

10561  
6  
25

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

COPOLIMERIZACION POR DISPERSION DE  
ST/ DVB EN MEDIO POLAR.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS  
EN EL AREA DE FISICOQUIMICA  
(METODOS Y METROLOGIA).  
P R E S E N T A :  
Q. CESAR SOTO FIGUEROA

ASESOR: DR. JAVIER REVILLA VAZQUEZ.

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1999

273358

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE DR. RAFAEL HERRERA NAJERA.

VOCAL DR. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA.

SECRETARIO DR. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ.

1<sup>ER</sup> SUPLENTE DR. ADOLFO OBAYA VALDIVIA.

2<sup>DO</sup> SUPLENTE DR. JAVIER REVILLA VAZQUEZ.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DR. JAVIER REVILLA VAZQUEZ.

SUSTENTANTE:

Q. CESAR SOTO FIGUEROA.

## **AGRADECIMIENTOS**

**Al Dr. Javier Revilla Vázquez por su orientación y apoyo en la elaboración de este trabajo.**

**Al Dr. Marco Antonio Uresti Maldonado por su ayuda en el análisis DLS.**

**A la I.Q. Luz María Ruiz por su ayuda en los análisis térmicos.**

**Al Instituto Mexicano del Petróleo por los análisis morfológicos por microscopía.**

**A los miembros del jurado por sus recomendaciones.**

**A mis padres y hermanos por su apoyo incondicional.**

**A Rosario por su valiosa ayuda en la elaboración de este estudio.**

**G R A C I A S**

# I N D I C E

|  | PAGINA |
|--|--------|
| Resumen  |        |
| Objetivos  |        |
| 1.- Introducción   | 1      |
| 2.- Antecedentes históricos  | 3      |
| 3.- Polimerización por dispersión  | 6      |
| 3.1.- Polimerización por dispersión en medio polar   | 10     |
| 3.2.- Estabilidad en la polimerización por dispersión  | 12     |
| 3.2.1 Estabilidad estérica   | 14     |
| 4.- Mecanismo de nucleación de partícula   | 17     |
| 4.1.- Interpretación del mecanismo de formación de partículas del copolímero ST/DVB                  | 23     |
| 5.- Parámetros que afectan el tamaño y distribución de partícula en la polimerización por dispersión | 26     |
| 5.1- Efecto del disolvente en el medio   | 27     |
| 5.2- La concentración del estabilizante  | 29     |
| 5.3- Concentración del iniciador   | 31     |
| 5.4- Temperatura de reacción   | 33     |
| 5.5- Concentración de monómero   | 35     |
| 6.- Parte experimental   | 37     |
| 6.1- Reactivos y aparatos  | 37     |
| 6.2- Procedimiento general   | 40     |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>6.3- Caracterización</b>                    | <b>43</b> |
| <b>6.3.1- % sólidos totales y % Conversión</b> | <b>43</b> |
| <b>6.3.2- Tamaño de partícula</b>              | <b>44</b> |
| <b>6.3.3- Temperatura de transición vítrea</b> | <b>45</b> |
| <b>6.3.4- Peso molecular</b>                   | <b>46</b> |
| <b>7.- Resultados y discusión</b>              | <b>48</b> |
| <b>8.- Conclusiones</b>                        | <b>69</b> |
| <b>9.- Anexos</b>                              | <b>71</b> |
| <b>10.- Referencias</b>                        | <b>89</b> |

## **RESUMEN:**

En el presente trabajo se prepararon y caracterizaron partículas de tamaño coloidal (0.1 - 0.5  $\mu\text{m}$ ) de un copolímero de estireno con divinilbenceno (ST/DVB). Se sintetizaron mediante una polimerización por dispersión en un medio (polar) agua-etanol (70/30 % en peso), utilizando un estabilizante polimérico no iónico, el metacrilato de metoxi (polietilenglicol) para prevenir la coalescencia. Se utilizó un iniciador del tipo azo soluble en agua, el dihidrocloruro de 2,2' - azobis [ 2 propano amidino].

Se estudiaron varios parámetros que tienden a modificar el tamaño y distribución de partículas, entre ellos la concentración de monómeros y de estabilizante, así como la composición de la mezcla de disolventes y la temperatura de reacción. Todo con la finalidad de poder promover una interpretación del posible mecanismo que sigue el proceso de polimerización por dispersión.

La caracterización de los polímeros se realizó con diversas técnicas; Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Temperatura de Transición Vítrea ( $t_g$ ), Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) y Viscosidad Intrínseca ( $\eta$ ).

Las dispersiones coloidales obtenidas del copolímero estireno/divinilbenceno fueron polidispersas, éstas presentaron gran estabilidad y conversiones mayores al 90 % en un tiempo de reacción de 4 horas.

## OBJETIVOS

- 1.- Preparar partículas de Estireno/Divinilbenceno de tamaño coloidal por un proceso de polimerización por dispersión empleando un medio polar.
- 2.- Estudiar los parámetros que afectan a la polimerización del sistema estireno/divinilbenceno en el tamaño de partícula y su distribución.
- 3.- Estudiar el mecanismo de la copolimerización por dispersión del sistema estireno/divinilbenceno.

## 1.- INTRODUCCION

En este trabajo se presenta un estudio de la polimerización por dispersión, esta es poco conocida debido a la incertidumbre que se tiene sobre el proceso de síntesis y el mecanismo de formación de partícula. La polimerización por dispersión es de tipo heterogénea, se define como un proceso químico que involucra los materiales y condiciones de reacción necesarias (temperatura, estabilizante, monómeros etc.), partiendo de un sistema homogéneo inicial hasta la formación de la partícula final en una sola etapa o paso. En estos últimos años la polimerización por dispersión ha presentado gran interés por la comunidad científica, no sólo por el hecho del extenso campo de aplicación de los polímeros sintetizados, sino por el proceso en sí. Muchos han sido los esfuerzos que se han realizado a través de la historia para comprender el proceso de la polimerización por dispersión. Los primeros estudios publicados fueron por Barret (1) y recientemente por Paine (2,3,4), El Asser (5,6), Uyama (7) y Sudol (8). En este trabajo se presenta un proceso para sintetizar partículas del copolímero estireno/divinilbenceno (ST/DVB) mediante una polimerización por dispersión empleando como medio dispersor un

sistema polar, como agente estabilizante el metacrilato de metoxi polietilenglicol (S20W) y como iniciador dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2 propano amidino).

La síntesis se realizó en un tiempo de 4 horas y a una temperatura de 80 °C. Los látex sintetizados fueron sometidos a una serie de análisis químicos. Los datos experimentales obtenidos por gravimetría, dispersión de luz, temperatura de transición vítrea y microscopía de transmisión electrónica, permiten comprender algunos de los factores que afectan directamente la formación del copolímero. Los resultados obtenidos son satisfactorios, los copolímeros ST/DVB presentaron gran estabilidad y conversiones mayores al 90 %.

## 2.- ANTECEDENTES HISTORICOS

La polimerización por dispersión es un proceso para preparar partículas de tamaño coloidal en una sola etapa (9). Tiene su origen en de la década de los 50's, a partir de estudios relacionados con la preparación de látex por emulsión empleando medios polares y orgánicos. Tales estudios involucraban la preparación de partículas de tamaño inferior a una micra (8). Inicialmente se obtuvieron polímeros de estireno por polimerización por dispersión con una amplia variedad de tamaños desde  $0.1\mu\text{m}$  hasta  $1.0\mu\text{m}$ . A finales de la década de los 50's, la investigación de la polimerización por dispersión se desarrolló principalmente por la necesidad comercial de la industria química, en aplicaciones para recubrimientos superficiales. El número de patentes en la literatura sobre el tema en esta década fue pobre y se incrementó gradualmente para fines de la década de los 70's y puede usarse como un indicador del fuerte interés que tenían las compañías bajo la perspectiva de usar este proceso para obtener grandes cantidades de polímeros para su aplicación en diferentes áreas.

DuPont, Rohm & Haas e Imperial Chemical Industries (ICI) eran las principales compañías que realizaban investigaciones y patentes sobre las aplicaciones de la polimerización por dispersión durante la década de los 70's. En este período los investigadores de ICI llegaron a ser los más conocidos por sus trabajos mediante la publicación del libro titulado "Dispersion Polymerization in Organic Media" en 1975, texto que editó y escribió K.E.J. Barrett investigador perteneciente a ICI. En él se describe los principios de las técnicas de la polimerización por dispersión en medios orgánicos, así como la descripción de los procesos físicos y químicos que tienen lugar durante la polimerización (1,8).

En la década de los 80's y principio de los 90's los trabajos sobre este tema enfocaban su atención a la estabilidad y el control del tamaño de partícula (3,5,7,9,10,11,12,13,14). Muchos de estos estudios han incluido también datos cinéticos con lo que contribuyen a dar una posible interpretación del mecanismo de formación de partícula en este tipo de polimerización (3,4,6,8,15,16,17).

Actualmente estudios reportados internacionalmente, enfocan su atención a procesos de síntesis de polímeros, utilizando medios de dispersión cada vez más polares; Vanderhoff et al.(9) utilizaron la

polimerización por dispersión para obtener partículas de polímero monodispersas de tamaño micra en etanol, estas partículas fueron preparadas también por Ugelstad et al. (9) por medio de dos etapas en el denominado método de hinchamiento. También se han propuesto métodos alternos a la polimerización por dispersión para obtener partículas de tamaño coloidal; Omi et al. (18) y Kamiyama et al. (19) han utilizado la polimerización por suspensión modificada. Okubo et al. (20) desarrollaron un método dinámico de hinchamiento de partícula sin embargo, estos métodos resultan demasiado complejos, por lo cual la polimerización por dispersión es una de las alternativa más atractivas a otros métodos de polimerización para preparar partículas de polímero de tamaño inferior a una micra.

### 3.- POLIMERIZACION POR DISPERSION

Aún cuando el término de polimerización por dispersión es frecuentemente utilizado, dicho término puede considerarse como erróneo, puesto que los términos solución, emulsión, miniemulsión, y microemulsión todos evocan imágenes mentales de cómo estas polimerizaciones se efectúan. Generalmente, estos términos se refieren al estado inicial del sistema antes de proceder a la reacción de polimerización, mientras otros términos describen básicamente el estado final del sistema de reacción después de que el monómero se ha convertido a polímero por ejemplo: suspensión (8).

La polimerización por dispersión se define como un proceso químico, en donde inicialmente sus principales constituyentes mínimos (se abordarán más adelante), no comienzan con la dispersión del monómero en la fase líquida, sino en un sistema homogéneo (9). El producto final sin embargo, puede ser llamado dispersión, una vez que las partículas de polímero se encuentren en una fase continua.

En la tabla 1, se muestran los diferentes tipos de polimerización heterogénea así como sus principales características (1).

**TABLA 1**  
**CARACTERISTICAS DE LAS POLIMERIZACIONES HETEROGENEAS**

| <b>TIPO DE POLIMERIZACION</b> | <b>FASE CONTINUA</b>        | <b>CARACTERISTICAS</b>   | <b>PRODUCTO</b>  |
|-------------------------------|-----------------------------|--|--|
| PRECIPITACION                 | Agua,<br>líquidos orgánicos | los monómeros e iniciador presentan poca solubilidad en la fase continua, la polimerización es acelerada por el efecto Gel.  | se obtienen polímeros aglomerados  |
| EMULSION                      | Agua                        | Los monómeros presentan una baja solubilidad, a diferencia del iniciador que es soluble en la fase continua; los surfactantes pueden ser del tipo iónico o no iónico.                      | látex estables (variable)  |
| DISPERSION                    | Agua                        | Los monómeros presentan una baja solubilidad, a diferencia del iniciador que es soluble en la fase continua, se emplean surfactantes poliméricos; se presenta por lo general el efecto Gel | partículas grandes (0.1-0.8 $\mu$ m) pero estable                                    |
| SUSPENSION                    | Agua                        | La solubilidad de los monómeros es baja, el iniciador por lo regular es soluble en el monómero, bajo nivel de surfactantes del tipo iónico; presenta efecto Gel.                           | partículas grandes (>0.5 $\mu$ m) suspensión en agua                                 |
| DISPERSION                    | Líquidos orgánicos          | Monómeros e iniciador solubles en la fase continua; injercción para formar copolímeros; presenta efecto Gel.   | látex estables (0.5-1.0 $\mu$ m) dispersiones por arriba de 0.5 $\mu$ m son posibles |

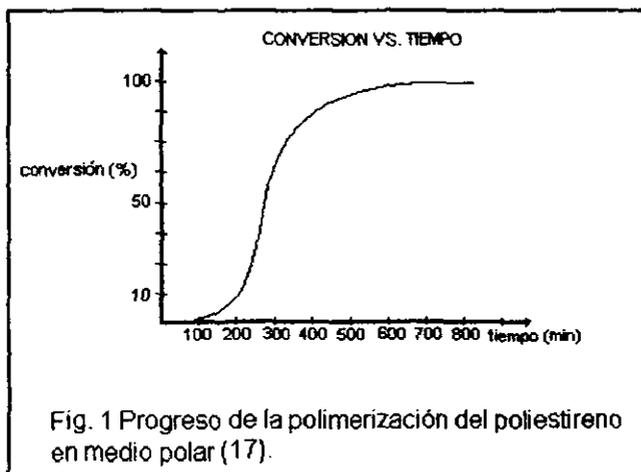
Los requerimientos mínimos necesarios para la polimerización por dispersión son la presencia de una fase continua inerte (medio), que interactúe con el monómero durante todo el proceso de síntesis, la presencia de un estabilizante en el medio es fundamental para formar capas protectoras alrededor de la superficie de las partículas existentes proporcionando estabilidad. La temperatura adecuada de reacción, la agitación y el agente iniciador son necesarios para iniciar el proceso de nucleación (17). Dado que estas condiciones se cumplan satisfactoriamente, las dispersiones coloidales pueden ser reproducidas. Inicialmente la mezcla es homogénea, pero después de un corto período de instalación (frecuentemente unos segundos) una opalescencia aparece, la dispersión de las partículas de látex formadas frecuentemente presenta un tinte azulado por la luz reflejada (efecto Tyndall). Posteriormente el líquido opalescente se blanquea y se forma un látex blanco opaco. La polimerización por dispersión continúa sin mucho cambio visible y su progreso puede ser controlado por monitoreo de sólidos totales, densidad, diámetro promedio de partícula etc. La polimerización por dispersión comienza lentamente y gradualmente se acelera al valor máximo en alguna parte entre 20 % y 30 % de conversión seguida por una disminución en la concentración

de monómero. Las conversiones obtenidas por lo regular son mayores al 85 % (1). Varias características pueden sobresalir del proceso de polimerización por dispersión:

I) Las cadenas insolubles de polímero precipitan de una mezcla de reacción homogénea inicialmente.

II) Partículas de látex se forman en una etapa muy temprana de la polimerización (generación de opalescencia).

III) La conversión durante la polimerización aumenta gradualmente hasta un valor máximo. En la figura 1 se observa el progreso de la polimerización del poliestireno en medio polar (metilcelulosa/etanol), a 70 °C (17).



### 3.1- POLIMERIZACION POR DISPERSION EN MEDIO POLAR

Las primeras polimerizaciones por dispersión fueron realizadas en medios orgánicos, debido a la necesidad de la industria química dedicadas a la protección y revestimiento de superficies. El poco interés de las dispersiones poliméricas en medios polares, se atribuyó principalmente a que estos medios presentaban desventajas considerables en las formulaciones de los recubrimientos, disminuyendo su valor desde el punto de vista práctico. Esto es debido a que los medios polares presentan un calor latente de evaporación alto (aproximadamente 580 cal/g) si se compara con la mayoría de los disolventes orgánicos (menor a 100 cal/g) y un aporte mayor de energía se requiere para su evaporación durante la formación de la película (1). Los medios polares para la síntesis de polímeros (polimerización por dispersión) fueron ignorados por muchas décadas para estas aplicaciones, sin intuir su potencial para otras áreas. Los medios polares presentan un gran número de ventajas de orden práctico; su uso involucra un bajo riesgo de incendio y es además, libre de olor y efectos tóxicos hacia el medio ambiente. También es económico para

disminuir costos durante la producción de los látex. Almog et al. (21) fueron los pioneros en investigar a la polimerización por dispersión con disolventes polares. Actualmente la mayoría de los estudios publicados, por ejemplo Paine (2,3,4), El-Aasser et al (5,6), Uyama (7), Sáenz (9), Sudol (12,13,17) y Tseng (22), involucran cada vez más medios polares, por lo general mezclas etanol/tolueno y metanol/agua son empleadas. Estos estudios reportan que al incrementar la polaridad del medio el tamaño de partícula disminuye. Las partículas monodispersas de tamaño coloidal obtenidas por polimerización por dispersión en medios polares, presentan una amplia gama de aplicaciones tales como; toners, patrones de calibración de instrumentos, empaquetamiento para columnas de cromatografía de líquidos, análisis bioquímicos y biomédicos etc.

En el presente estudio se utiliza una mezcla agua/etanol 70/30 como medio de dispersión para la copolimerización del ST/DVB.

### 3.2- ESTABILIDAD EN LA POLIMERIZACION POR DISPERSION

Las dispersiones coloidales generadas por la polimerización por dispersión son sistemas finamente subdivididos de fase dispersa (partículas esféricas) en el medio de dispersión. Estas microesferas deben estar protegidas por un agente estabilizante el cual proporcione una barrera de energía potencial, de lo contrario las partículas se agregarán y la inestabilidad será máxima. Para que una dispersión coloidal permanezca estable deben reducirse las colisiones intermoleculares (partícula-partícula), ocasionadas por el movimiento Browniano, debido a las fuerzas de atracción y repulsión de van der Waals, fuerzas de London, fuerzas de Keesom etc. Para reducir estas colisiones es necesario proveer a las partículas una interacción repulsiva que contrapesa a la atracción. Hamaker (23) estableció una ecuación para calcular las fuerzas de dispersión entre partículas coloidales considerando las fuerzas de atracción.

La energía de atracción por  $\text{cm}^3$  entre 2 partículas de igual radio fue demostrado por Hamaker

$$V_A = \frac{A'}{12} (X^2 + 2X) - \frac{1}{2} (X^2 + 2X + 1) - 1 + 2 \ln \left[ \frac{X^2 + 2X}{X^2 + 2X + 1} \right]$$

$A'$  = cte. Hamaker  $a$  = radio partícula

$h$  = distancia de separación superficial.  $X = h/2a$

Napper (23) establece que el carácter de largo alcance de las fuerzas de atracción de van der Waals es aproximadamente 5 -10 nm, además puntualizó que existen dos mecanismos diferentes de estabilización polimérica en dispersiones coloidales; la estabilización estérica y la estabilización por agotamiento; sin olvidar a la estabilización electrostática.

