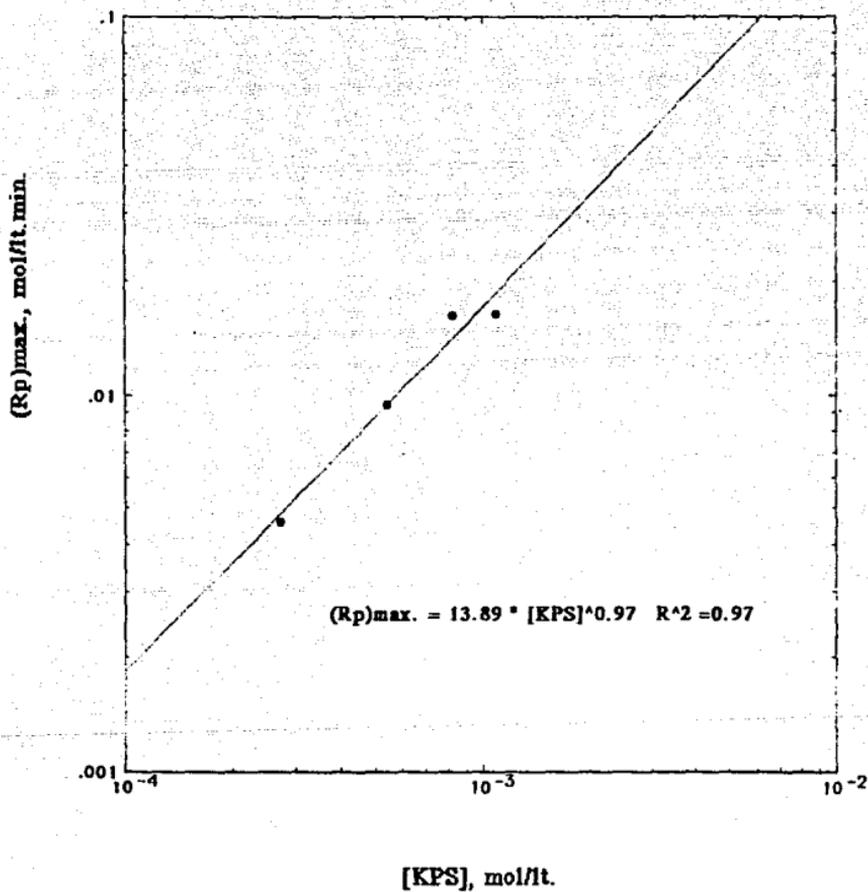


Figura 16. Dependencia de la velocidad de polimerización máxima con la concentración de KPS para el punto 3% MMA (s/w=7/93).