- 1) Estabilización estérica; las partículas están protegidas por una capa de materiales poliméricos u oligoméricos adsorbidos en la superficie, suministrando una repulsión efectiva entre las partículas.
- 2) Estabilización por agotamiento; las partículas están protegidas por polímero libre en el medio de dispersión (blindaje).
- 3) Estabilización electrostática; las partículas están protegidas por una doble capa eléctrica proporcionada por el estabilizante iónico (la repulsión que provee la doble capa proporciona la estabilidad). Las dimensiones de la doble capa electrostática son muy sensibles a electrólitos, por ejemplo con un fuerte electrólito NaCl, la doble capa se

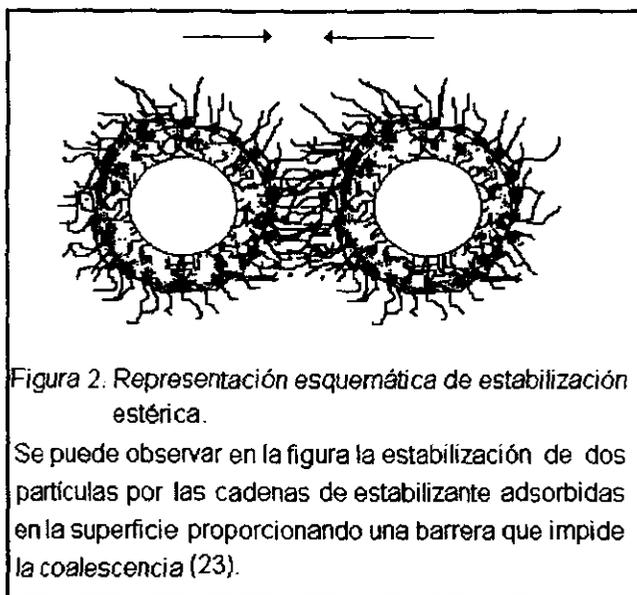
comprime a tal grado que las fuerzas de largo alcance de van der Waals afectan la estabilidad y por lo tanto ocurre la floculación (24,25,26). A continuación se describe brevemente la estabilización estérica, dado que por la naturaleza del estabilizante utilizado en este trabajo (de tipo polimérico) este tipo de estabilización es la predominante.

### **3.2.1- ESTABILIDAD ESTERICA**

Zsigmondy estableció el término protección coloidal refiriéndose al blindaje que proporcionan los estabilizantes (26). El término protección estérica fue usado por Heller y Pug (24) para describir la estabilización de un sistema coloidal en medios acuosos por un estabilizante de superficie activa no iónico. La palabra estérico se genera de la estabilización de las partículas desde un punto de vista termodinámico (25). En la figura 2 se muestra esquemáticamente la estabilización estérica, cabe mencionar que los estabilizantes poliméricos (estéricos) son típicamente polímeros anfifílicos que tiene la capacidad de adsorberse en la superficie de las microesferas generando la estabilización por medio del mecanismo estérico.

Copolímeros en bloque o injertados presentan una parte de la molécula soluble en el medio de dispersión y la otra es químicamente compatible con la fase dispersa. La mitad del estabilizante en el medio de dispersión debe tener repulsividad para la completa efectividad del estabilizante, debido a la cercanía con las demás partículas. Los estabilizantes poliméricos presentan las siguientes ventajas:

- 1.- son eficientes en sistemas polares y orgánicos.
- 2.- presentan gran eficiencia en sistemas con alto y bajo contenido de sólidos.
- 3.- son completamente insensibles a electrolitos

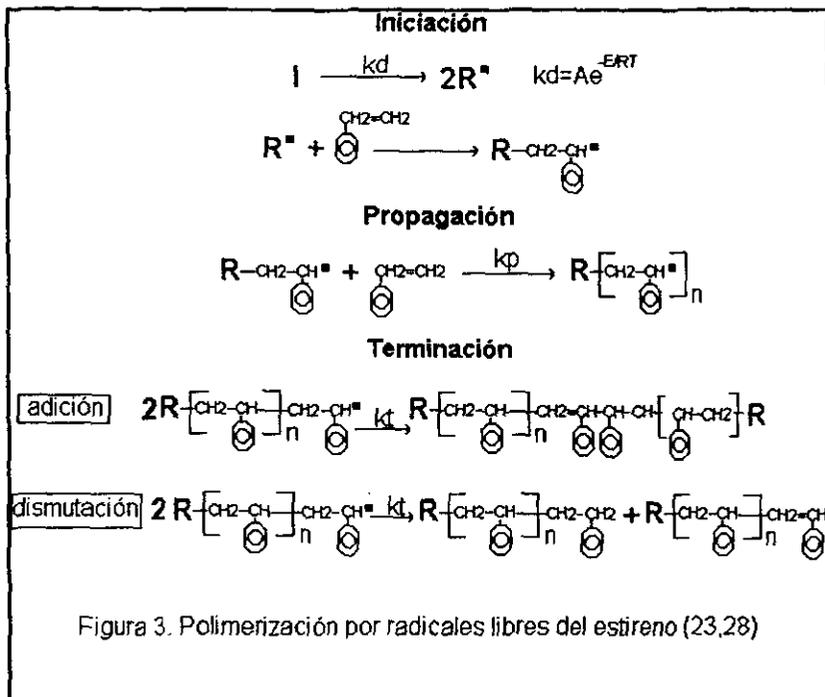


Los estabilizantes poliméricos más utilizados en estudios de la polimerización por dispersión, son la polivinilpirrolidona (2,3,4,5,6,9,10,22), etileno de poli(propionilamina) (27) y poli(2-etil-2-oxazolina) (7).

El sistema ST/DVB ya ha sido estudiado utilizando la polivinilpirrolidona como agente estabilizante y como medio de dispersión el acetonitrilo y el etanol (30). En el presente trabajo se utilizó un estabilizante polimérico no iónico, el metacrilato de metoxi polietilenglicol, del cual no se encontró ninguna publicación.

#### **4.- MECANISMO DE NUCLEACION DE PARTICULA**

Recientes publicaciones (3,6,815,16) sobre la polimerización por dispersión expresan la importancia y los esfuerzos que se han realizado para dilucidar el mecanismo de formación de partícula. Conocer el mecanismo permitirá controlar a este tipo de polimerización heterogénea. La polimerización por dispersión es un proceso donde las partículas coloidales se forman en medio continuo mediante la polimerización de un monómero (o monómeros) el cual es completamente o parcialmente miscible en este medio y donde el estabilizante ha sido disuelto inicialmente. La complejidad subyace en esta descripción cuando se examinan los procesos individuales físicos y químicos que juntos deben tomarse en cuenta para comprender como el proceso es controlado. Por mucho, la etapa de "nucleación" es la más importante en la polimerización por dispersión. Las reacciones químicas que tienen lugar en la mayoría de las polimerizaciones por radicales libres, incluyen la descomposición del iniciador, la iniciación, la propagación y la terminación. En la figura 3 se describe las reacciones químicas que se llevan a cabo en el proceso de polimerización por radicales libres del estireno (23,28).



La generación de partículas de polímero se manifiestan con cambios en ambas fases (dispersa y continua), que dependen de la distribución de las diversas especies. Esto es controlado por la naturaleza del medio, el cual regula los procesos físicos que ocurren en la polimerización.

Los fenómenos que afectan a la nucleación y crecimiento de las partículas de polímero son:

- (1) formación de núcleos de partícula;
- (2) adsorción/desorción de estabilizante;
- (3) floculación de núcleos;
- (4) adsorción/desorción de oligómeros (inertes o como radicales libres);
- (5) terminación y propagación en las partículas de polímero.

El mecanismo para interpretar la formación de partículas durante la polimerización por dispersión está sujeto a incertidumbre, porque como en la polimerización en emulsión, debe inferirse desde datos experimentales que no controlan directamente el proceso de nucleación a nivel molecular. Nadie ha testificado el crecimiento de las cadenas de polímeros y la dirección en la formación de partículas (8). Las teorías de nucleación son basadas principalmente en la cinética de reacción, el tamaño de partícula y datos de pesos moleculares.

La comprensión del mecanismo ha sido obtenida por extrapolación de su vecino más cercano, específicamente la polimerización por emulsión (6,15). Como en la polimerización heterogénea, la polimerización por dispersión sustenta la formación de las partículas por el mecanismo vía radicales libres, el primer evento es la descomposición de la especie iniciadora para formar radicales libres capaces de adicionarse a las unidades monoméricas por medio de la

reacción de propagación. Los posibles destinos de los radicales libres formados en una polimerización por dispersión se representan esquemáticamente en la figura 4 y fueron propuestos por David Sudol (8).

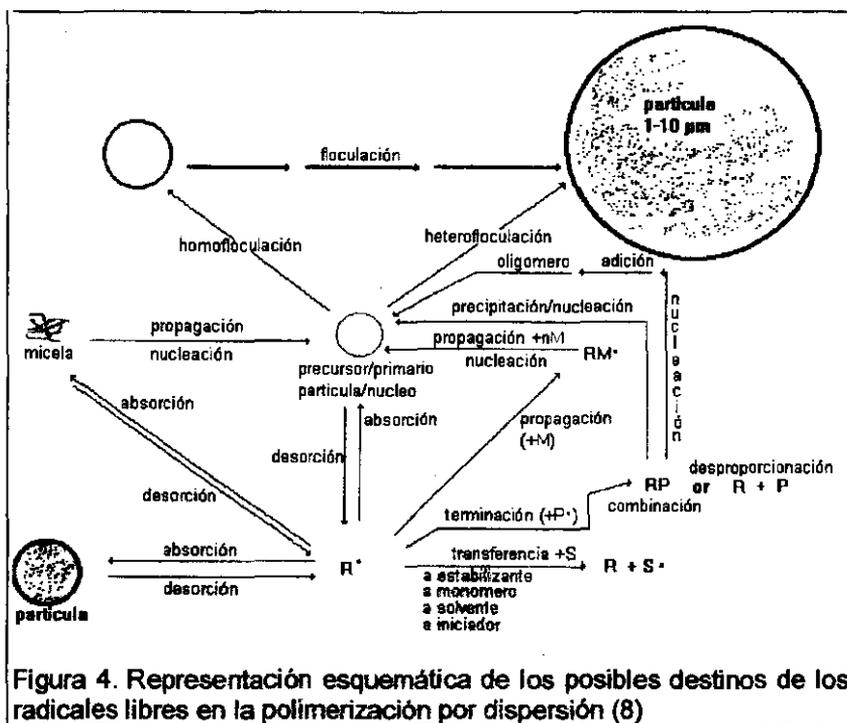


Figura 4. Representación esquemática de los posibles destinos de los radicales libres en la polimerización por dispersión (8)

Como se puede ver en la figura 4 en ausencia de sitios de absorción o adsorción, estos radicales libres ( $R^\bullet$ ) pueden propagarse con los

monómeros, terminar con otros radicales ó transferirse con diversas especies, incluyendo el estabilizante.

Los núcleos de partícula pueden ser formados por:

1.- nucleación de sí mismo, donde una cadena oligomérica alcanza una longitud de cadena crítica (LCC). O bien por la propagación y/o terminación (o combinación) por medio del cual llega a ser insoluble en el medio y colapsarse sobre sí mismo para formar un núcleo que puede consecutivamente ser estabilizado por la adsorción del estabilizante;

2.- nucleación colectiva donde las cadenas oligoméricas crecen y aumentan en número, asociándose unas con otras para formar un núcleo o agregados insolubles que puede precipitar y ser estabilizado por la adsorción de estabilizante.

3.- nucleación micelar: únicamente si el estabilizante forma algún tipo de micelas o pseudo-micelas en el medio; este mecanismo ha sido poco importante en la polimerización por dispersión.

4.- nucleación coagulativa donde los núcleos formados por cualquier mecanismo coagulan o coalescen uno con otro (homofloculación); después de que la nucleación ha cesado, ésta puede continuar floculando con las partículas ya existentes (heterofloculación).

La formación de núcleos depende directamente de los parámetros de polimerización, la LCC para la precipitación o la agregación están determinadas por la solubilidad del medio (monómero-disolvente) y la naturaleza del polímero.

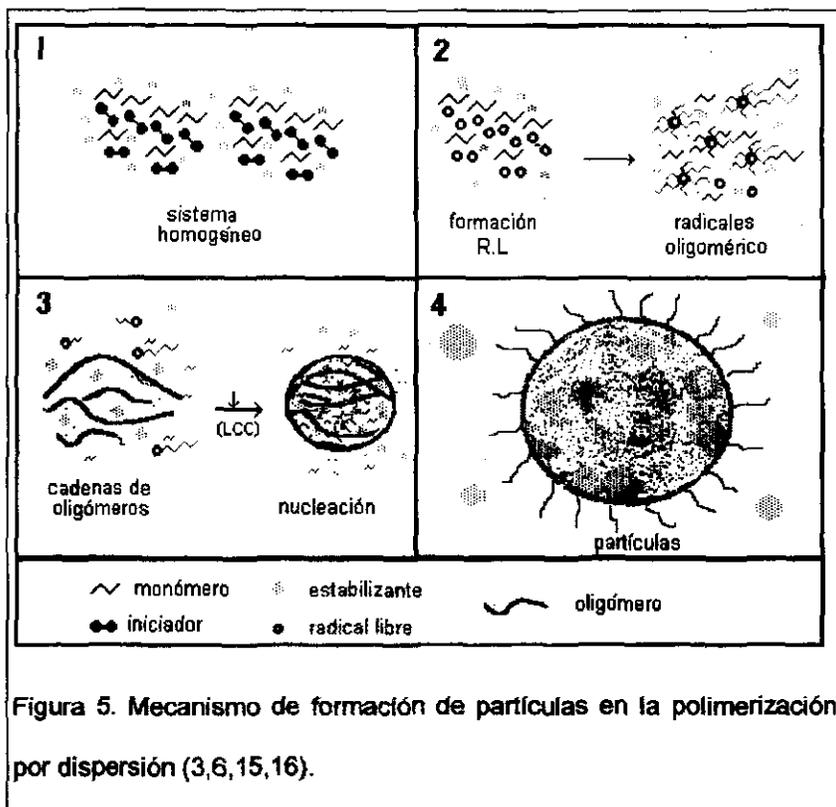
La formación de núcleos es controlada por el número y proporción de crecimiento de cadenas oligoméricas que están determinadas por las reacciones de iniciación, propagación y terminación.

La estabilización de las partículas se determina por la rapidez de adsorción del estabilizante que esta en función de la solubilidad del medio y la naturaleza del polímero en que es adsorbido.

La nucleación de la partícula cesa cuando un radical libre producido no contribuye en la formación de partículas estables.

#### 4.1 Interpretación del mecanismo de formación de partículas del copolímero ST/DVB.

Una posible interpretación del mecanismo de formación y crecimiento de partículas para la polimerización por dispersión del sistema en estudio (ST/DVB) se representa en la figura 5.



En la figura anterior se observa que los monómeros (ST/DVB), el estabilizante metacrilato de metoxi polietilenglicol (S20W) y el iniciador dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2 propano amidino) (V50) forman una solución homogénea en la fase continua 5(1). Al incrementarse la temperatura del sistema el iniciador se descompone para formar radicales libres, los cuales reaccionan con los monómeros ST y DVB formando radicales oligoméricos 5(2). Los radicales libres pueden reaccionar con monómero libre, con partículas formadas o bien con cadenas oligoméricas durante el transcurso de la polimerización.

Los oligómeros precipitan al medio y adsorben estabilizante S20W para formar núcleos estables de partículas 5(3). Las partículas maduras capturan a los oligómeros y núcleos generados en la fase continua y así se reduce la rapidez de formación de partículas. Mientras se forman más partículas maduras para capturar a todos los oligómeros y núcleos, ya no hay formación de nuevas partículas, la etapa de formación se termina 5(4). Los núcleos y las partículas maduras coexisten durante toda la etapa de crecimiento de partículas. Al final de la polimerización la formación de núcleos se detiene debido al agotamiento del monómero o de los radicales libres. Solamente las partículas maduras permanecen hasta el final. Se puede hacer notar

que los núcleos se forman a través de todo el proceso de polimerización, mientras que las partículas maduras se forman solamente al comienzo. Después de la etapa de formación el número de partículas permanece constante, mientras que su tamaño cambia en el interior de las mismas por la agregación de pequeños núcleos y oligómeros de la fase continua durante la polimerización (8).

## **5.- PARAMETROS QUE AFECTAN EL TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE PARTICULA EN LA POLIMERIZACION POR DISPERSION**

En la polimerización por dispersión ninguna variable específica es totalmente responsable del tamaño y distribución de la partícula final (10). Numerosos parámetros han sido investigados y publicados (7,8,10,27), los más importantes son: 1.- efecto del disolvente en el medio; 2.- la concentración de estabilizante; 3.- el tipo de iniciador y su concentración; 4.- la temperatura de reacción y 5.- el tipo de monómero y su concentración. Antes de revisar cada parámetro, es necesario conocer las limitaciones del proceso, por ejemplo; (a) el monómero debe ser suficientemente soluble en el medio, tal que no se separe de la fase existente sobre la gama de concentraciones empleadas; (b) el polímero formado debe ser insoluble en el medio dispersor y completamente estable; (c) el agente estabilizante debe ser soluble en el medio y estar presente en la superficie de las partículas, para proporcionar estabilidad; (d) el iniciador debe ser soluble en el medio de dispersión. Todo lo anterior depende de la solubilidad del medio y

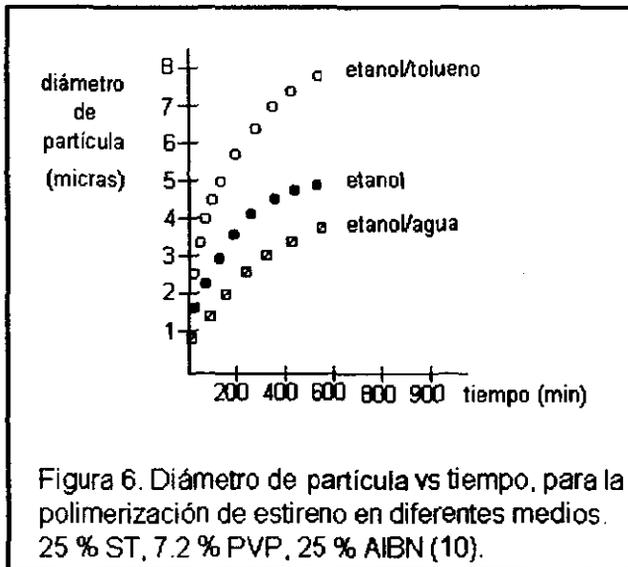
debe considerarse como uno de los factores más importantes para controlar la polimerización por dispersión.

## **5.1 EFECTO DEL DISOLVENTE EN EL MEDIO**

El medio consiste de componentes reactivos, es decir el ó los monómeros y un componente no reactivo en el cual, el mismo puede contar con más de un componente (por ejemplo: agua/alcohol). En muchos casos, el monómero es un buen disolvente para su propio polímero y así su mezcla con otros componentes deberá aún proveer la insolubilidad del polímero. Frecuentemente la selección del disolvente se optimiza por ensayo y error de un sistema específico monómero-estabilizante-polímero, con el fin de establecer las condiciones convenientes para la preparación de partículas monodispersas de tamaño coloidal controlando su tamaño y distribución.

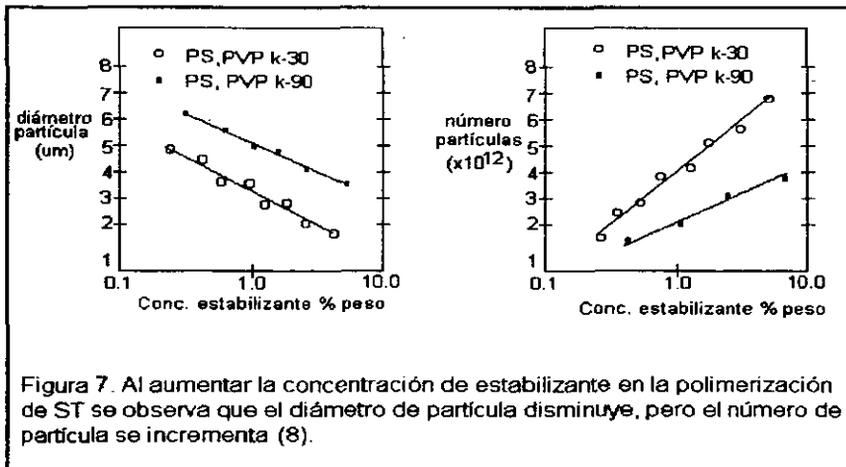
Basándose en diversas evidencias experimentales, la observación general es que el tamaño de partícula se incrementa con el aumento de la solubilidad del polímero en el medio (29). Con el intento de cuantificar el efecto del disolvente sobre el tamaño de partícula, varios investigadores han intentado encontrar correlaciones entre el tamaño

de partícula y la diferencia en los parámetros de solubilidad del polímero y el medio (8,18,29). En la figura 6 se presenta la gráfica del diámetro de partícula vs tiempo de reacción para la polimerización de ST en diferentes medios (5). Rudin, et al. (10) reportaron que el diámetro de partícula se puede ver afectado cuando la solubilidad del medio disminuye (incremento de la polaridad), por lo que se puede esperar que en un medio polar el diámetro de partícula sea pequeño. En el presente trabajo se utiliza como fase continua la mezcla de disolventes agua / etanol en una proporción 70 / 30 % en peso.



## 5.2.- LA CONCENTRACION DEL ESTABILIZANTE

El agente estabilizante tiene un efecto importante en la formación de partículas estables en la polimerización por dispersión. Frecuentemente ha sido utilizado como el principal parámetro para controlar el tamaño de partícula (8). El surfactante generalmente es un polímero anfifílico, capaz de adsorberse en la superficie de las partículas, impartiendo estabilidad al sistema por medio de un mecanismo estérico. Uyama et al. (7) reportaron que el número de partículas se ve afectado cuando la concentración del estabilizante se modifica para la polimerización por dispersión de estireno. En la figura 7 (8) se ilustra el efecto de la concentración de estabilizante sobre el tamaño de las partículas.



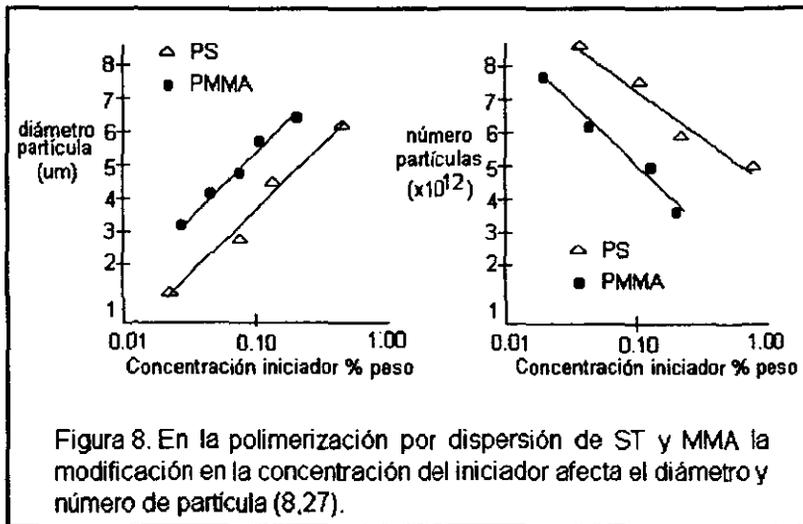
Sudol (8) trabajó con el estabilizante PVP a diferentes pesos moleculares y concentración. Los resultados encontrados fueron que el tamaño de partícula disminuye al incrementar la concentración y el peso molecular del estabilizante. Para esto la concentración del estabilizante la expresó en % en peso y no en molaridad, lo cual indica que pocas moléculas con alto peso molecular se requieren para estabilizar un número reducido de partículas (el peso molecular promedio de la PVP era de 360000). Ahora bien, cuando hay muchas partículas el peso molecular del estabilizante es bajo (el peso molecular promedio de la PVP es de 40000). Esto puede indicar la fuerte adsorción del polímero de alto peso molecular predominando sobre un gran número de partículas.

Sin embargo esta observación se puede generalizar para otros sistemas donde la molécula del estabilizante sea soluble con el monómero y químicamente compatible con el medio, en donde la concentración de este sea la óptima

En la investigación se estudió la concentración de estabilizante polimérico no iónico en un intervalo de 1 a 14 % en peso.

### 5.3- CONCENTRACION DEL INICIADOR

En la polimerización por dispersión la nucleación se ve afectada por la producción de radicales libres, como consecuencia de la concentración y la rapidez de descomposición del iniciador. Sudol et al. y Capek (8,11), reportaron que cuando se incrementa la concentración del iniciador se producen menos partículas (figura 8).



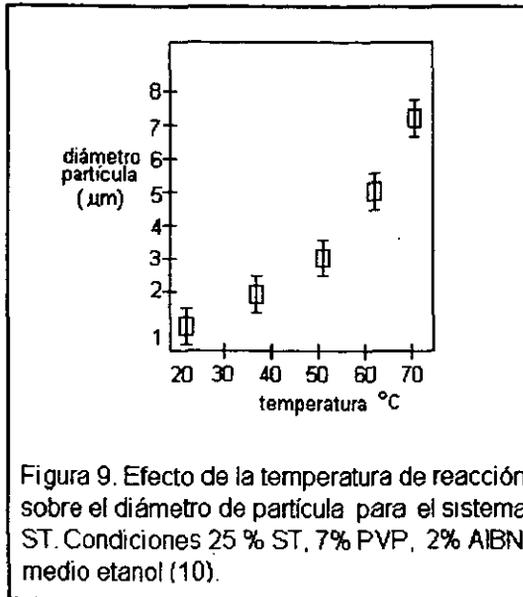
En la polimerización de estireno y de metilmetacrilato las partículas aumentan de tamaño pero disminuye el número de estas al incrementar la concentración del iniciador, en éstos sistemas se utilizó al 2,2'-azobis-isobutironitrilo (AIBN) (cabe mencionar que el AIBN es el más

utilizado en estudios de polimerización publicado (2,3,4,5,6,7,9,10, 11,16,22,27)). La explicación de lo anterior es que al aumentar la rapidez de producción de radicales libres, el peso molecular promedio del polímero formado en el medio disminuye por la reacción de terminación que consecutivamente reduce el número de cadenas que se agregan o crecen lo suficiente para formar núcleos y por lo tanto disminuye el número de partículas (8,29).

Otro punto de vista sobre este razonamiento es propuesto por Kobayashi et al. (27), los cuales reportan que cuando la concentración de iniciador se incrementa, la rapidez de formación de radicales libres llega a ser tan grande que las cadenas se transfieren involucrando al iniciador, se generan menos núcleos de partículas. En el presente estudio se emplea un iniciador de tipo azo soluble en agua el dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2 propano amidino). donde su concentración se mantuvo constante para las diferentes copolimerizaciones estireno/divinilbenceno. No se ha reportado ningún trabajo donde se utilice este tipo de iniciador.

#### **5.4.- TEMPERATURA DE REACCION.**

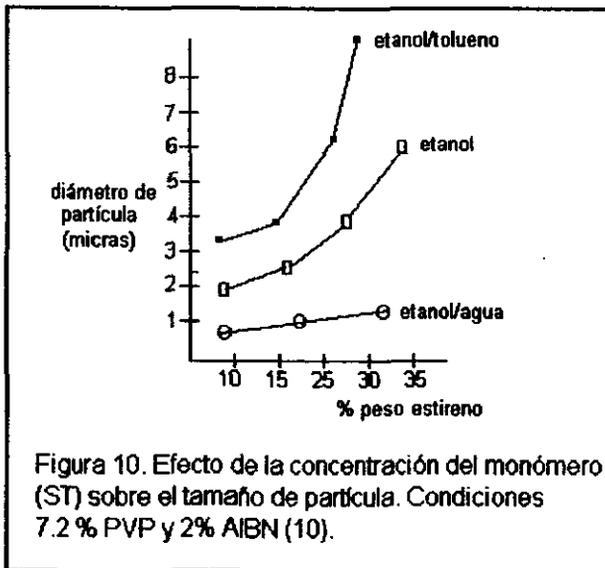
La temperatura de reacción es uno de los parámetros más importantes que se deben controlar en la polimerización por dispersión. Un aumento en la temperatura ocasiona un aumento en la solubilidad de las cadenas de oligómeros, la rapidez de descomposición del iniciador ( $k_d$ ), y la rapidez de propagación ( $k_p$ ) se ven aumentadas, promoviendo los siguientes cambios: (A) un aumento en la longitud de cadena crítica; (B) un incremento en la concentración de cadenas precipitadas; (C) una disminución en la viscosidad de la fase continua; y (D) un rápido crecimiento de partículas existentes. Todos estos cambios contribuyen en el incremento del tamaño de partícula (3,8). Paine et al. Y Thomson (3,10) reportaron que el tamaño de partícula aumenta conforme la temperatura de reacción se incrementa (figura 9).



En el presente trabajo se mantuvo constante una temperatura de 80 °C (+/- 1 °C) durante la síntesis del copolímero estireno/divinilbenceno, dado que es la temperatura que con más frecuencia se reporta en la literatura.

## 5.5- CONCENTRACION DE MONOMERO

Rudin. et al. (5) reportaron un incremento en el diámetro de partícula al aumentar la concentración del monómero estireno considerando la polaridad del medio. A mayor concentración de monómero en el medio (una vez iniciada la polimerización), crecen más las cadenas de poliestireno, generándose partículas más grandes (figura 10).



Tsen (22,30). reportó que a una concentración de 0.6 % o menor del monómero DVB, el diámetro de partícula se ve afectado en la polimerización por dispersión. Por arriba de esta concentración la aglomeración de partículas se incrementa hasta llegar a la coagulación, debido a que este monómero es un agente reticulante muy fuerte.

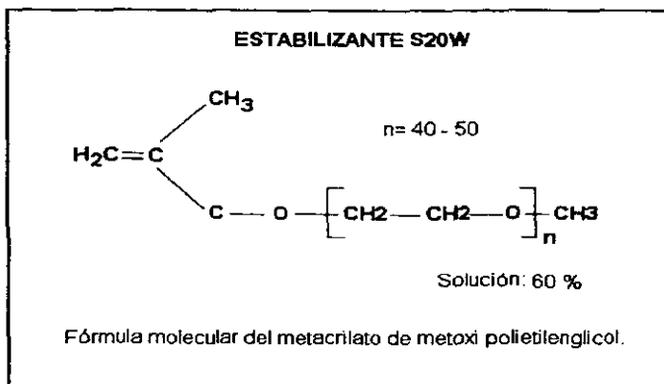
En el presente trabajo se estudió el efecto de la concentración de los monómeros estireno y divinilbenceno en la copolimerización, manteniendo constante la concentración monomérica total (23.4% en sólidos).

## **6.- PARTE EXPERIMENTAL.**

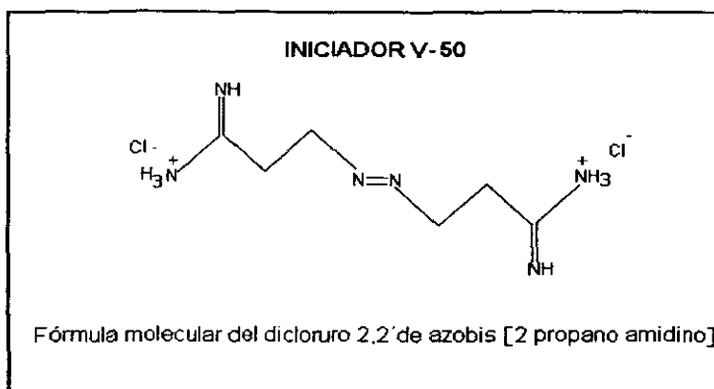
### **6.1- REACTIVOS Y APARATOS**

El monómero estireno de Celanese Mexicana S.A, se lavó varias veces con una solución de hidróxido de sodio al 10% y posteriormente con agua destilada, por último se paso por una columna de alúmina previamente activada, con el propósito de purificar al monómero eliminando totalmente al inhibidor (terbutil catecol) y hacer más activa la entidad monomérica durante la polimerización. El divinilbenceno (DVB), grado técnico de Celanese Mexicana S.A. El agua y el etanol fueron destilados y utilizados como medio de reacción.

El estabilizante polimérico no iónico utilizado es el S20W, cuyo nombre científico es el metacrilato de metoxi polietilenglicol el cual se encuentra en una solución acuosa al 60 % de International Speciality Chemicals.



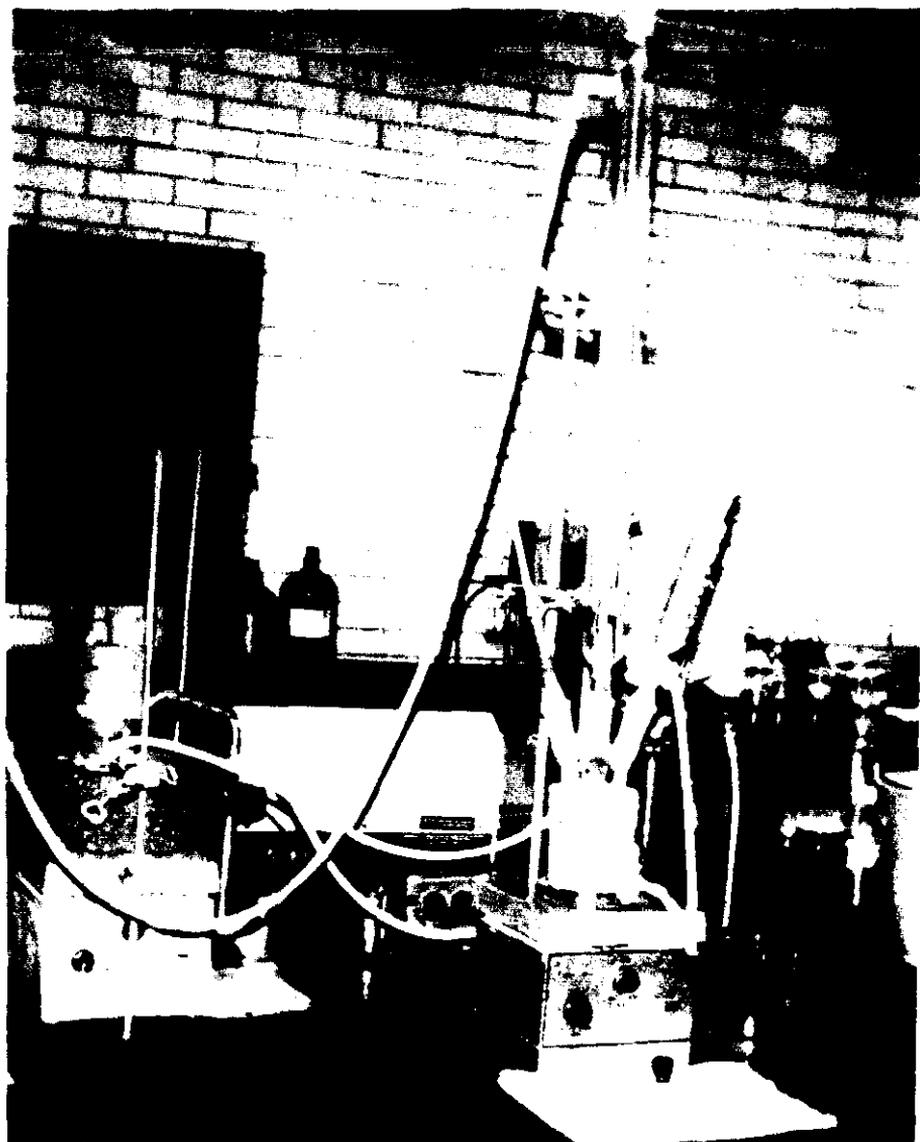
El iniciador V-50 es un iniciador del tipo azo, soluble en agua. Su nombre científico dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2 propano amidino), con un ensayo de pureza del 99.9 % de Wako Chemicals USA, Inc.



Como inhibidor se utilizó hidroquinona J.T.Baker, con pureza del 99.9 %.