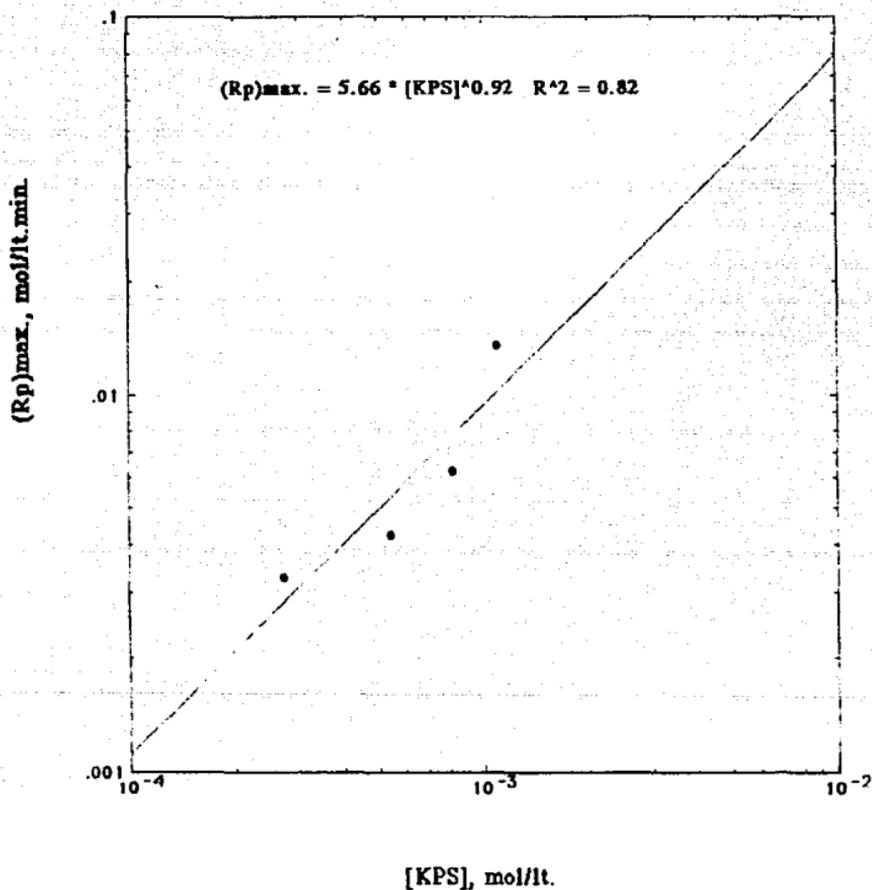


Figura 17. Dependencia de la velocidad de polimerización máxima con la concentración de KPS para el punto 3% MMA (s/w=7/93).

## **6 CONCLUSIONES**

## 6.1 DISCUSION Y CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se determinarán los diagramas de fase y propiedades de transporte (conductividad), a una temperatura de 25 y 60 °C, de sistemas constituidos por tres y cuatro componentes. Los sistemas estudiados estaban constituidos por el bromuro de dodeciltrimetil amonio (DTAB) y/o el bromuro de didodecildimetil amonio (DDAB), metil metacrilato (MMA) y agua; el último surfactante es de doble cola. El surfactante DDAB fue elegido para la presente investigación debido a que es insoluble en agua. Por lo tanto, el área interfacial de las microemulsiones está determinado por la concentración de surfactante. Además la microestructura de las microemulsiones, la cual se puede deducir de las propiedades físicas que presentan, se encuentra establecida por la curvatura de la interfase. Dicha curvatura a su vez, esta determinada, por el balance entre la penetración del metil metacrilato en las cadenas del surfactante y la repulsión de los grupos polares o cabezas de los surfactantes en la interfase.

El principal requerimiento teórico para la existencia de una microemulsión de tres componentes es que el parámetro del surfactante (ESP),  $v/a$ , sea aproximadamente igual a 1. Sin embargo, si el aceite penetra mucho en las cadenas del surfactante (lo cual sucede cuando la cadena del hidrocarburo es menor que la del surfactante), la doble capa formada por las cadenas del surfactante en la interfase se hincha (en algunos casos, el aumento en volumen es casi el doble). En este caso, el parámetro efectivo del surfactante, es mucho mayor que 1, y se forman estructuras invertidas.

En base a lo expuesto anteriormente, podemos afirmar que la región de microemulsiones encontradas para el sistema DTAB/MMA/AGUA forma estructuras directas del tipo o/w, debido a

la gran magnitud de las conductividades medidas, esto implica que se propone la existencia de micelas hinchadas con metil metacrilato en toda la región encontrada.

Para el sistema DTAB/DDAB=2/1/MMA/AGUA, en la zona rica en agua que fue analizada a, una temperatura de 60 °C se propone la existencia de microemulsiones directas para la zona analizada, en cambio para la temperatura de 25°C, se propone la existencia de estructuras bicontinuas debido a la tendencia de las curvas de conductividad de la zona analizada.

Además de los altos valores en las conductividades obtenidas para este sistema, entendiéndose por altos valores que comparativamente se tienen elevados valores en la conductividad que para el caso de microemulsiones inversas (conductividades del orden de 50 a 300  $\mu$ S/cm). Y son pequeños en comparación con las microemulsiones directas (del orden de 10 a 50 mS/cm).

Fueron determinadas regiones en las cuales fue posible obtener látex estables de poli(metacrilato de metilo) para los sistemas DTAB/MMA/Agua y DTAB/DDAB=2/1/MMA/Agua a 60 °C utilizando una concentración de iniciador persulfato de potasio 1.0% en peso con respecto al metacrilato de metilo. Para ambos casos fue posible obtener látex estables para un porcentaje en peso de surfactante(s) arriba del 12%.

En base a la localización de la zona donde se obtuvieron látex estables de poli(metacrilato de metilo), se seleccionó para ambos sistemas la relación surfactantes(s)/agua=7/93 y una concentración de metacrilato de metilo del 3% en peso, para llevar a cabo el estudio cinético en este punto. La variable manipulada durante el estudio cinético fue la concentración del iniciador persulfato de potasio.