Las cantidades de agente estabilizante, iniciador, alcohol etílico, agua destilada y divinilbenceno utilizadas durante la síntesis fueron expresadas en por ciento en peso, manteniendo constante la concentración monomérica total (23.4 % en sólidos).

Para la síntesis del copolímero, se utilizó un reactor de vidrio de 250 ml de capacidad con tres bocas esmeriladas 24/40 y válvula de teflón, el reactor fue diseñado y fabricado en el taller de vidrio de la FES-Cuautitlán (fotografía). Se utilizó un sistema de calentamiento con control de temperatura y una bomba de agua como recirculador .



**Reactor de vidrio empleado en la copolimerización de  
estireno/divinilbenceno**

## 6.2- PROCEDIMIENTO GENERAL

### SINTESIS

La síntesis del copolímero ST/DVB se llevó a cabo por un proceso de polimerización por dispersión. Las cantidades de monómeros estireno y divinilbenceno, agua, alcohol etílico y estabilizante S20W, se pesaron en una balanza analítica. El reactor fue "sellado" con una empaquetadura de teflón, para evitar cualquier tipo de fugas durante el calentamiento:

1.- La mezcla de disolventes (agua + etanol) se colocaron en el reactor y se calentaron a una temperatura de 80 °C ( $\pm$  1°C), manteniendo constante la agitación del sistema.

2.- Posteriormente se agregó el estabilizante.

3.- Siendo aún una mezcla homogénea se adicionaron el ó los monómeros al sistema reaccionante.

4.- El iniciador previamente se disolvió en una mínima cantidad de agua. Este se añadió al sistema cuando se presentó reflujó y/o temperatura constante.

Si se hace el estudio cinético por gravimetría, en este punto se tiene que tomar una muestra y considerar aquí el tiempo cero. En esta etapa se puede observar que el sistema se torna heterogéneo y el reflujó se hace cada vez más evidente.

5.- Después se dejó durante 4 horas la reacción de polimerización, manteniendo constante la agitación y la temperatura de 80 °C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ).

6.- En intervalos regulares se tomaron muestras para determinar la cinética de reacción, se adicionó hidroquinona como inhibidor de la reacción de polimerización.

En la tabla 2 se muestran dos tipos de reacciones estudiadas, la primera es considerando únicamente al estireno y la segunda considera al monómero DVB variando la concentración de estabilizante.

**TABLA 2**  
**FORMULACION DEL COPOLIMERO ST/DVB**

| RELACION DE MONOMEROS | MONOMEROS                      | MEDIO POLAR                        | ESTABILIZANTE   | INICIADOR   |
|-----------------------|--------------------------------|------------------------------------|---|---|
| ST/DVB<br>100/0       | Estireno: 46.8g<br>DVB: 0 g.   | Agua: 70% peso<br>Etanol: 30% peso | S20W: 10.9g = 14%<br>en peso. En base a la concentración de monómeros | V-50: 0.468g. = 1%<br>en peso. En base a la concentración de monómeros  |
| ST/DVB<br>98/2        | Estireno: 46.3g<br>DVB: 0.5 g. | Agua: 70% peso<br>Etanol: 30% peso | S-20W: 5.45g = 7%<br>en peso. En base a la concentración de monómeros | V-50: 0.468g. = 1%<br>en peso. En base a la concentración de monómeros. |

A partir del procedimiento anterior se realizaron las reacciones de polimerización evaluando varios parámetros de reacción para la copolimerización del ST/DVB. En la tabla 3 se indican los parámetros seleccionados, los cuales fueron la concentración entre monómeros ST/DVB, así como la concentración de estabilizante .

**TABLA 3**  
**COPOLIMERIZACIONES ST/DVB**

| RELACION MONOMEROS ST/DVB (%) | ESTABILIZANTE (%) |
|-------------------------------|-------------------|
| 100/0                         | 14                |
| 99.5/0.5                      | 14                |
| 99/1                          | 14                |
| 98/2                          | 14                |
| 99/1                          | 7                 |
| 99/1                          | 4                 |
| 99/1                          | 1                 |

## **6.3- CARACTERIZACION**

### **MUESTREO**

Para seguir la evolución de la reacción y la caracterización del copolímero, se tomaron muestras del reactor cada 10 minutos hasta completar el tiempo de reacción, lo cual se realizó en frascos color ámbar de 5 ml. de capacidad que tenían presente una cantidad suficiente de hidroquinona (con el propósito de inhibir la reacción).

#### **6.3.1- % SOLIDOS TOTALES Y % CONVERSION**

La conversión (% C) de los copolímeros sintetizados fue determinado gravimétricamente en los diferentes intervalos de tiempo durante el desarrollo de la polimerización por dispersión. Para ello las muestras de los látex fueron pesadas antes y después de ser secadas a una temperatura de 120°C durante 2 horas. Para el calculo del % C se determinó primero el % de sólidos totales empleando las siguientes ecuaciones:

|  |  |
|--|--|
| <p><b>% solidos totales</b></p> $\%ST = \frac{\sum gM + gT + gI}{\sum gM + gT + gI + gA + gE}$ | <p>Donde ST= sólidos totales,<br/>g = gramos<br/>C=conversión, M=monómeros,<br/>T=estabilizante, I=iniciador, A= agua,<br/>E=etanol, SEf = sólidos exp. finales,<br/>y SEi =sólidos exp. iniciales</p> |
| <p><b>% de conversión</b></p> $\%C = \frac{\%SEf - \%SEi}{\%ST}$                               |  |

Los resultados obtenidos al aplicar estas ecuaciones se gráficán y posteriormente se observa el % de conversión vs tiempo de reacción.

### 6.3.2- TAMAÑO DE PARTICULA

La distribución del tamaño de partícula promedio de los polímeros sintetizados se determinó experimentalmente por medio de un analizador de partículas (dispersor de luz) COULTER Multisizer de 35 canales, modelo N4 Sub-micron. Pequeñas muestras de látex se diluyeron en agua bidestilada y se aforaron al volumen de las celdas para el análisis correspondiente. Las mediciones se realizaron varias veces para poder efectuar un

análisis de resultados. Posteriormente se hizo el gráfico de tamaño de partícula vs tiempo de reacción.

También se midió el tamaño de partícula y morfología por la técnica de **Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)**, en un equipo marca JEOL. Para este análisis se seleccionaron a los copolímeros ST/DVB (99.5/0.5), (99/1) y (98/2) con el 14 % de concentración de estabilizante. Para su medición las muestras se diluyeron en agua (aproximadamente 2 gotas de muestra por 10 ml de agua destilada), se dispersaron mediante un vibrador ultrasónico y se depositaron sobre rejillas de cobre.

### **6.3.3- TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA**

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) fue determinada mediante un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DCS), marca *DuPont Instrument 9900, computer thermal analyser*; las muestras de los látex fueron secadas a temperatura ambiente para el análisis correspondiente. Aunque también se determinó la  $T_g$  teórica utilizando la ecuación de Fox (28, 34).

#### 6.3.4- PESO MOLECULAR

El peso molecular de los látex sintetizados (ST/DVB) se determinó por la técnica de viscosidad intrínseca, utilizando un viscosímetro de tipo Ostwal-Fenske de 3 ml. El viscosímetro se instaló en un baño de agua a temperatura controlada (25 °C, +/- 0.1 °C); se pesaron cantidades específicas de látex seco, preparándose para cada muestra una serie de disoluciones con concentraciones;  $3 \times 10^{-2}$  a  $4.8 \times 10^{-1}$  g/dl, el disolvente empleado fue benceno. Se calculó la viscosidad específica ( $\eta_{esp}$ ) a partir de los tiempos de escurrimiento del disolvente y disolvente-látex.

La viscosidad reducida ( $\eta_{red}$ ) se determinó a partir de las concentraciones de las disoluciones y  $\eta_{esp}$ . La viscosidad intrínseca se encuentra relacionada con el peso molecular por la ley de Mark-Houwink y es determinada en función de la  $\eta_{esp}$  vs concentración. Para el cálculo de las viscosidades se emplean las siguientes ecuaciones:

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| $\eta_{sp} = \frac{t}{t_0} - 1$    | $\eta_{sp}$ es la viscosidad específica, $t$ es el tiempo de la solución con polímero y $t_0$ tiempo del disolvente.               |
| $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$ | $\eta_{red}$ es la viscosidad reducida y $C$ es la concentración.  |
| $\eta_{int} = KM^\alpha$           | $\eta_{int}$ es la viscosidad intrínseca, $K$ = constante de Mark-Houwink, $M$ = peso molecular y $\alpha$ = coeficiente de disol. |

(32,33)

Para el sistema estudiado ST/DVB los valores de las constantes  $\alpha$  y  $k$  de la ecuación de Mark - Houwink son  $k = 1.03 \times 10^4$  y  $\alpha = 0.74$  (35), utilizando como se mencionó anteriormente benceno como disolvente y una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) debido a que el ST se encontraba a una concentración mayor que el DVB.

## 7.- RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados que a continuación se presentan en la tabla 4 son de la copolimerización por dispersión del sistema ST/DVB donde se estudió el efecto de la concentración de los monómeros estireno y divinilbenceno.

**TABLA 4**

### **RESULTADOS DE LA POLIMERIZACION POR DISPERSION DEL ST/DVB**

| <b>Relación de monómeros ST/DVB</b> | <b>Conversión (%)</b> | <b>Tamaño de partícula por DLS (<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>Tg teórica °C (ec. Fox)</b> | <b>Tg exp. °C</b> | <b>Peso molecular por viscosidad intrínseca</b> |
|-------------------------------------|-----------------------|---|--------------------------------|-------------------|---|
| 100/0                               | 90.18                 | 0.207   | 100                            | 94.92             | 201,933   |
| 99.5/0.5                            | 90.0                  | 0.235   | 99.4                           | 94.92             | 59,907  |
| 99/1                                | 90.21                 | 0.230   | 99.89                          | 94.61             | 38,588  |
| 98/2                                | 90.23                 | 0.200   | 99.79                          | 103.13            | 23,187  |

Concentraciones de iniciador, estabilizante y medio de reacción constantes.

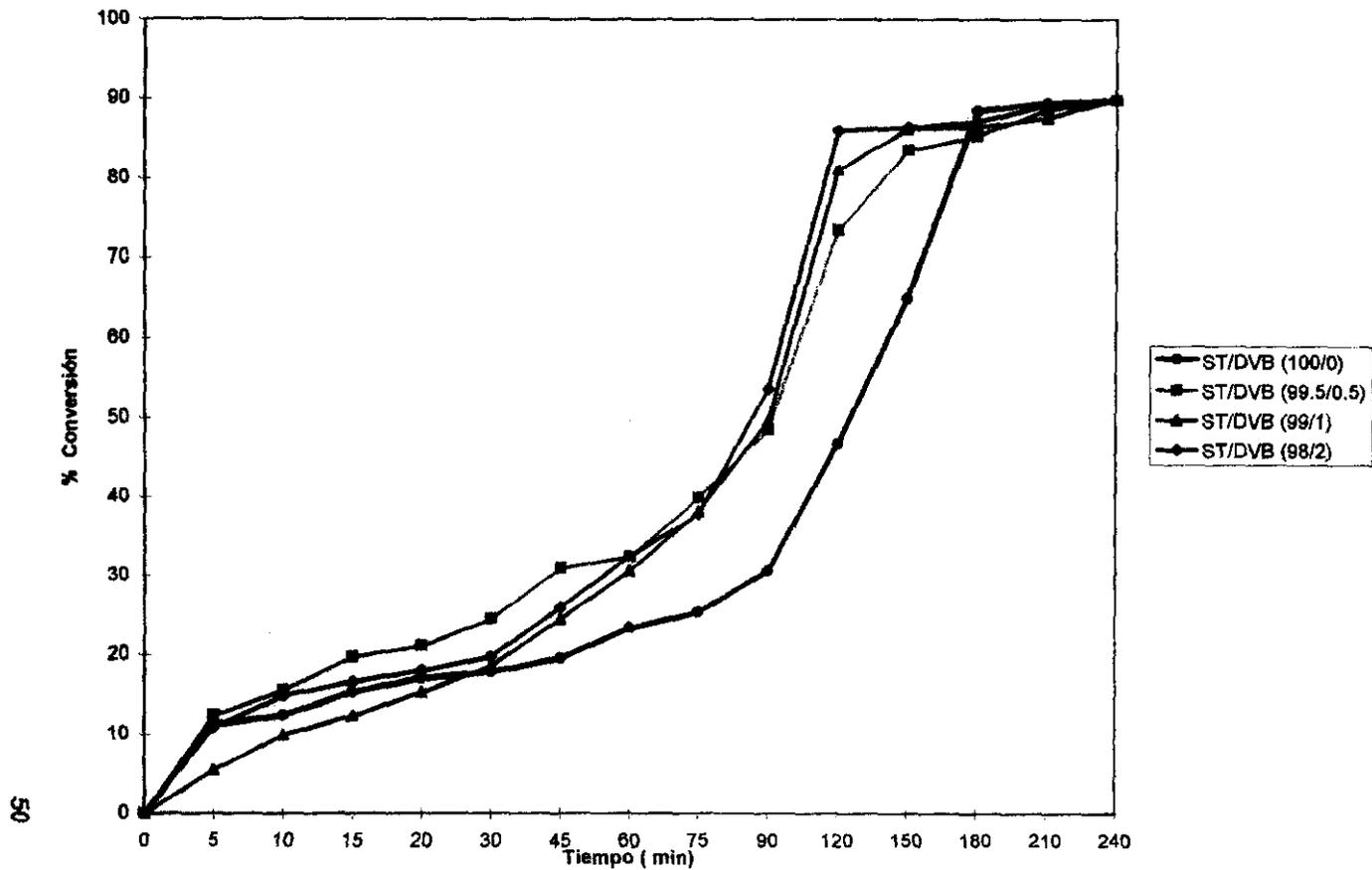
#### **% Conversión.**

Los monómeros ST y DVB, fueron polimerizados como microesferas de poli(estireno-divinilbenceno). A diferencia de los trabajos reportados en la literatura, se utilizó un medio polar

(agua/etanol), un estabilizante polimérico no iónico (S20W) y un agente iniciador soluble en agua (V-50). El tiempo de reacción y la temperatura se estableció en 4 horas y 80 °C. Estas condiciones de reacción se determinaron a partir de pruebas preliminares seleccionándose las condiciones que permitieron obtener conversiones mayores al 90 %.

Para los sistemas ST/DVB de la tabla 4 y la gráfica 1, las partículas presentaron gran estabilidad y conversiones mayores al 90% cuando la concentración del DVB era de 0.5 a 1% en concentración. Para concentraciones mayores al 2% del monómero DVB las copolimerizaciones de ST/DVB coagulaban, esto se observó físicamente durante la experimentación, lo anterior es atribuido principalmente a que el divinilbenceno es un agente reticulante. Cuando éste incrementa su concentración, la movilidad de los oligoradicales se ve disminuida por el incremento en viscosidad dentro de las partículas (durante el proceso de nucleación) dando lugar a la aglomeración de partículas.

Las conversiones se obtuvieron en un corto período de tiempo (4 horas) y son atribuidas principalmente al medio polar (agua/etanol) y al agente estabilizante empleado, a diferencia de los trabajos publicados por Paine J. et al. (4) y El Aasser et al. (6), que reportan conversiones



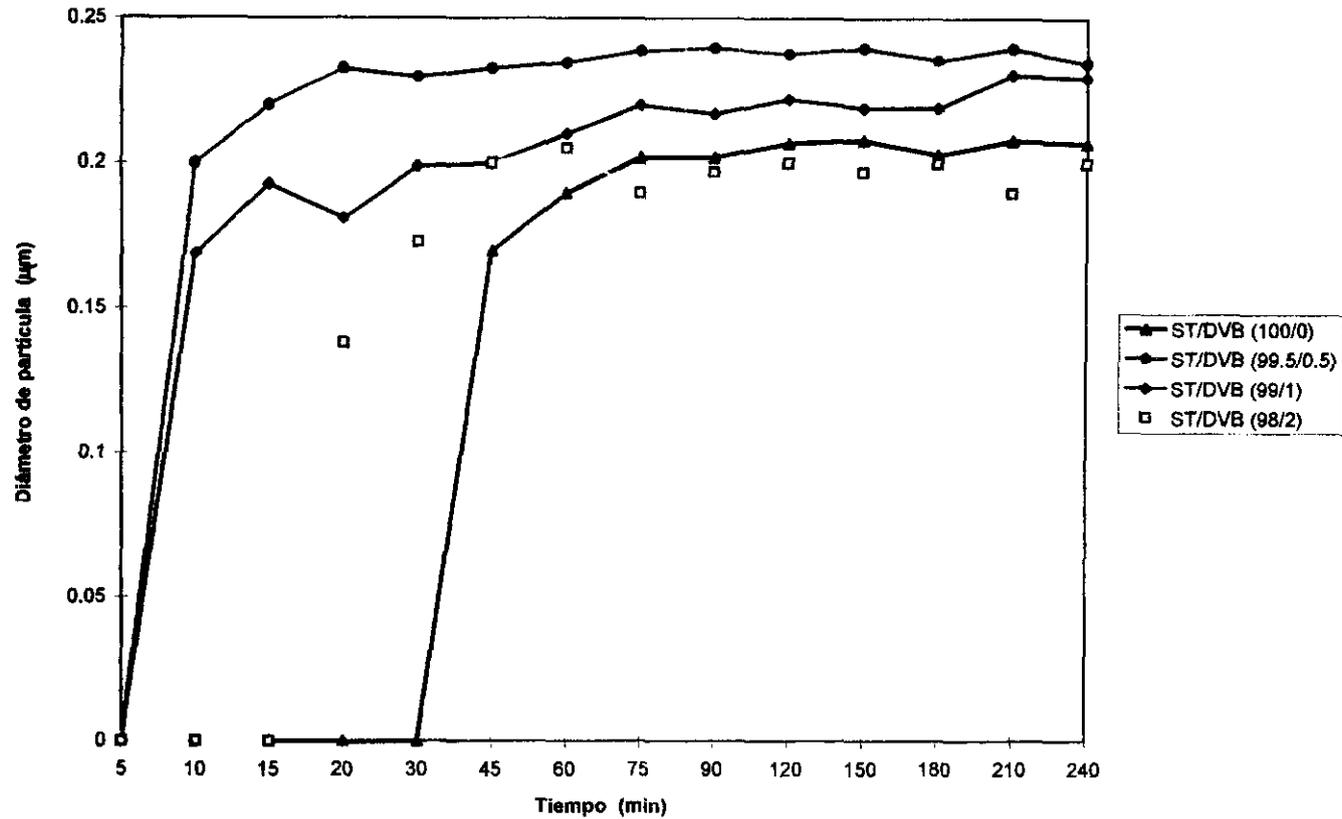
Gráfica 1. % Conversión vs Tiempo para el sistema ST/DVB. Concentraciones de estabilizante e iniciador constante.

aceptables para el metilmetacrilato y estireno cuyas condiciones de reacción son AIBN como iniciador, PVP como estabilizante, metanol como medio y una temperatura de 55 °C, en períodos de tiempo que comprenden de 18 a 24 horas como mínimo.

### **Tamaño de partícula**

El tamaño de partícula final del copolímero ST/DVB que se reporta en la tabla 4 se determinó por la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS). Al incrementar la concentración del DVB se observa una disminución en el tamaño de partícula como se muestra en la gráfica 2. Esto posiblemente se debe a que el período de nucleación es corto es decir, las partículas maduras alcanzan rápidamente su tamaño crítico precipitando al medio donde son estabilizadas.

También el tamaño de partícula obtenido es consecuencia principalmente del medio polar (los medios polares generan la *disminución del tamaño de partícula*) y del tipo de estabilizante empleado y es favorecido por el incremento de la concentración del divinilbenceno.



gráfica 2. Diámetro de partícula vs tiempo. Efecto de la concentración del DVB sobre el tamaño de partícula, manteniendo constante la concentración de iniciador, estabilizante y medio. (DLS)

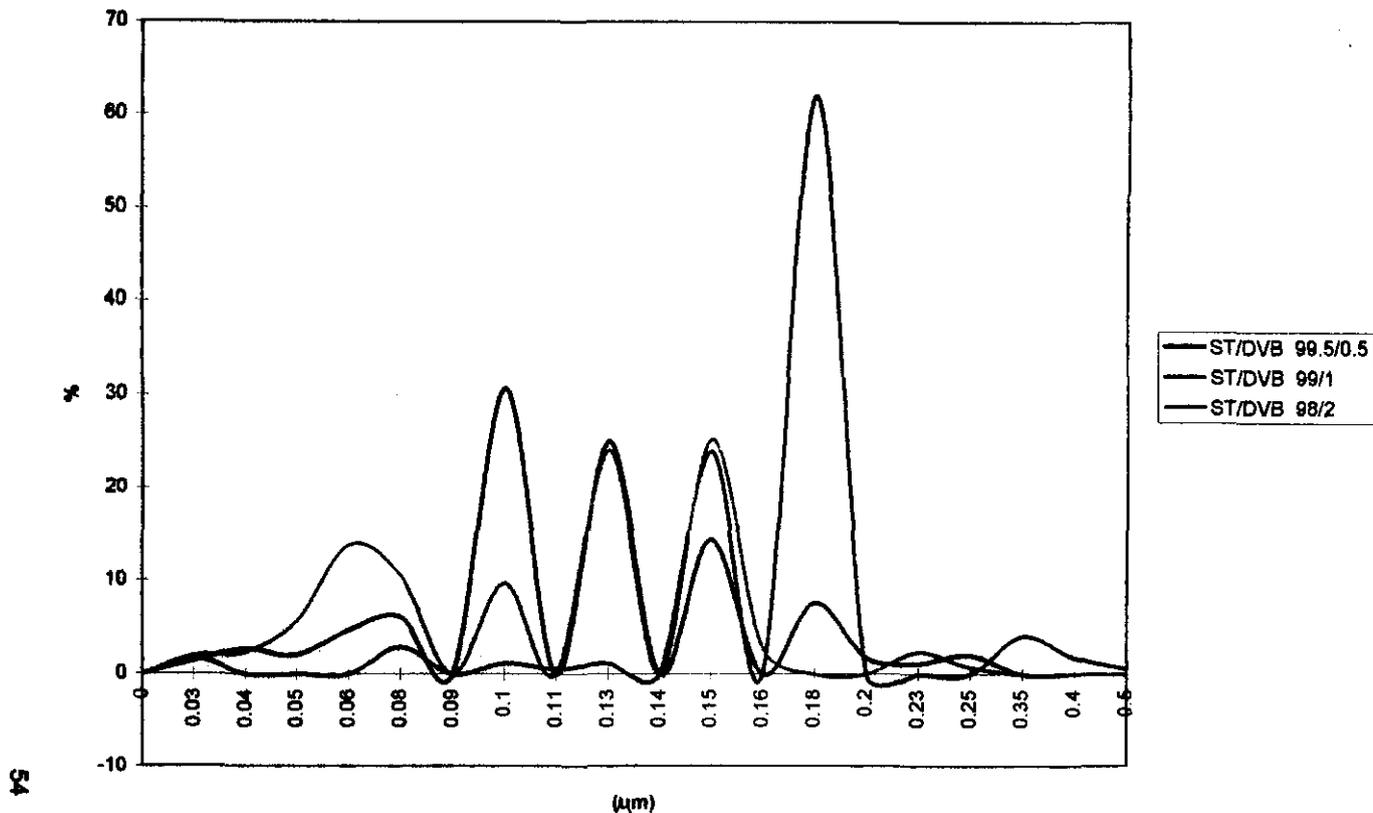
También se determinó el tamaño de partícula final por la técnica de *microscopía de transmisión electrónica (TEM)* para los siguientes sistemas; ST/DVB (99.5/0.5), ST/DVB (99/1), ST/DVB (98/2) ver tabla 5 y gráfica 3.

**TABLA 5**

**DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULA DETERMINADO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION**

| Tamaño de partícula<br>um | M-1 (ST/DVB)<br>ME-187 | M-2 (ST/DVB)<br>ME-188 | M-3 (ST/DVB)<br>ME-189 |
|---------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0.03                      | 1.5                    | 1.8                    | 2                      |
| 0.04                      | 2.7                    | 0                      | 2.4                    |
| 0.05                      | 2.1                    | 0                      | 5.7                    |
| 0.06                      | 4.7                    | 0                      | 13.9                   |
| 0.08                      | 6.2                    | 2.9                    | 10.6                   |
| 0.09                      | 0                      | 0                      | 0                      |
| 0.10                      | 30.7                   | 1.2                    | 9.8                    |
| 0.11                      | 0                      | 0.6                    | 0                      |
| 0.13                      | 25.1                   | 1.2                    | 2.41                   |
| 0.14                      | 0                      | 0                      | 0                      |
| 0.15                      | 14.5                   | 24                     | 25.3                   |
| 0.16                      | 0                      | 0                      | 2.9                    |
| 0.18                      | 7.7                    | 62                     | 0                      |
| 0.20                      | 1.8                    | 0                      | 0                      |
| 0.23                      | 1.2                    | 0                      | 2.4                    |
| 0.25                      | 2.1                    | 0                      | 0.8                    |
| 0.35                      | 0                      | 4.1                    | 0                      |
| 0.40                      | 0                      | 1.8                    | 0                      |
| 0.50                      | 0                      | 0.6                    | 0                      |

Los resultados obtenidos por *Microscopía de transmisión electrónica* indican que las muestras estudiadas presentan *polidispersidad* es decir existen diferentes tamaños de partícula en cada muestra ver fotografías (anexo 1).



Gráfica 3. Tamaño de partícula medido por la técnica de Microscopía de Transmisión Electrónica. Al incrementar la concentración de DVB el sistema tiende a la polidispersidad.

En la gráfica 3 se puede observar que con una concentración de DVB 0.5 % en peso hay más polidispersidad en el sistema. Mientras a una concentración de 1% en peso se presenta tamaños mayores de partícula.

La polidispersidad puede ser atribuida a varios factores que influyen directamente durante la polimerización: El divinilbenceno por sí mismo es un agente entrecruzante, aumentando inicialmente la concentración de monómero al sistema se obtienen superficies de partículas con más divinilbenceno, esto prolongará la fase de agregación de partícula. Sin embargo, una *demasia de monómero divinilbenceno* puede producir partículas primarias más rápidamente que las que pueden ser capturadas por las partículas inicialmente formadas. Las partículas generadas después de un tiempo suelen crecer para formar partículas finales pequeñas, esto es una posible explicación de la polidispersidad de las partículas que se presentan en las fotografías (anexo 1).

Otra posible alternativa que podría explicar la polidispersidad obtenida en las partículas, es la interferencia que provocan reacciones secundarias durante la polimerización, las cuales son debido a inhibidores.

## **Temperatura de transición vítrea**

Los estados físicos en los cuales se puede presentar un copolímero (ST/DVB) se pueden idealizar al considerar una cadena larga lineal que puede adoptar un número infinito de conformaciones en el espacio. Las condiciones que se deben considerar son: la rotación libre que mantiene a las moléculas en movimiento continuo, la falta de movimiento entre los enlaces (sin rotación a una temperatura baja) que provocan un estado vítreo y el empaçado, es decir, el reacomodo de las moléculas entre sí, de tal forma que se presenta un estado cristalino.

La idealización anterior representa imágenes de arreglos estructurales que pueden ser afectados por algunos factores, tales como; la existencia de dobles o triples enlaces o anillos aromáticos (los cuales impiden la rotación a ciertas temperaturas) en el copolímero, la ramificación o entrelazamiento, la homogeneidad del polímero etc..

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es la temperatura en donde cesan los movimientos rotacionales. Para un copolímero en el que las unidades de monómero están distribuidas desordenadamente la polaridad y la rigidez son aproximadamente igual, al promedio de ésta

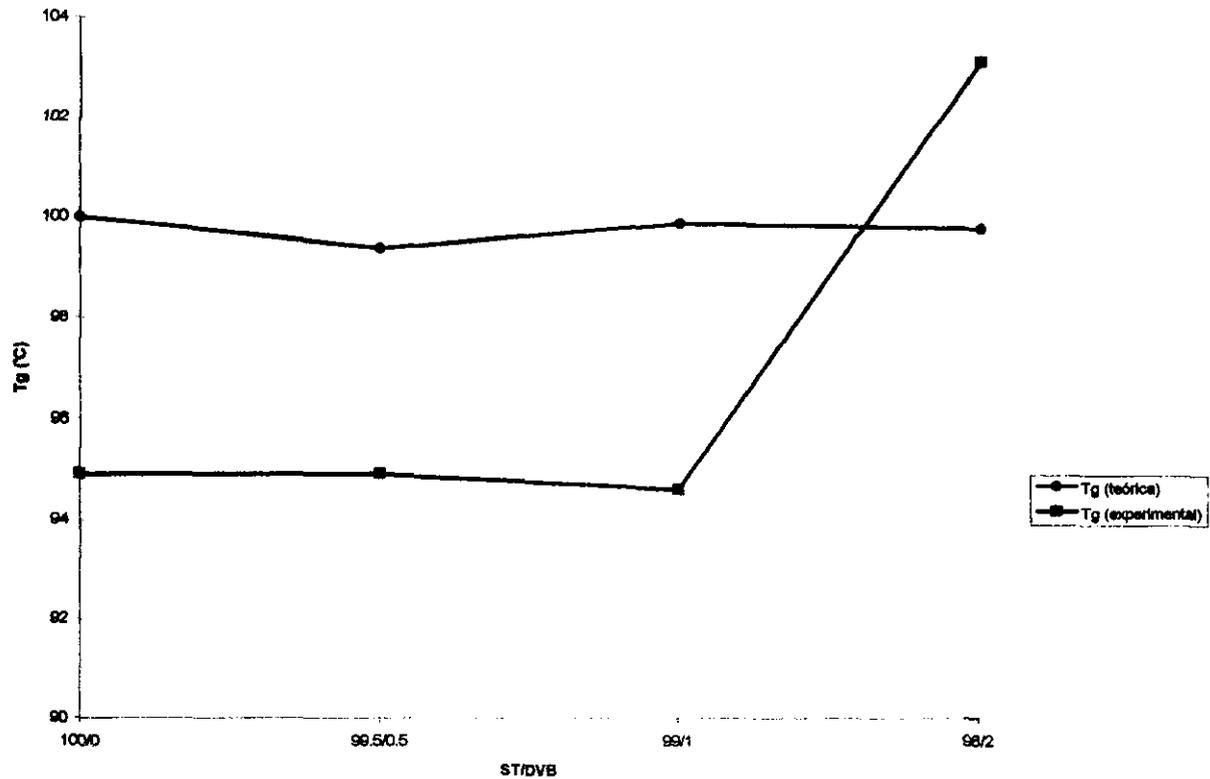
para los homopolímeros individuales. Por lo tanto la  $T_g$  puede predecirse de la fracción de peso de cada monómero (ST y DVB) y de  $T_g$  para cada homopolímero, a partir de la ecuación de Fox (32).

**ECUACION DE FOX**

$$\frac{1}{T_g(\text{copolímero})} = \frac{W_a}{T_{ga}} + \frac{W_b}{T_{gb}}$$

donde:  
W<sub>a</sub>= fracción peso monómero A  
W<sub>b</sub>= fracción peso monómero B  
T<sub>ga</sub>, T<sub>gb</sub>= tem. transición vítrea de A y B

En la tabla 4 se presentan las temperaturas de transición vítrea teórica (32,34) y experimental. Los termogramas obtenidos experimentalmente (anexo 2) corresponden a los sistemas; ST/DVB (100/0), ST/DVB (99.5/0.5), ST/DVB (99/1) y ST/DVB (98/2) en estudio. A partir de la ecuación de Fox se calcularon las  $T_g$  teóricas y se compararon con las experimentales (gráfica 4) en ella se observa un comportamiento semejante para los sistemas (ST/DVB (100/0), ST/DVB (99.5/0.5), ST/DVB (99/1)), sin embargo para el sistema



58

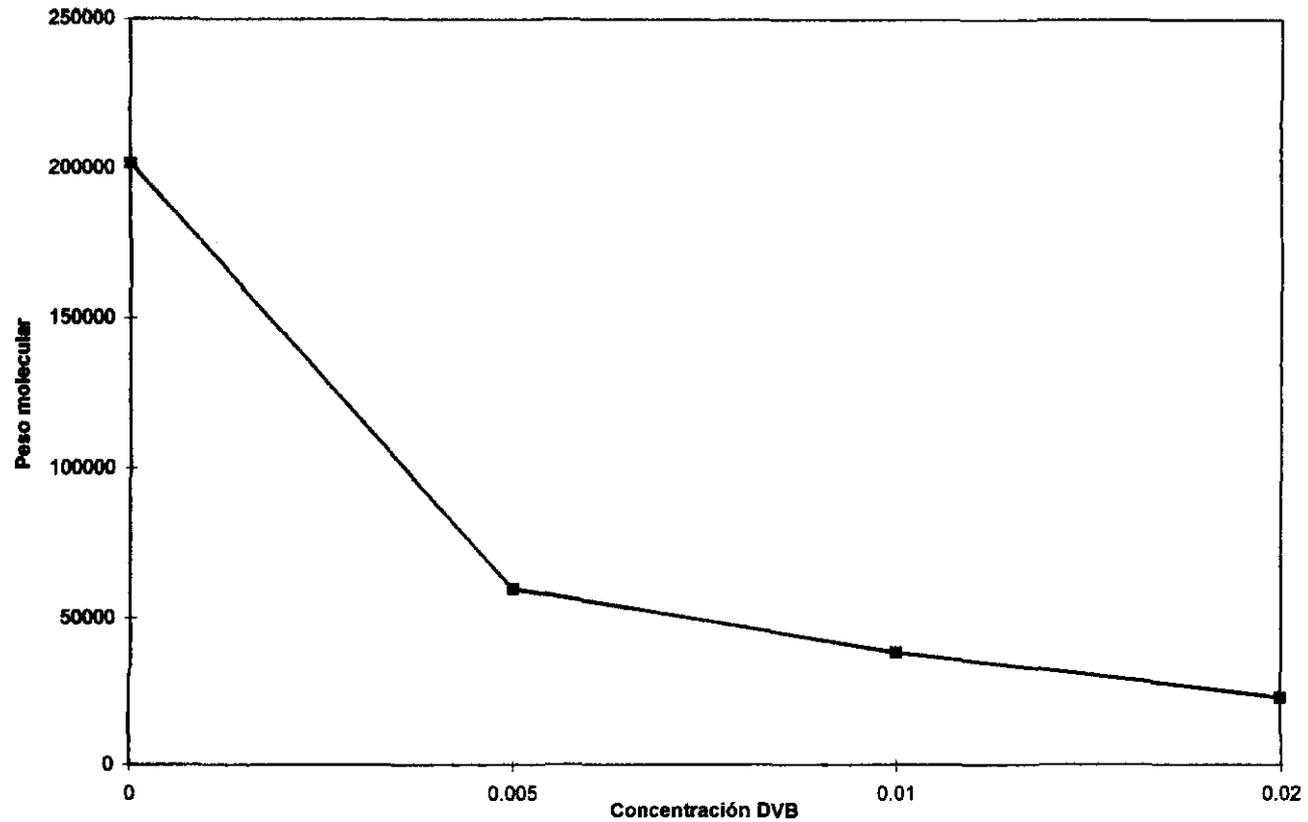
Gráfica 4. Relación de temperatura de transición vítrea determinada teórica y experimentalmente para los diferentes sistemas ST/DVB.

ST/DVB (98/2) una mayor  $T_g$  es necesaria para cesar los movimientos intermoleculares.

Para establecer el arreglo estructural (lineal, alternado, al azar etc.) del polímero sintetizado ST/DVB sería conveniente seguir la cinética de la polimerización desde el inicio conociendo los termogramas en cada período de tiempo durante todo el proceso de polimerización por dispersión, lo anterior nos dilucidará cómo el polímero se va estructurando a través del proceso hasta la partícula final. Esto sería un estudio posterior a este trabajo de investigación.