Para ambos sistemas DTAB/MMA/Agua y DTAB/DDAB=2/1/MMA/Agua se obtuvo que la velocidad de polimerización fue proporcional a la concentración del persulfato de potasio inicial. Para el caso del sistema DTAB/MMA/Agua, la máxima conversión se alcanza en un tiempo promedio de 50 min. y la máxima conversión (promedio) fue

del 60%. Para el caso del sistema DTAB/DDAB=2/1/MMA/Agua, la máxima conversión (promedio) fue del 60% en un tiempo promedio de 120 min.. Comparando el sistema donde se utilizó una mezcla de surfactantes con aquel donde se utilizó DTAB. Se obtuvo que la velocidad de polimerización; para el caso del DTAB es mayor que la obtenida cuando se utilizó la mezcla de surfactantes. Esto probablemente es debido a que la mezcla de surfactantes poseen una mayor curvatura interfacial y por lo tanto el tamaño de las gotículas será mayor que en el caso el DTAB. Y por lo tanto el área específica (área/volumen) del sistema DTAB será mayor que para el caso de la mezcla de surfactantes. Entonces, la velocidad de reacción es proporcional al área específica del sistema, por lo que, el sistema con mayor área específica relativa tendrá una mayor velocidad de polimerización. La velocidad de polimerización es proporcional al área específica, debido a que una vez que se descompone el iniciador (soluble en agua); éste reaccionará con las micelas hinchadas con el monómero y entre mayor sea el número de partículas (micelas hinchadas con monómero); mayor será la probabilidad de que reaccione un radical con una micela hinchada y de inicio a la reacción de polimerización.

## **7 APENDICE**

## 7 APENDICE

TABLA 1

Límites de la región unifásica para el sistema DTAB/HMA/H<sub>2</sub>O a 25 °C.

PORCENTAJES		
DTAB	METACRILATO DE METILO	AGUA
0	1.5	98.5
5	5	90
10	8	82
15	12	73
20	14.5	65.5
22.5	17.5	60
24.5	21	54.5
33	24	43

TABLA 2

Límites de la región unifásica para el sistema DTAB/MMA/H<sub>2</sub>O a 60 °C

PORCENTAJES		
DTAB	METACRILATO DE METILO	AGUA
0	1.5	98.5
5	8	87
10	12	78
15	16	69
18	18	64
20	20	60
23.5	23	53.5
28	26.5	45.5
32	28	40

**TABLA 3**

Límites de la región unifásica para el sistema DTAB/DDAB=2/1/MMA/H<sub>2</sub>O a 25 °C.

PORCENTAJES		
DTAB/DDAB=2/1	METACRILATO DE METILO	AGUA
4	94	2.0
10	86	4.0
22.5	66.5	11
26	52	22
25	42	33
20	40	40
17	48	35
10	82	8
4	90	6

**TABLA 4**

Límites de la región unifásica para el sistema DTAB/DDAB=2/1/MMA/H<sub>2</sub>O a 60 °C.

PORCENTAJES		
DTAB/DDAB=2/1	METACRILATO DE METILO	AGUA
0	1.5	98.5
9	1	90
8	12	80
11	20	69
15	42	43
11	71.5	17.5
10	88	2
24	74	2
32	65	3
45	51.5	3.5
56	39	5
35	31.5	33.5
42	4	54
23	3	73

**TABLA 5**

Sistema DTAB/MMA/Agua

Porcentajes de conversión con respecto al tiempo de reacción en la polimerización en microemulsión a 60 °C manteniendo fije la composición ( s/w=7/93 y el contenido de metacrilato de metilo 3 %) donde se varió la concentración del persulfato de potasio.

Concentración persulfato de potasio 1 % en peso con respecto al MMA.

Tiempo (min)	% Conversión	$dx/dt$
0	0	$1.405 \times 10^{-2}$
14	12.56	$5.5017 \times 10^{-2}$
17	29.62	$4.576 \times 10^{-2}$
20	38.92	$3.552 \times 10^{-2}$
25	51.93	$2.066 \times 10^{-2}$
31	58.74	$6.189 \times 10^{-3}$
40	62.69	$2.304 \times 10^{-3}$
48	63.46	$3.856 \times 10^{-4}$
56	63.76	$1.66 \times 10^{-4}$
64	63.78	$1.501 \times 10^{-4}$
72	64.02	$8.5 \times 10^{-5}$
80	64.03	$4.588 \times 10^{-5}$
90	64.05	—

**TABLA 6**

Sistema DTAB/MMA/Agua

Porcentajes de conversión con respecto al tiempo de reacción en la polimerización en microemulsión a 60 °C manteniendo fija la composición ( $s/w=7/93$  y el contenido de metacrilato de metilo 3%) donde se varió la concentración del persulfato de potasio.