## Peso molecular

Los pesos moleculares obtenidos por viscosidad intrínseca (anexo 3) se reportan en la tabla 4 para el ST/DVB. Se puede observar que al incrementar la concentración de monómero DVB de 0.5 a 1% el peso molecular disminuye como consecuencia del entrecruzamiento que genera el DVB. No hay que olvidar que los medios polares contribuyen a obtener pesos moleculares bajos y tamaño de partícula pequeños (gráfica 5). La técnica empleada (viscosidad intrínseca (35)) para determinar pesos moleculares nos reportó una aproximación *relativa del peso molecular, es conveniente emplear cromatografía de permeación por gel (GPC) para estimar pesos moleculares. La comparación con otra técnica es necesaria para evaluar pesos moleculares verdaderos.*



Gráfica 5. Efecto de la concentración del DVB en el peso molecular para el copolímero ST/DVB. Cuando se incrementa la concentración del DVB el peso molecular disminuye. (Análisis por viscosimetría)

Los resultados que a continuación se presentan (tabla 6), son del estudio del efecto de la concentración del agente estabilizante (S20W) sobre la copolimerización por dispersión del sistema ST/DVB en una proporción de monómeros 99/1 estireno y divinilbenceno, manteniendo constante la concentración del iniciador y del medio de dispersión. Se seleccionó este sistema 99/1 por presentar una mayor conversión y estabilidad con respecto a los otros sistemas en estudio. El intervalo de concentración del agente estabilizante (S20W) empleado fue de 1 al 14% en peso.

**TABLA 6**

**EFFECTO DE LA CONCENTRACION DEL ESTABILIZANTE EN EL SISTEMA ST/DVB (99/1)**

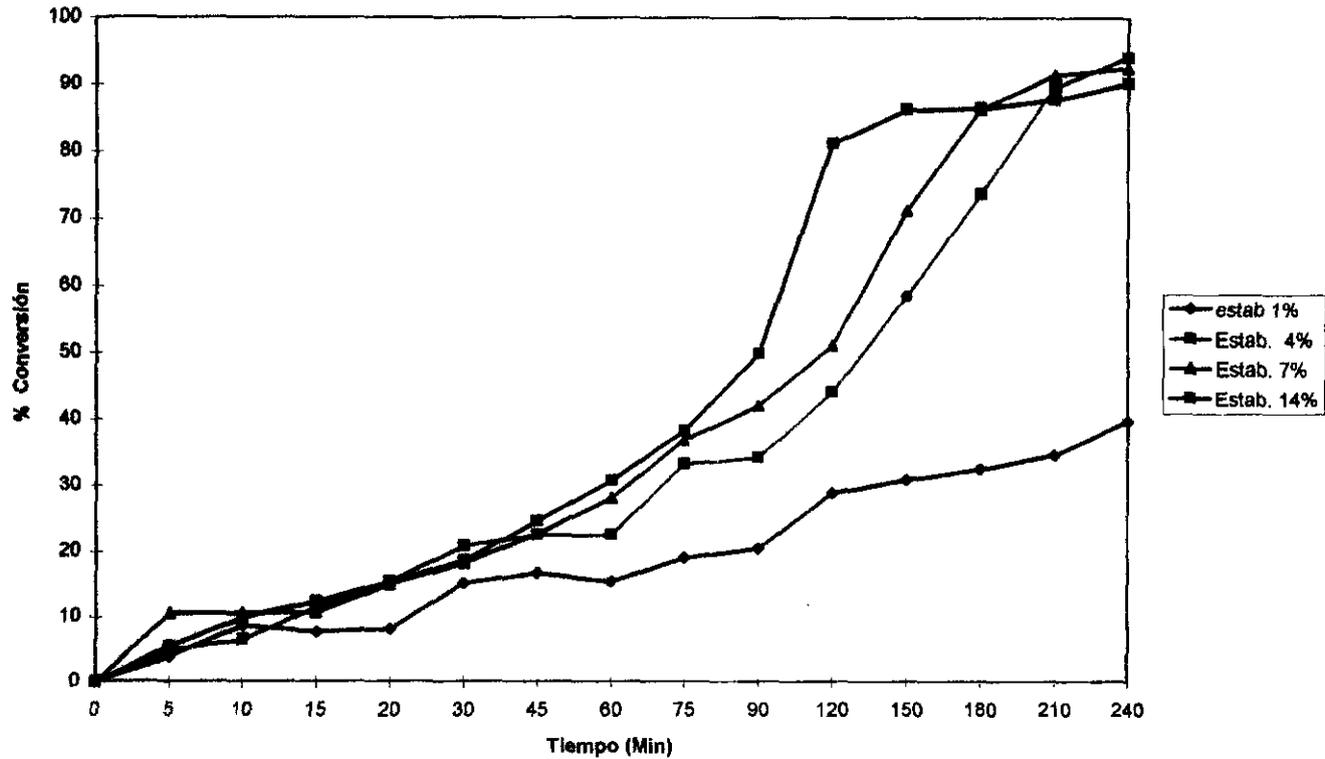
| ST/DVB | ESTABILIZANTE (%) | CONVERSION (%) | TAMAÑO PARTICULA ( $\mu\text{m}$ ) | PESO MOLECULAR |
|--------|-------------------|----------------|------------------------------------|----------------|
| 99/1   | 1                 | 39.7           | 0.280                              | 23,779         |
| 99/1   | 4                 | 94.3           | 0.235                              | 6,000          |
| 99/1   | 7                 | 92.5           | 0.229                              | 15,830         |
| 99/1   | 14                | 90.21          | 0.230                              | 38,588         |

Concentraciones de iniciador, monómeros y medio de reacción constantes.

## **% Conversión.**

Como se muestra en la tabla 6 el sistema ST/DVB con el 1 % en peso de estabilizante es inestable y se obtiene una conversión de 39.7 %, con el 4 y 7 % en peso de estabilizante la conversión fue de 94.3 % y 92.5 % respectivamente ambos sistemas son poco estables. Sin embargo el sistema ST/DVB con 14 % en peso de estabilizante presentó una conversión del 90.21 % siendo ésta aceptable, presentando mayor estabilidad que los sistemas anteriores.

La gráfica 6 muestra la evolución del % conversión vs tiempo para los sistemas ST/DVB. En esta gráfica se puede estudiar el efecto de la concentración del agente estabilizante sobre la conversión del sistema y su estabilidad. A medida que disminuye la concentración de estabilizante la conversión aumenta, aunque se obtienen partículas inestables debido principalmente a que el material estabilizante proporciona una débil barrera protectora. Para que la dispersión sea estable deben reducirse las colisiones intermoleculares (partícula-partícula) ocasionada por el movimiento browniano, para reducir las colisiones hay que estabilizar a las partículas administrando más



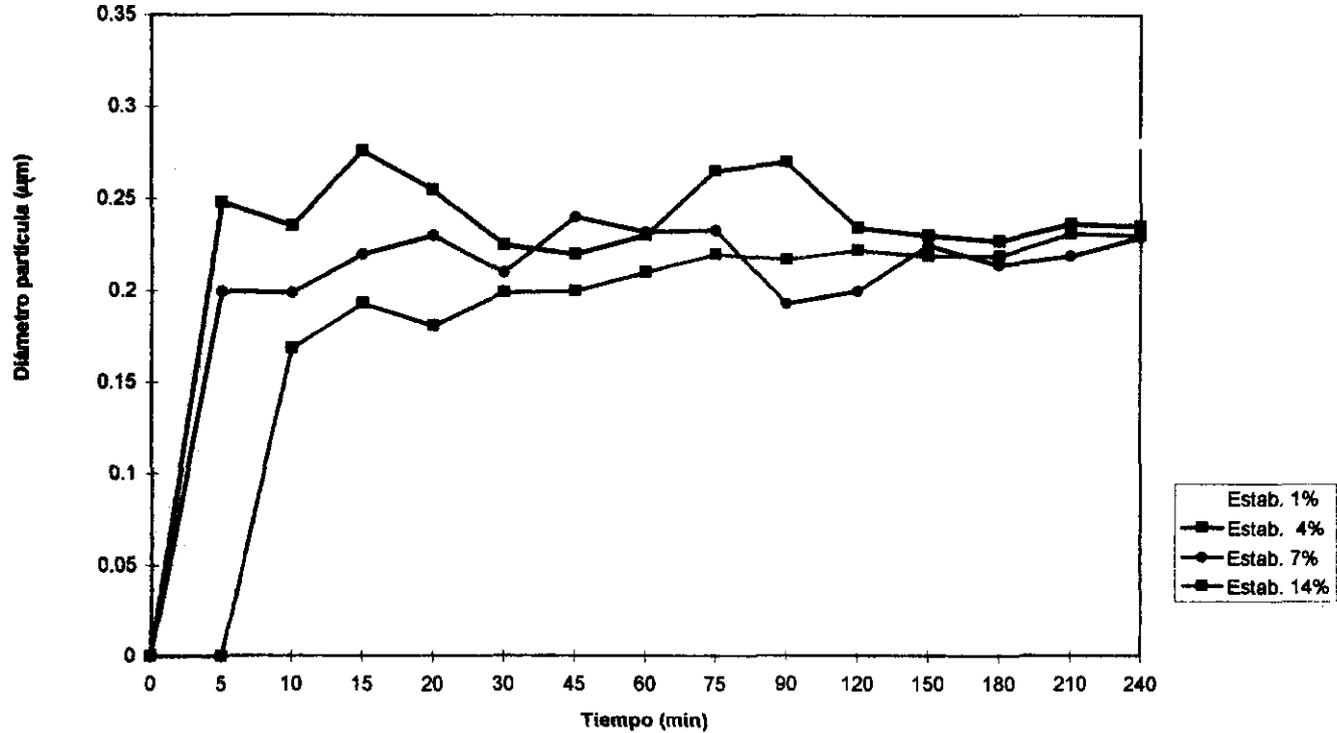
Gráfica 6. Efecto de la concentración de estabilizante sobre el % conversión para el sistema ST/DVB (99/1). El sistema ST/DVB con 14% de estabilizante presenta mayor estabilidad que los otros sistemas estudiados.

material estabilizante que contrapesa la atracción entre ellas (32) . Por lo cual el sistema ST/DVB con 14% de estabilizante no es el de mayor conversión pero si el más estable.

### **Tamaño de partícula**

En la gráfica 7 se muestra la evolución del tamaño promedio de partícula del copolímero ST/DVB a diferentes concentraciones de estabilizante (1, 4, 7 y 14 % en peso) ver tabla 6. Al aumentar la concentración del estabilizante, se observa una mayor estabilidad sobre el diámetro de partícula. La presencia de más estabilizante extendido en la fase dispersa durante el período de formación de partícula (nucleación) ocasiona una mayor adsorción del injerto (estabilizante-partícula) y por lo tanto más área en la superficie de las partículas estireno-divinilbenceno pueden protegerse sobre la superficie de la partícula.

Cuando se tiene una concentración menor de estabilizante el tamaño de partícula aumenta siendo estas más inestables, aquí la barrera de protección proporcionada por el estabilizante es débil.

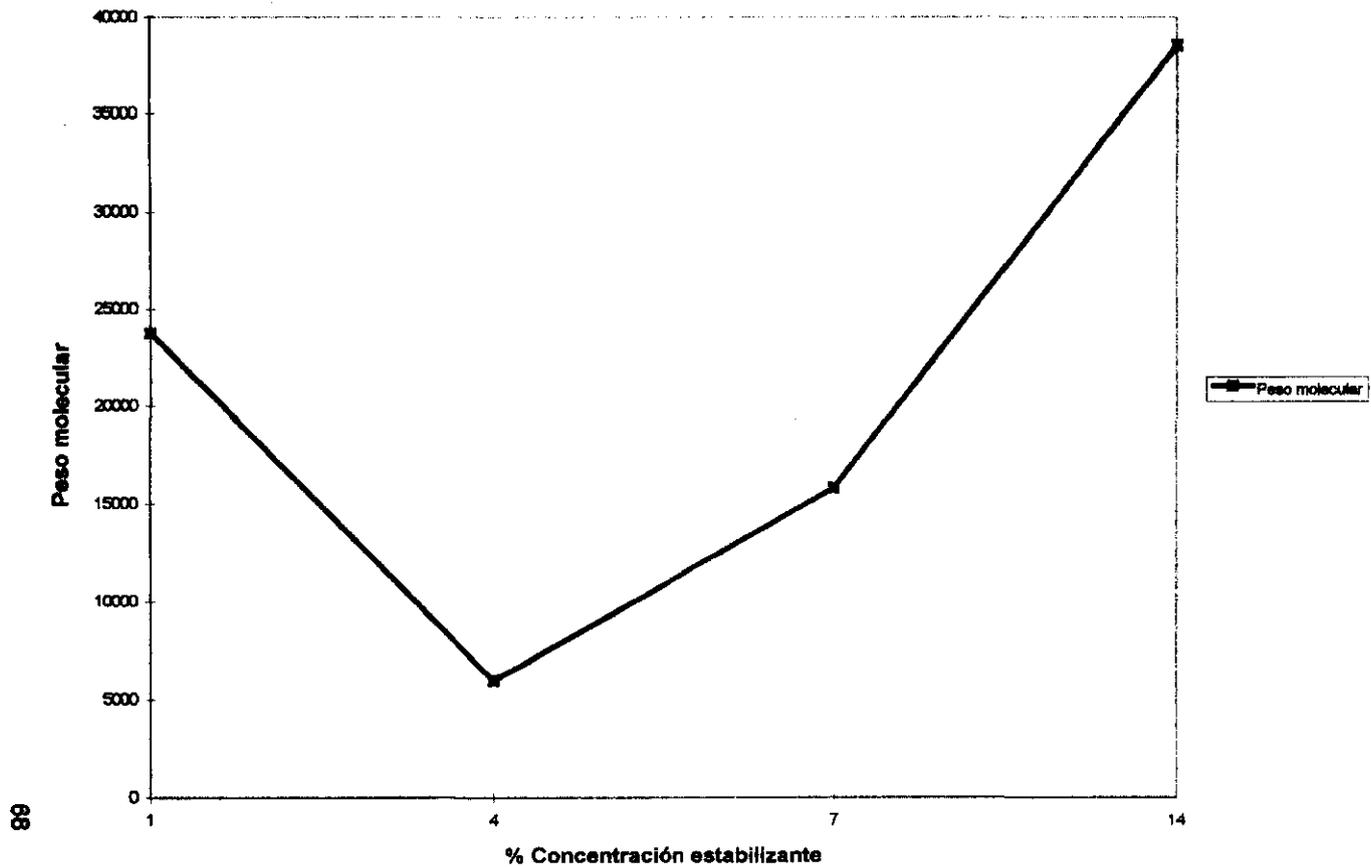


Gráfica 7. Diámetro de partícula vs tiempo. Evolución del tamaño de partícula del ST/DVB (99/1) a diferentes concentraciones de estabilizante. La disminución de este provoca el crecimiento de la partícula e inestabilidad.

## **Peso molecular**

Los pesos moleculares que se reportan en la tabla 6 fueron obtenidos por viscosimetría (anexo 3) para los sistemas ST/DVB variando la concentración de estabilizante.

El efecto de la concentración del estabilizante se muestra en la gráfica 8, en ella se puede observar que al aumentar la concentración de estabilizante en un rango de concentración de 1 a 14 % en peso, el peso molecular del polímero se incrementa. La comparación con otra técnica como por ejemplo cromatografía de permeación de gel (GPC) es favorable para evaluar pesos moleculares verdaderos.



Gráfica 8. Efecto de la concentración del estabilizante vs peso molecular final para el sistema ST/DVB (99/1). La disminución del estabilizante provoca variaciones en el peso molecular. (Análisis por viscosimetría)

## 8.- CONCLUSIONES

Se prepararon partículas coloidales del copolímero estireno/divinilbenceno (ST/DVB) por un proceso de polimerización por dispersión.

Se obtuvieron partículas de látex del copolímero ST/DVB con un intervalo de tamaño de partícula de 0.1 a 0.5  $\mu\text{m}$ . El empleo de un estabilizante no iónico de tipo polimérico y el medio polar permitió obtener partículas coloidales pequeñas.

Se alcanzaron conversiones mayores al 90 % en un corto período de tiempo (4 horas) del copolímero ST/DVB.

Al estudiar algunos de los parámetros tales como la concentración de estabilizante y la concentración de monómeros en el sistema ST/DVB, se observó el efecto de éstos en el tamaño promedio de partícula y su estabilidad, los cuales influyen directamente en el mecanismo de formación de partícula. Sin embargo, no es suficiente para comprender en su totalidad el mecanismo de éste tipo de polimerización, ya que deben considerarse otros parámetros que interactúan directamente con la nucleación, crecimiento y formación de partículas.

El sistema ST/DVB (99/1) reprodujo los mejores resultados, este sistema tenia una concentración del 14 % en peso de estabilizante, una conversión del 90.21 % y un tamaño de partícula final de 0.230  $\mu\text{m}$  medidos por DLS. Al realizar el análisis de TEM este sistema fue el que presentó menos polidispersidad con un tamaño de partícula promedio de 0.18  $\mu\text{m}$  y un peso molecular de 38,588 por viscosimetría.

La cinética y el posible mecanismo no esta completamente entendido, debido a que la polimerización se ve alterada por otros parámetros como la temperatura, el tipo de iniciador y su concentración, el medio de reacción etc., los cuales son también importantes pero aún no son estudiados para este sistema.

El presente trabajo puede ser sometido a más investigación, teniendo como perspectivas de estudio, el efecto de la concentración del iniciador, monitorear la composición del copolímero; es decir integrar con un mayor número de análisis al sistema en estudio. Esto es debido a que las partículas del copolímero ST/DVB preparadas por el proceso de polimerización por dispersión tienen una amplia aplicación en la industria.