Concentración persulfato de potasio 0.75% en peso con respecto al MMA.

Tiempo (min)	% Conversión	$dx/dt$
0	0	$1.439 \times 10^{-2}$
15	6.95	$4.2639 \times 10^{-2}$
20	31.58	$4.349 \times 10^{-2}$
25	46.29	$1.940 \times 10^{-2}$
30	53.47	$1.012 \times 10^{-2}$
37	58.1	$3.04 \times 10^{-3}$
40	59.14	$4.02 \times 10^{-3}$
50	61.2	$1.07 \times 10^{-3}$
56	61.92	$2.050 \times 10^{-3}$
63	63.81	$2.133 \times 10^{-3}$
72	64.57	$5.48 \times 10^{-4}$
80	65.34	-----

**TABLA 7**

Sistema DTAB/MMA/Agua

Porcentajes de conversión con respecto al tiempo de reacción en la polimerización en microemulsión a 60 °C manteniendo fija la composición ( s/w=7/93 y el contenido de metacrilato de metilo 3 %) donde se varió la concentración del persulfato de potasio.

Concentración persulfato de potasio 0.5% en peso con respecto al MMA.

Tiempo (min)	% Conversión	$dx/dt$
0	0	$4.680 \times 10^{-4}$
11	0	$9.36 \times 10^{-4}$
23	9.97	$2.150 \times 10^{-2}$
30	28.1	$2.350 \times 10^{-2}$
48	45.35	$5.0 \times 10^{-3}$
54	48.62	$4.73 \times 10^{-3}$
60	50.61	$2.37 \times 10^{-3}$
66	51.84	$1.89 \times 10^{-3}$
71	52.66	$1.13 \times 10^{-3}$
81	52.86	$1.36 \times 10^{-4}$
91	52.87	$4.42 \times 10^{-5}$
101	52.87	$1.04 \times 10^{-5}$
113	52.88	—————

**TABLA 8**

Sistema DTAB/MMA/Agua

Porcentajes de conversión con respecto al tiempo de reacción en la polimerización en microemulsión a 60 °C manteniendo fija la composición ( s/w=7/93 y el contenido de metacrilato de metilo 3%) donde se varió la concentración del persulfato de potasio.

Concentración persulfato de potasio 0.25% en peso con respecto al MMA.

Tiempo (min)	% Conversión	$dX/dt$
0	0	$1.660 \times 10^{-3}$
20	9.33	$1.06 \times 10^{-2}$
30	23.19	$1.574 \times 10^{-2}$
42	39.88	$9.559 \times 10^{-3}$
52	45.24	$3.02 \times 10^{-3}$
63	47.85	$2.92 \times 10^{-3}$
69	49.82	$2.68 \times 10^{-3}$
96	51.77	$7.36 \times 10^{-4}$
112	53.63	$6.94 \times 10^{-4}$
123	53.78	$9.31 \times 10^{-5}$
135	53.87	$4.29 \times 10^{-5}$
147	53.93	$4.51 \times 10^{-5}$
160	54.02	—————

**TABLA 9**

Sistema DTAB/ DDAB=2/1/MMA/Agua

Porcentajes de conversión con respecto al tiempo de reacción en la polimerización en microemulsión a 60 °C manteniendo fija la composición ( $s/w=7/93$  y el contenido de metacrilato de metilo 3%) donde se varió la concentración del persulfato de potasio.

Concentración persulfato de potasio 1.0% en peso con respecto al MMA.

Tiempo (min)	% Conversión	$dX/dt$
0	0	$2.033 \times 10^{-2}$
11	0.174	$4.11 \times 10^{-2}$
15	20.27	$4.607 \times 10^{-2}$
21	36.97	$2.747 \times 10^{-2}$
30	50.91	$1.52 \times 10^{-2}$
36	59.13	$9.67 \times 10^{-3}$
44	62.51	$2.01 \times 10^{-3}$
53	64.53	$1.55 \times 10^{-3}$
61	65.62	$2.40 \times 10^{-3}$
66	66.97	$1.87 \times 10^{-3}$
74	67.32	$6.73 \times 10^{-4}$
82	68.92	$2.74 \times 10^{-3}$
91	71.50	—————

**TABLA 10**

Sistema DTAB/ DDAB=2/1/MMA/Agua

Porcentajes de conversión con respecto al tiempo de reacción en la polimerización en microemulsión a 60 °C manteniendo fija la composición ( s/w=7/93 y el contenido de metacrilato de metilo 3%) donde se varió la concentración del persulfato de potasio.

Concentración persulfato de potasio 0.75% en peso con respecto al MMA.

Tiempo (min)	% Conversión	dX/dt
0	0	$6.40 \times 10^{-3}$
10	0	$2.13 \times 10^{-2}$
20	7.19	$2.04 \times 10^{-2}$
28	18.95	$1.372 \times 10^{-2}$
38	30.97	$1.10 \times 10^{-2}$
42	35.06	$9.42 \times 10^{-3}$
50	41.12	$7.01 \times 10^{-3}$
61	48.40	$5.08 \times 10^{-3}$
72	54.15	$4.14 \times 10^{-3}$
78	56.56	$3.02 \times 10^{-3}$
93	59.80	$2.06 \times 10^{-3}$
108	62.0	—————

**TABLA 11**

Sistema DTAB/ DDAB=2/1/MMA/Agua

Porcentajes de conversión con respecto al tiempo de reacción en la polimerización en microemulsión a 60 °C manteniendo fija la composición (  $v/v=7/93$  y el contenido de metacrilato de metilo 3 %) donde se varió la concentración del persulfato de potasio.

Concentración persulfato de potasio 0.50% en peso con respecto al MMA.

Tiempo (min)	% Conversión	$dx/dt$
0	0	$1.301 \times 10^{-3}$
15	4.24	$2.60 \times 10^{-3}$
20	16.28	$1.246 \times 10^{-2}$
30	26.86	$1.440 \times 10^{-2}$
35	33.74	$1.07 \times 10^{-2}$
41	40.45	$9.30 \times 10^{-3}$
50	47.76	$6.78 \times 10^{-3}$
62	54.90	$6.06 \times 10^{-3}$
70	58.60	$4.50 \times 10^{-3}$
80	62.22	$3.40 \times 10^{-3}$
91	65.20	$1.50 \times 10^{-3}$
100	66.67	—————

**TABLA 12**

Sistema DTAB/ DDAB=2/1/MMA/Agua

Porcentajes de conversión con respecto al tiempo de reacción en la polimerización en microemulsión a 60 °C manteniendo fija la composición (s/w=7/93 y el contenido de metacrilato de metilo 3%) donde se varió la concentración del persulfato de potasio.

Concentración persulfato de potasio 0.25% en peso con respecto al MMA.

Tiempo (min)	% Conversión	$dX/dt$
0	0	$7.247 \times 10^{-3}$
30	0	$1.01 \times 10^{-2}$
35	7.55	$1.112 \times 10^{-2}$
45	14.98	$1.004 \times 10^{-2}$
50	19.92	$7.77 \times 10^{-3}$
60	31.10	$6.21 \times 10^{-3}$
74	42.98	$3.74 \times 10^{-3}$
82	47.30	$1.96 \times 10^{-3}$
92	52.17	$1.83 \times 10^{-3}$
103	54.81	$1.87 \times 10^{-3}$
113	56.75	$6.73 \times 10^{-4}$
138	61.40	—————

## 7.2 Diferenciación numérica para trazadores cúbicos y programa utilizado.

Los polinomios de interpolación presentan oscilaciones en muchos de los casos y una alternativa para evitarlo es la dividir el dominio en subintervalos, que es la base de los métodos de aproximación segmentaria. Se utilizan polinomios de orden inferior para cada uno de los subintervalos, siendo éstos según el método de primer, segundo y tercer grado.