**9- ANEXOS:**

**ANEXO 1**

**TAMAÑO DE PARTICULA POR MICROSCOPIA DE  
TRANSMISION ELECTRONICA  
(FOTOGRAFIAS)**

**ANEXO 2**

**TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA  
(TERMOGRAMAS)**

**ANEXO 3**

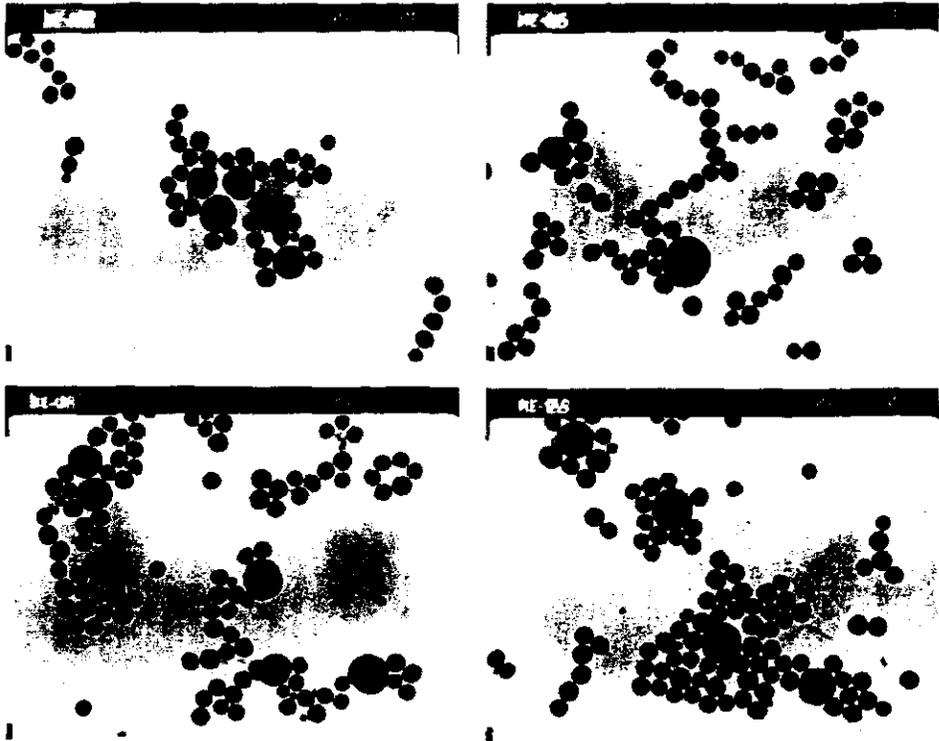
**PESO MOLECULAR POR VISCOSIDAD  
(VISCOSIDAD REDUCIDA E INTRINSECA)**

## **ANEXO 1**

### **TAMAÑO DE PARTICULA POR MICROSCOPIA DE TRANSMISION ELECTRONICA (FOTOGRAFIAS)**

## MORFOLOGIA - TAMAÑOS

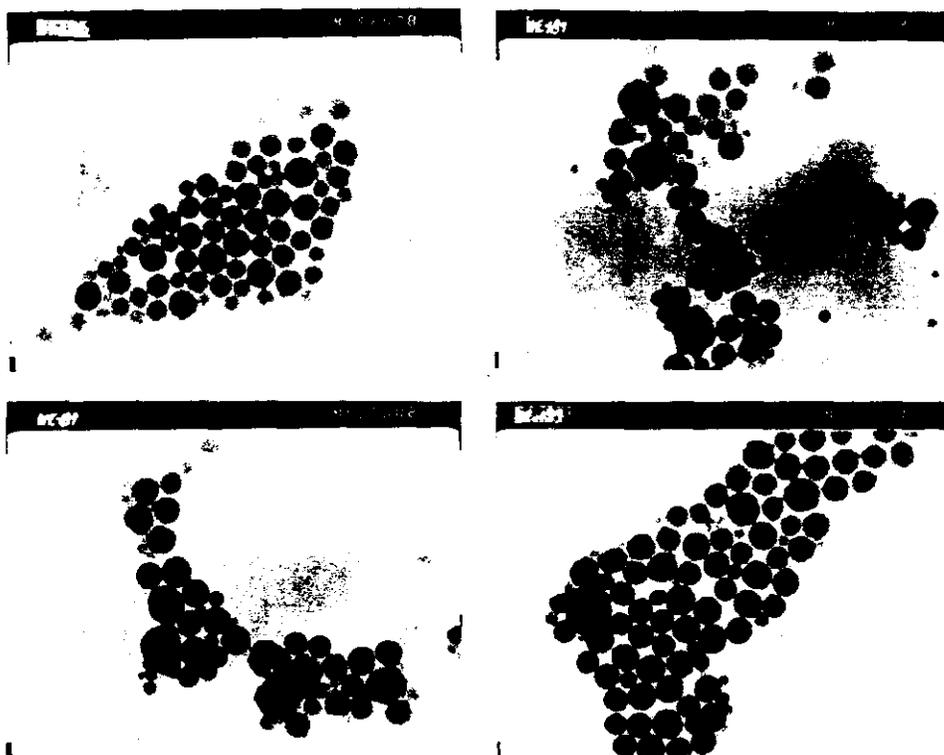
REGISTRO: ME-187 MUESTRA: MUESTRA 1 (ST/DVB)  
AMPLIFICACION: 40,000X



MORFOLOGIA Y TAMAÑO DEL COPOLIMERO ST/DVB (99.5/0.5)  
AMPLIFICACION: 40,000X.

## MORFOLOGIA - TAMAÑOS

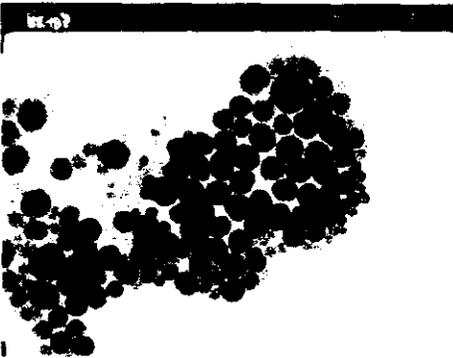
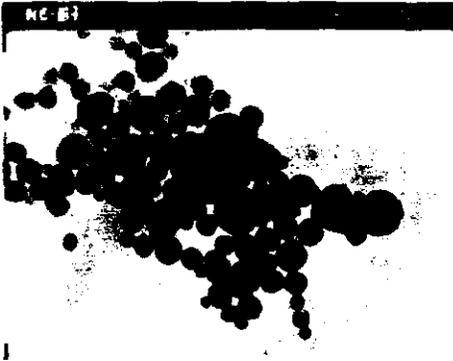
REGISTRO: ME-188 MUESTRA: MUESTRA 2 (ST/DVB)  
AMPLIFICACION: 40,000X



MORFOLOGIA Y TAMAÑO DEL COPOLIMERO ST/DVB (99 /1)  
AMPLIFICACION: 40,000X.

**MORFOLOGIA - TAMAÑOS**

**REGISTRO: ME-189 MUESTRA: MUESTRA 3 (ST/DVB)  
AMPLIFICACION: 40,000X**



**MORFOLOGIA Y TAMAÑO DEL COPOLIMERO ST/DVB (98/2)  
AMPLIFICACION: 40,000X.**

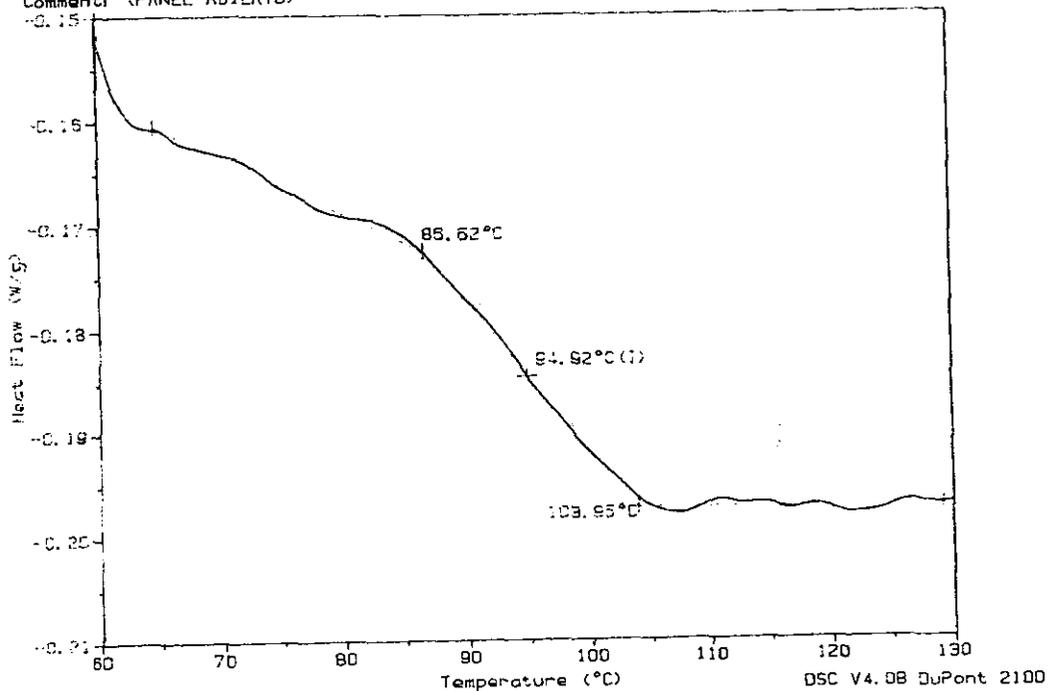
**ANEXO 2**

**TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA  
(TERMOGRAMAS)**

Sample: St/DVB - 0  
Size: 12.5000 mg  
Method: CESAR  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A:\CESAR.760  
Operator: LMR  
Run Date: 4-Nov-97 21:40

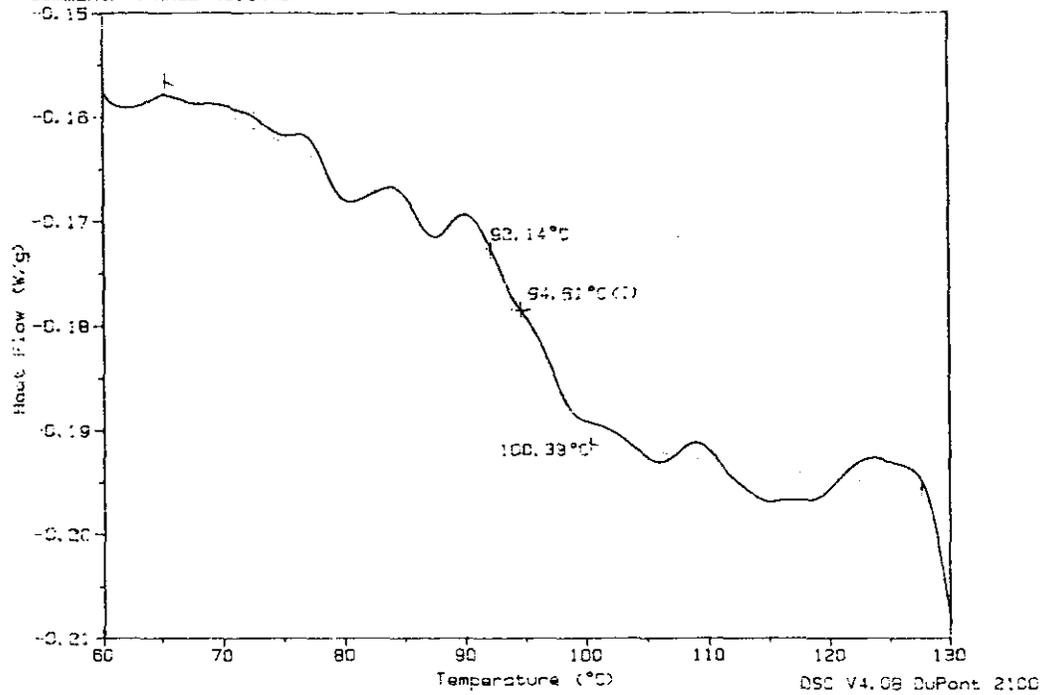


**Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero ST/DVB (100/0)**

Sample: St/DVB = 0.5  
Size: 13.7000 mg  
Method: CESAR  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A:CESAR.756  
Operator: LMR  
Run Date: 4-Nov-97 20:19

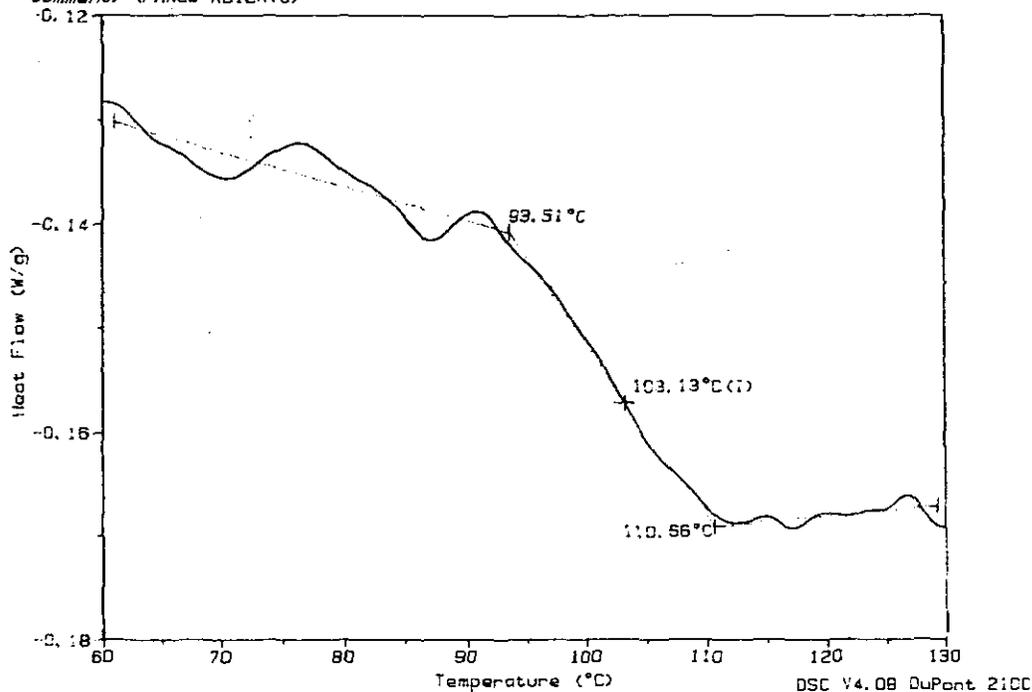


**Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero ST/DVB (99.5/0.5)**

Sample: St/DVB = 1.0  
Size: 10.9000 mg  
Method: CESAR  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A:CESAR.754  
Operator: LMR  
Run Date: 4-Nov-97 19:37



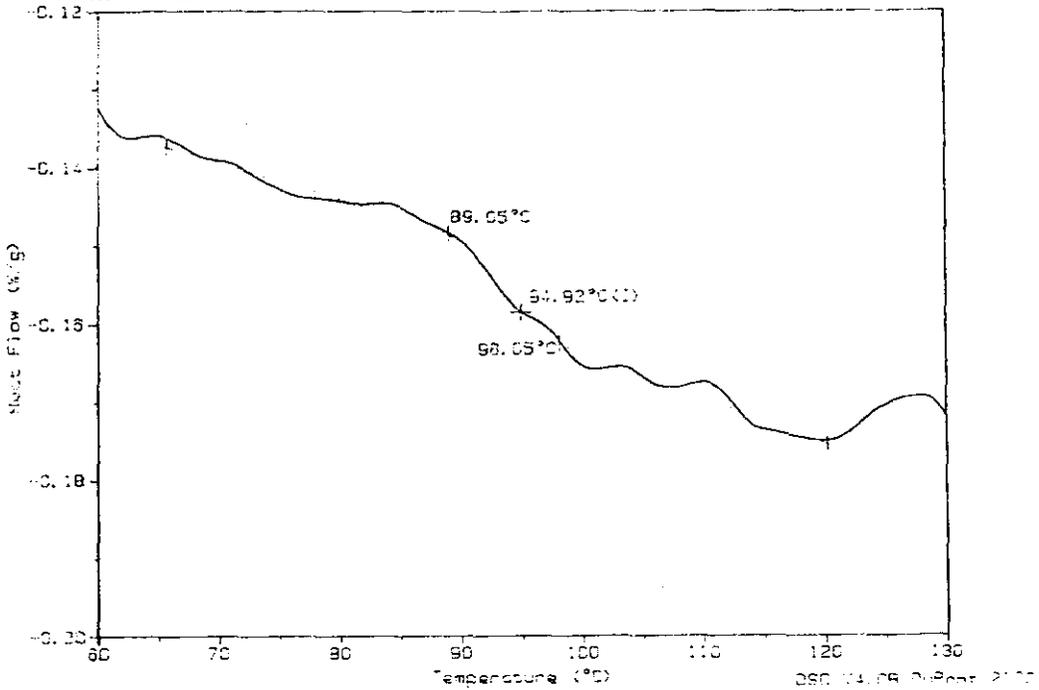
**Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero ST/DVB (99/1)**

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

Sample: St/DVB = 0.25  
Size: 11.7000 mg  
Method: CESAR  
Comment: (PANEL ABIERTO)

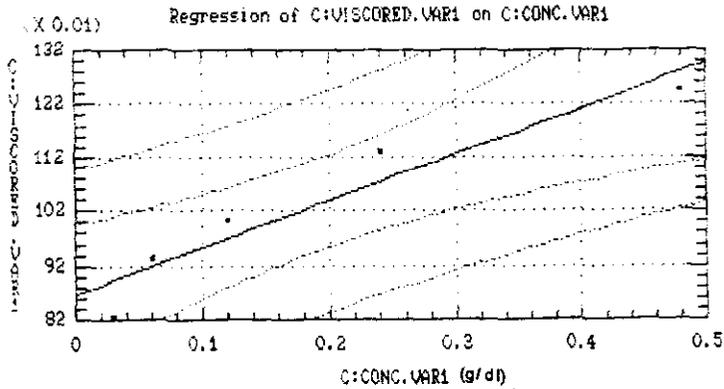
DSC

File: A:CESAR.758  
Operator: LMR  
Run Date: 4-Nov-97 20:57



**Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolimero ST/DVB (98/2)**

VISCOSIDAD RED. VS. CONCENTRACION SISTEMA ST/DVB, 100/0



En la gráfica se muestra la viscosidad reducida en función de la concentración para el sistema ST/DVB (100/0), a una concentración de estabilizante 14 %. La extrapolación sobre la ordenada Y al origen acusa una  $\eta$  intrínseca = 0.8683

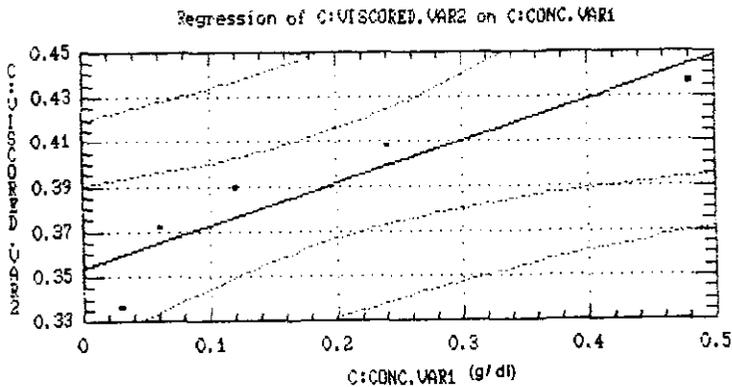
Cte. Mark Houwink de poliestireno; disolvente benceno ( $K = 1.03 \times 10^4$ ,  $\alpha = 0.74$ )