El método de trazadores cúbicos es muy utilizado en la interpolación de datos experimentales, es uno de los métodos de aproximación polinomial por partes que con frecuencia se emplea en el manejo de datos que no poseen espacio uniforme. El objetivo de la interpolación cúbica segmentaria es obtener polinomios de tercer orden para cada uno de los intervalos entre nodos, de la forma:

$$F_{n_j}(x) = a_j + b_j(x) + c_j(x)^2 + d_j(x)^3$$

Por lo tanto, para los  $n+1$  puntos ( $j=0, 1, 2, \dots, n$ ), existen  $n$  intervalos y, por lo tanto,  $4n$  incógnitas constantes por evaluar, por lo que se requiere de  $4n$  condiciones para evaluar las incógnitas. Estas son:

- 1) Los valores de la función deben ser iguales en los nodos interiores ( $2n-2$  condiciones).
- 2) La primera y la última función deben pasar através de los puntos finales (2 condiciones).
- 3) Las primeras derivadas en los nodos interiores deben de ser iguales ( $n-1$  condiciones).
- 4) Las segundas derivadas en los nodos finales son cero (2 condiciones).

La interpolación visual de la condición cuatro es que la función sea una línea recta en los nodos finales. Debido a la especificación de esta condición es que se llame interpolación segmentaria "natural". Se le da este nombre ya que el polinomio interpolante se comporta de manera natural en este esquema. Si el valor de la segunda derivada en los nodos finales fuese diferente de cero (es decir, existe alguna curvatura), entonces esta información se usaría alternativamente para proporcionar la condiciones necesarias. Las cinco tipos de condiciones anteriores proporcionan un total de  $4n$  ecuaciones necesarias para encontrar los  $4n$  coeficientes.

Son muy empleados los polinomios de interpolación para diferenciar datos ya que se considera

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x} = \frac{\partial P_n(x)}{\partial x}$$

Para el caso de la interpolación cúbica segmentaria se tiene:

$$\frac{\partial P_{nj}(x)}{\partial x} = b_j + 2c_j(x) + 3d_j(x)^2$$

Y en los nodos.

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x} = \frac{\partial P_n(x)}{\partial x} = b_j$$

A continuación se presenta el programa, que por este método reporta los coeficientes  $b_j$ , que es la aproximación a la derivada de la función en cada uno de los nodos. Ejecutando este para cada una de las corridas experimentales.

## PROGRAMA UTILIZADO

```
10 REM Trazador cúbico
20 INPUT " número de datos=";R
25 N=R-1
30 DIM X(R):DIM A(R)
32 DIM H(R):DIM M(R)
34 DIM C(R):DIM B(R)
38 DIM K(R)
40 FOR I=0 TO N
50 PRINT "x (" ; I ; ") ="; INPUT X(I)
60 PRINT "a (" ; I ; ") ="; INPUT A(I)
70 PRINT
75 NEXT I
95 CLS
100 FOR I=0 TO N-1
110 H(I)=X(I+1)-X(I)
120 NEXT I
130 FOR I=1 TO N-1
140 K(I)=(3*(A(I+1)*H(I-1)-A(I)*(X(I+1)-X(I-1))+A(I-1)*H(I)))/(H(I-1)*H(I))
150 NEXT I
160 L(0)
170 M(0)
180 FOR I=1 TO N-1
190 L(I)=2*(X(I+1)-X(I-1))-H(I-1)*M(I-1)
200 M(I)=H(I)/L(I)
210 Z(I)=(K(I)-H(I-1)*Z(I-1))/L(I)
220 NEXT I
230 L(N)=1:Z(N)=0:C(N)=0
240 FOR I=(N-1) TO 0 STEP -1
250 C(I)=Z(I)-M(I)*C(I+1)
260 B(I)=(A(I+1)-A(I))/H(I)-H(I)*(C(I+1))+2*C(I))/3
270 NEXT I
275 CLS
280 FOR I=0 TO N-1
290 PRINT "b (" ; I ; ")=";B(I)
300 NEXT I
```

## **B BIBLIOGRAFIA**

## BIBLIOGRAFIA

- 1) J.H. Schulman, W. Stoeckenius, and L.M. Prince, Phys. Chem 63: 1977 (1959).
- 2) T.P. Hoar and J.H. Schulman, Nature 152, 102 (1943).
- 3) Jorge E. Puig, Victor H.P. Luna, Martín Pérez G. "Polimerización en microemulsión", Universidad de Guadalajara.
- 4) Miguel Uribe Velasco, Pierre Y. Mehrenberger, "Los Polimeros: síntesis y caracterización", LIMUSA.
- 5) S. Friberg y P. Bothorel. Microemulsions: "Structure and Dynamics", Boca Raton: CRC Press, 1987.
- 6) V. Degiorgo y M. Corti, "Physics of Amphiphiles": Micelles, Vesicles and Microemulsions": New York: Elsevier, 1985.
- 7) D.D. Shah, "Macro and Microemulsions: Theory and Application", ACS Symposium Series 272, American Chemical Society, Washington, D.C., 1985.
- 8) Lindman, P. Stilbs, M.E. Moseley, J. Colloid interf. Sci., 83, 569 (1981).
- 9) Bellocq, A.M., J. Bibis, B. Clin, P. Lolane y B. Lemance J. Colloid interf. Sci. 70, 524 (1979).
- 10) Almomen, M.F. Griesser y J.K. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 102, 3188 (1980).

- 11) Sánchez Rubio, Santos Vidals, Rush-foth y J.E. Puig J. Phys. Chem. 89 411 (1985).
- 12) Mackay, R. Ademic, J. Colloid interf. Sci. 65,225 (1985).
- 13) Chen, S.J., D.F. Evans, B.W. Ninham, J. Phys.Chem. 88,1631 (1984).
- 14) Matsumoto, P. Shemdn, Colloid. interf. Sci. 30, 525 (1969).
- 15) Lindam, B.N. Kamenka, T-Karthopocis, B. Byun y P. Nilsson, J. Phys-Chem, 84, 2484 (1980).
- 16) Fabre, H.N. Kamenka y B. Lindman, J. Phys.Chem. 85 3493 (1981)
- 17) Zulanf, N. y H.F. Eickc, J. Phys. Chem. 83,480 (1979).
- 18) Kaler, E.N., H.T. Davis y L.E. Scriven, J. Chem. Phys. 79, 5673 (1983).
- 19) Auvran, L., J.P. Cotton, R. Ober y C. Taudin, J. Physique 45, 913 (1984).
- 20) Ober,R. and Taudin, C., J. Phys. Chem. 84,2418 (1980).
- 21) Backer, P. "Emulsions; Theory and Practice",ACS monography series, Robert E. Krieser Publishing Co. N.Y. (1977).
- 22) "Surfactants", Tn.f. Tadros, ed., Academic Press, London (1984).
- 23) Adamson, A., "Physical chemistry of surfaces", Willey interscience publication,(1976).

24) Laughlin, R.G., "Advances in liquid crystals", vol.3 Academic Press inc. N. Y. 99 (1978).

25) Tamamushi, B., N. Watanabe, "The formation of Molecular Agregation Structure en Ternary System", Colloid Polymer Science 258, 174-178 (1980).

26) Franes, E.T. "The Behavior and interfacial tension studies of surfactant system", An. D. Thesis, University of Minnesota (1979).

27) Tiddy, G.J.T., Physics reports 57 (1980).

28) Gay, G.W., y P. A. Winsor, "Liquid crystals and plastics crystals" vols. 1,2. Ellis Horwood, chichester (1974).

29) Erwall, P., P. Stenius, "Chemistry and colloids" M.P.T., Rev. Sci. Phys. Chem. Sev. 2,7, ed. Kerrer M., Buteer Worths, London 215 (1975).

30) Fonter, K., Mol Liq. cryst. 63, 59 (1981).

31) "Micellization, Solubilization and Microemulsion" K.L. Mittal ed. Plenum Press, N. Y. (1971).

32) Keites, S.A., y H. Gutman, "Surface and colloid science", Matijevic, E., ed. Wiley, N.Y. 193 (1976).

33) Srovljos, A., Ann. Phys. 3, 421 (1976).

34) Srovljos, T.P., y N.H. Schulman, Nature 152, 102 (1943).

35) Kaler, E.W., "Surfactant Micro-structures" Ph. D. Thesis, University of Minnesota (1982).

36) IUPAC "Manual of Symbols and Terminology for Physico-chemical quantities and Units", Apendice II, parte I, Butterworths, London (1971).

37) Menger, F.M., y Bell, D.W. *Jacs* 106 (1984) 1109.

38) Barthood, A., *J. of Chem. Phys.* 80 (1983) 407.

39) Tanaford, Ch., *J. of Phys. Chem.* 76(1972) 3020.

40) Franses, E.I., J.E. Puig, y Talman, W.G. Miller L.E. Scriven y H.T. Davis, *J. Phys. Chem.* 84, 1547 (1980).