**Análisis de regresión lineal modelo  $Y = a + bX$**

|                                       |                 |                                   |         |             |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------|-------------|
| Var. dependiente: viscosidad reducida |                 | Var. independiente: Concentración |         |             |
| Parámetro                             | estimación      | Error estándar                    | Valor T | Nivel prob. |
| ordenada en origen =                  | <b>0.868342</b> | 0.03994                           | 21.7365 | 2.13E-4     |

Coefficiente de correlación = 0.95076

VISCOSIDAD RED. VS. CONCENTRACION ST/DVB (99.5/0.5)



En la gráfica se muestra la viscosidad reducida en función de la concentración para el sistema ST/DVB (99.5/0.5), a una concentración de estabilizante 14 %. La extrapolación sobre la ordenada Y al origen acusa una  $\eta$  intrínseca = 0.3532

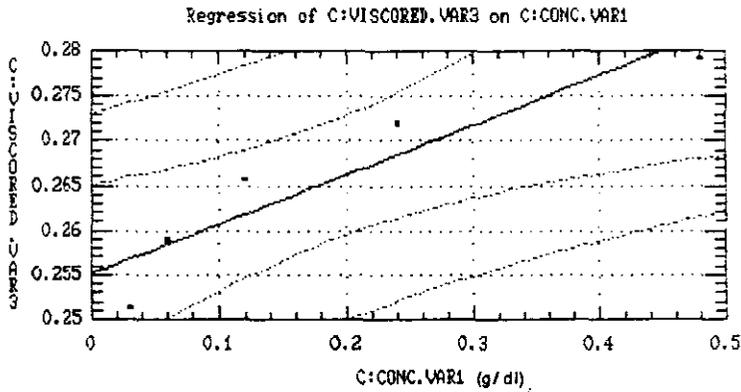
Cte. Mark Houwink de poliestireno; disolvente benceno ( $K= 1.03 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha=0.74$ )

**Análisis de regresión lineal      modelo  $Y = a + bX$**

| Var. dependiente: viscosidad reducida |                 | Var. independiente: Concentración |         |             |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------|-------------|
| Parámetro                             | estimación      | Error estándar                    | Valor T | Nivel prob. |
| ordenada en origen =                  | <b>0.353225</b> | 0.0116                            | 30.2218 | 7.95E-5     |

Coefficiente de correlación = 0.9181

VISCOSIDAD RED. VS. CONCENTRACION, SISTEMA ST/DVB, 99/1



En la gráfica se muestra la viscosidad reducida en función de la concentración para el sistema ST/DVB (99/1), a una concentración de estabilizante 14 %. La extrapolación sobre la ordenada Y al origen acusa una  $\eta_{intrínseca} = 0.2551$

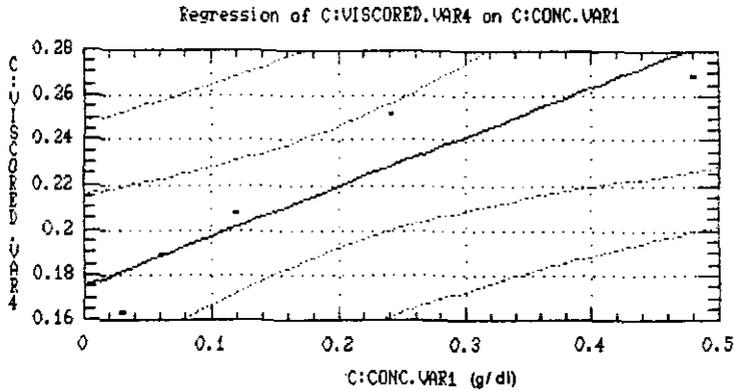
Cte. Mark Houwink de poliestireno; disolvente benceno ( $K = 1.03 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.74$ )

**Análisis de regresión lineal      modelo  $Y = a + bX$**

|                                       |                 |                                   |         |             |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------|-------------|
| Var. dependiente: viscosidad reducida |                 | Var. independiente: Concentración |         |             |
| Parámetro                             | estimación      | Error estándar                    | Valor T | Nivel prob. |
| ordenada en origen =                  | <b>0.255163</b> | 3.1506E-3                         | 80.9878 | 4.14E-6     |

Coefficiente de correlación = 0.928915

VISCOSIDAD REDUCIDA VS. CONCENTRACION SISTEMA ST/DVB (98/2)



En la gráfica se muestra la viscosidad reducida en función de la concentración para el sistema ST/DVB (98/2), a una concentración de estabilizante 14 %. La extrapolación sobre la ordenada Y al origen acusa una  $\eta$  intrínseca = 0.1750

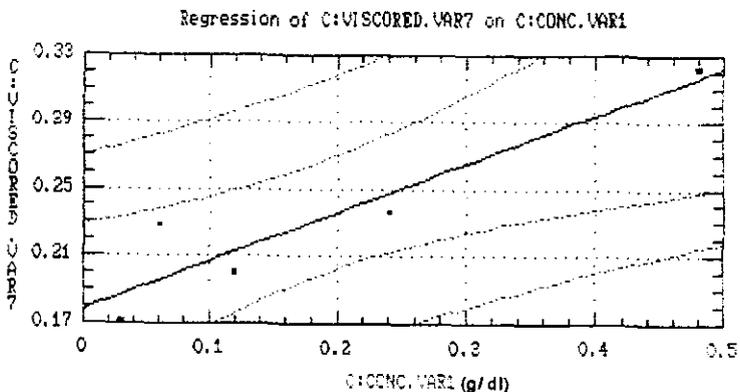
Cte. Mark Houwink de poliestireno; disolvente benceno ( $K = 1.03 \times 10^4$ ,  $\alpha = 0.74$ )

**Análisis de regresión lineal      modelo  $Y = a + bX$**

| Var. dependiente: viscosidad reducida |                 | Var. independiente: Concentración |         |             |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------|-------------|
| Parámetro                             | estimación      | Error estándar                    | Valor T | Nivel prob. |
| ordenada en origen =                  | <b>0.175037</b> | 0.012837                          | 13.6345 | 8.535E-4    |

Coeficiente de correlación = 0.927008

VISCOSIDAD REDUCIDA VS. CONCENTRACION ST/DVB (99/1) estabilizante 1%



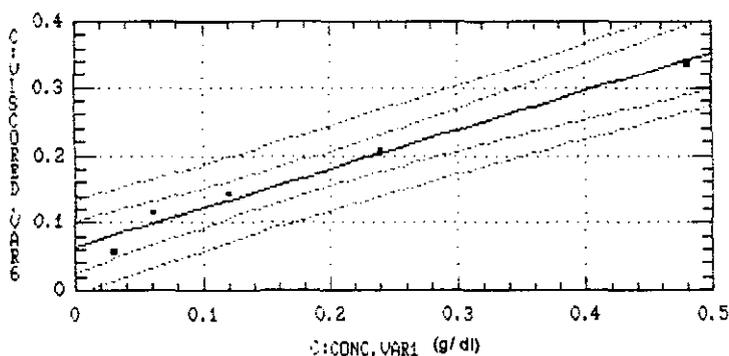
En la gráfica se muestra la viscosidad reducida en función de la concentración para el sistema ST/DVB (99/1), a una concentración de estabilizante 1 %. La extrapolación sobre la ordenada Y al origen acusa una  $\eta_{intrinsic} = 0.1783$  Cte. Mark Houwink de poliestireno; disolvente benceno ( $K = 1.03 \times 10^4$ ,  $\alpha = 0.74$ )

**Análisis de regresión lineal      modelo  $Y = a + bX$**

| Var. dependiente: viscosidad reducida        |                 | Var. independiente: Concentración |         |             |
|--|-----------------|-----------------------------------|---------|-------------|
| Parámetro                                    | estimación      | Error estándar                    | Valor T | Nivel prob. |
| ordenada en origen =                         | <b>0.178329</b> | 0.015916                          | 11.2041 | 1.5241E-3   |
| <b>Coefficiente de correlación = 0.93804</b> |                 |                                   |         |             |

VISCOSIDAD RED. VS CONCENTRACION ST/DVB (99/1) estabilizante 4%

Regression of C:VISCORED.VAR6 on C:CONC.VAR1



En la gráfica se muestra la viscosidad reducida en función de la concentración para el sistema ST/DVB (99/1), a una concentración de estabilizante 4 %. La extrapolación sobre la ordenada Y al origen acusa una  $\eta_{intrínseca} = 0.0643$

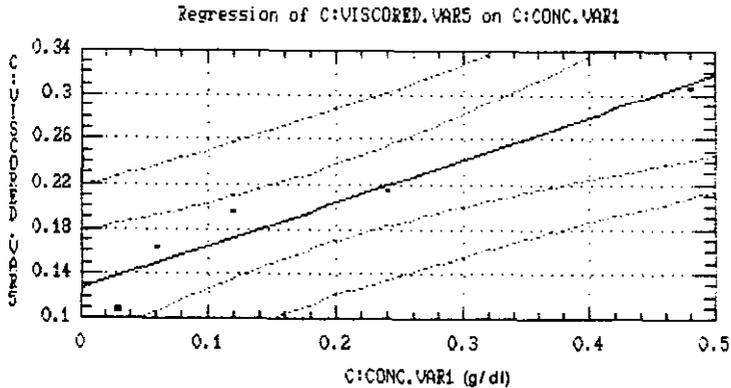
Cte. Mark Houwink de poliestireno; disolvente benceno ( $K = 1.03 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.74$ )

**Análisis de regresión lineal      modelo  $Y = a + bX$**

| Var. dependiente: viscosidad reducida |                 | Var. independiente: Concentración |         |             |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------|-------------|
| Parámetro                             | estimación      | Error standard                    | Valor T | Nivel prob. |
| ordenada en origen =                  | <b>0.064375</b> | 0.012215                          | 5.2699  | 0.013318    |

Coefficiente de correlación = 0.989236

VISCOSIDAD REDUCIDA VS. CONCENTRACION ST/DVB (99/1) estabilizante 7%



En la gráfica se muestra la viscosidad reducida en función de la concentración para el sistema ST/DVB (99/1), a una concentración de estabilizante 7 %. La extrapolación sobre la ordenada Y al origen acusa una  $\eta_{intrínseca} = 0.1319$

Cte. de Mark Houwink de Poliestireno; solvente benceno ( $K=1.03 \times 10^4$ ,  $\alpha=0.74$ )

**Análisis de regresión lineal      modelo  $Y = a + bX$**

| Var. dependiente: viscosidad reducida |                 | Var. independiente: Concentración |         |             |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------|-------------|
| Parámetro                             | estimación      | Error estandard                   | Valor T | Nivel prob. |
| ordenada en origen =                  | <b>0.131967</b> | 0.014102                          | 9.35766 | 2.584E-3    |

Coefficiente de correlación = 0.966184

## 10.- REFERENCIAS

1- BARRET J. E. K. "Introduction to dispersion polymer technology".  
Dispersion polymerization in organic media. Jhon Wiley & Sons. 1974.

2- PAINE J., Deslandes Y., Mitchell F., "X- ray photoelectron spectroscopy and static time-of-flight secondary ion mass spectrometry study of dispersion polymerized polystyrene latexes" American chemical society, langmuir, 1993, 9 1568-1472.

3- PAINE, J. A "Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. A simple mechanistic model to predict particle size" Macromolecules. 1990, 23 3109-3117.

4- PAINE, J. A "Dispersion polymerization of styrene in polar solvents" Journal of colloid and interface science, 1990 Vol, 138, No.1 August .

5- EL- AASSER, Shen S., Sudol E. "Control of particle size in dispersion polymerization of methyl methacrilate" Journal of polymer science, part A, Polymer chemistry, 1993 Vol. 31, 1393-1402.

6- EL- AASSER, Shen S., Sudol E. "Dispersion polymerization of methyl methacrylate: mechanism of particle formation. Journal of polymer science, part A, Polymer chemistry, 1994 Vol. 32, 1087- 1100.

7- UYAMA, H. Kobayashi, S. "Dispersion polymerization of styrene in alcohol: effects of reaction parameters on polymer particle formation" Polymer international 1994, 34, 339-334.

8- SUDOL, David, E. "Dispersion polymerization" Recent advances in polymeric dispersion nato advanced study institute Vol. 1

9- SAENZ M. JOSE, Asua M. J. "Dispersion polymerization in polar solvents" Journal of polymer science: Part. A : Polymer chemistry, 1995, Vol. 33 1511-1521.

10- THOMSON, A. Rudin A. " Dispersion polymerization of styrene: Synthesis of monodisperse, uniformly crosslinked particles" Journal of polymer science: Part. A : Polymer chemistry, 1995, Vol. 33, 345-357.

11- CAPEK, Y., Riza, M. "Effects of the initiator type on the dispersion copolymerization of poly(ethylene glycol) macromonomer and styrene" Polymer journal, 1992, Vol. 24. No. 9, 959-970.

12- OBER, K. C. Kar, P. L. " Formation of large monodisperse copolymer particles by dispersion polymerization" Macromolecules, american chemical society 1987, 20, 268-273.

13- OBER, K. C. Kar, P. L. " Monodispersed, micron-sized polystyrene particles by dispersion polymerization" Journal of polymer science, 1985, Vol. 23, 103-108.

- 14- KOBAYASHI, S., Uyama, H. "Preparation of micron-size monodisperse polymer particles by dispersion copolymerization of styrene with poly(2-oxazoline) macromonomer" Journal of polymer science: part A: Polymer chemistry, 1993, vol. 31, 3133-3139.
- 15- LU, Y. El Aasser, Vanderhoff J. W. "A comment on the paper: uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol" . Journal of polymer science, part A, Polymer chemistry, 1990, Vol. 28, 2569-2574.
- 16- OBER, K. C. "Dispersion copolymerization in non- aqueous media" Makromol. chem., macromol. symp. 1990, 35/36, 87-104.
- 17- OBER, K. C. Kar, P. L. "Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene" Can. j. chem. 1985, Vol. 63 , 209-216.
- 18- S. Omi, K. Katami, A. Yamamoto, and M. Iso, J. Appl. polym. sci., 1994, 51,1.
- 19- M. Kamiyama, K. Koyoma, H. Matsuda, and Y. Sano, J. appl. polym. sci., 1993, 50,107.
- 20- M. Okubo, M. Shiozaki, M. Tsujihro, and Y. Tsukuda, Colloid polym. sci., 1991 269 222 .
- 21- Y. Almog. S. Reich, and M. Levy, Br. Polym. J., 1982 14, 131.

- 22- TSENG; C. M., Lu, Y., El Aasser. "Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol" Journal of polymer science, part A, Polymer chemistry, 1986, Vol. 24, 2995-3007.
- 23- IRJA , Pirma "Surfactant polymeric" Tercera edición, Editorial Marcel Dekker Inc. , New York, 1992.
- 24- HELLER., W and T.L., Pugh Journal chem. Phys 1954, 22: 1778.
- 25- NAPPER., D. H. Polymeric stabilization of colloidal dispersions. Academic Press. London. 1983.
- 26- BROMELY C.W.A "The preparation of sterically stabilised aqueous latices using polyethylene oxide" Colloids and surface, 1986, 17 , 1-11.
- 27- KOBAYASHI, S. Uyama, H. "Size control of poly(methyl methacrylate) particles by dispersion polymerization in polar media" Makromol chem. 1992, 193, 2355-2362.
- 28- ODIAN, George G., "Principles of polymerization" Tercera edición, A Wiley interscience publication. USA., 1993.
- 29- Almog, Y ., Reich, S., and Levy, M. Polym. J., 1982, 14 131-136.
- 30- Li, Kai. D. H. "Highly crosslinked micron-range polymer microspheres by dispersion polymerization of divinylbenzene" Journal of

polymer science: Part A: Polymer Chemistry, 1993, Vol. 31, 2473-2479.

31- RODRIGUEZ, H. Rosario. "Copolimerización por dispersión de VAM/AB en medio polar" México, 1999. Tesis (Maestría en Fisicoquímica) UNAM, FES-Cuautitlán.

32- ODIAN, G. "Principles of Polymerization". Tercera edición a Wiley Interscience publication, New York. 1991.

33- RODRIGUEZ, F., "Principios de sistemas de polímeros" Tercera edición, Editorial; El manual moderno. México, D.F. 1985.

34- BRANDRUP, Immergut, "Polymer handbook". 3th.Ed. CR Press, Inc. USA, 1992.

35- FLORY J. Paul "Principles of polymer chemistry" Coronel university press.

36- Lu Ying- Yu "Dispersion polymerization of styrene in ethanol". 178 p. Thesis (Doctor of Philosophy in polymer Science and Engineering). Lehigh University. 1988.

37- A. V. RAO , V. S. Viswanath "Evolution of polymerisable surfactant" Journal paint & ink international. January/february 1995 p. 15-18 .

38- SEIGOU KAWAGUCHI, Mitchell A. "Dispersion copolymerization of n-Butyl metacrylate with poly(ethylene oxide). Macromonomers in methanol-Water. Comparison of experiment with theory." Macromolecules, 1995, 28, 1159 - 1166.

39- CATHERINE L. W. , Zdenek M. Mitchell A. "Stabilization of dispersion polymerization by poly(styrene-b-ethylene oxide) copolymers" Eur polym. j. 1994, Vol. 30 No. 1, pp. 121-128.

40- WILLIAMSON B. Lukas R. Winnik A. "The preparation of micron-size polymer particles in nonpolar media" Journal of colloids and interface science, 1987, Vol. 119, No. 2, October.

41- PROCHAZKA, O. Stejskal, J. "Spherical particles obtained by dispersion polymerization: model calculation" Polymer, 1992 Vol. 33 No. 17, pp. 3658-3663

42- TUNCEL, A. Kahraman, R., Piskin, E. "Monosize polystyrene microbeads by dispersion polymerization" Journal of applied polymer science, 1993, Vol. 50, 303-319.

43- CHEN ,Y., Yang H.W. "Hydroxypropyl cellulose (HPC)-stabilized dispersion polymerization of styrene in polar solvents: effect of reaction parameters" Journal of polymer science: Part. A, Polymer chemistry, 1992, Vol. 30, 2765- 2772.

44- Hu, R., Sudol, E, El-aasser, M. S. "Monodisperse poly(butadiene/styrene) particles by dispersion polymerization" Journal of applied polymer science, 1995, Vol. 55. 1411-1415.