41) Mysels, K.J. y Mukerjee, P., *Pure and Appc. Chem.* 51 (1979) 1083.

42) Hatfield, J. Ch., "Freeze; Fracture electron microscopy and electrical conductivity of microemulsions" Ph. D. Thesis, University of Minnesota (1978).

43) Winsor, P.A., *Chem. Rev.* 68 (1968).

44) Scriven, L.E. "Micellization, solubilization and Microemulsions" (K.C. Mittal, ed.), vol.2 pp.687, Plenum Press, N. Y. (1977).

45) Rosano, H.L., T. Lani A, Weiss, J.H. Whittam y W.E.F. Gerbacia, *J. Phys, Chem* 85, 468(1981).

46) Sano, D.B., *J. of Coll. and interf. Sci.* 93,1 (1983).

47) Shidona, K., y S. Friberg,;"Advan.Colloid", 4281 (1975).

48) Zana, R.C. Picot, y R. Duplessix, *J. of Colloid and Interf. Sci.* 93, 43 (1983).

- 49) Shidona, K., y H. Knnieda, J. of Colloid and Interf. 42, 381 (1973).
- 50) Gillberg, G.H. Lehtinem y S. Fribeng, J. of Colloid and Interf. Sci. 33,40 (1970).
- 51) Scriven, L.E., "What are microemulsions", dienary Lecture presented at the American Chemical Society 55th. Colloid and Surface Symposium; Clevevan, OHIO June 16 (1976).
- 52) Scriven, L.E., Nature (London) 263,123 (1976).
- 53) Bellocq, A.M. y G. Foorche, J. of Colloid and Interf. Sci. 78, 275 (1980).
- 54) Chen, S.J., D.F. y B.W. Ninham, J. Ph. y S. Chem. 88(1984).
- 55) Rushforth, D.S., M. Sánchez Rubio, L.M. Santos Vidals, K.R. Wortmuth, E.W. Kaler, R. Cuevas y J.E. Puig "Structural Study of one phase microemulsions".
- 56) Shah, D.O., U.K. Bansal, K. Chan y N.C. Hsieh en: "Improved Oil Reconery by Surfactant and Polymer, Flooding", Academic Dress, N.Y. pp. 293 (1977).
- 57) Rodriguez, F. "Principles of Polymer Systems"; capitulos I y II (1982).
- 58) Driver, W.B., "Química y Tecnología de los Plásticos", CECSA (1982).
- 59) Uribe V. M. y Y.Mehrenberger P. "Los Polímeros Síntesis y Caracterización"; capitulos I- V. (1980).
- 60) Mateo, M.L., Ciencia y Tecnología de los Materiales

Plásticos, Revista de Plásticos Modernos 340, 373 (1982).

61) Billmeyer Inc., J. Wiley and Sons Inc. "Textbook of Polymer Science"; (1965).

62) Johnson and Esin Gulari. "Characteristics of Microemulsion Polymerized Styrene with water-soluble versus oil soluble initiators". Department of Chemical and metallurgical engineering Wayne State University Detroit, Michigan 48202.

63) Mithell, D.J. and B.W. Ninham. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 77,601 (1981).

64) Blum, F.D., S. Pecrup, B.W. Ninham, S.J. Chen. and D.F. Evans, J. Phys. Chem. 89, 711 (1985).

65) Reddy, S.R. y Fogler, H.S., J. of Coll. and Interf. Sci. 94 (1983) 1.

66) Bennett, R.G., J. Chem. Phys. 41 (1964) 3037.

67) J.O. Stoffer and T. Bone, J. Polym. Sci. 18, 2641 (1980).

68) J.O. Stoffer and T. Bone, J. Disp. Sci. Technol. 1,37 (1980).

69) L.M. Gan, C.H. Chew, and S.E. Friberg, J. Macromol. Sci. Chem. A.,19, 739 (1983).

70) F. Candau and Y.S. Leong. J. Polym. Sci. "Polym.Chem." ed. 23,193 (1985).

71) F. Candau, Y.S. Leong, G. Pouyet and S. Candau. J. of Colloid and Interf.Sci., 101, 4,167 (1984).

72) Y.S. Leong and F. Candau. J. Phys. Chem., 86, 13, 2269 (1982).

73) S.S. Atik and J.K. Thomas. J. Am. Chem. Soc., 103, 4279