



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO CINÉTICO DE UNA MATERIAL  
COMPUESTO PMMA-SiO<sub>2</sub>, POR MEDIO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN  
PICKERING

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

LIC. GUSTAVO ANDRÉS MOLINA LABASTIDA

TUTOR PRINCIPAL

DRA. MIRIAM ROCIO ESTEVEZ GONZÁLEZ  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. JORGE HERRERA ORDÓÑEZ  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

DRA. MARTHA ELENA CRUZ SOTO  
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE MÉXICO, CAMPUS QUERÉTARO

JURIQUILLA, QUERÉTARO. ABRIL 2018



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.

## DEDICATORIA

*A dios, por darme siempre la fuerza de salir adelante y nunca darme por vencido, por iluminar mi pensamiento cuando me nublo y la bendición de un día nuevo en compañía de todos las personas que amo.*

*A mis padres, Adriana Labastida y Gustavo Molina por todo su cariño, amor, apoyo y eterna comprensión. Gracias por siempre darme la fuerza y el valor que necesito. Gracias por todas sus enseñanzas que día a día sigo aprendiendo de ustedes. Gracias por demostrarme que el respeto, la honestidad, la tolerancia y la nobleza son valores que me hacen crecer a diario como persona. Gracias absolutamente por todo lo que hacen de forma incondicional.*

*Los amo!!!*

*A mi hermano por todos los momentos que siempre pasamos juntos; risa, enojo, diversión y por siempre sonsacarme a distraerme un rato para relajarme y recargar pilas. Gracias por estar ahí para escucharme y siempre demostrarme otra cara de la vida que a veces no puedo ver.*

*A Alessita Matamoros por ser uno de los pilares más importantes de mi vida, por escucharme, ser comprensiva, darme consejo, estar siempre en los momentos más críticos a mi lado y más importante por darme siempre su incondicional amor. Gracias a ti siempre tengo la motivación de ser mejor que mi yo del día anterior.*

*A mi asesora, Miriam Estevez por siempre darme su consejo, por creer en mí y que siempre puedo dar mucho más de lo que demuestro, por todos esos buenos y malos momentos que hemos pasado; de verdad gracias por ser una segunda madre en mi vida.*

# AGRADECIMIENTOS

A mi directora de tesis, la Dra. Miriam Rocío Estévez González; por siempre estar al pendiente para que mi formación académica fuera de excelencia y a su apoyo, dedicación, motivación y orientación para que el trabajo se desarrollará de forma adecuada. Sin lugar a dudas la persona de la que siempre recibí más apoyo y una de mis grandes inspiraciones para siempre seguir creciendo en todos los aspectos de mi vida.

A los miembros de mi Comité Tutor, la Dra. Martha Elena Cruz Soto y y el Dr. Jorge Herrera Ordóñez, que enriquecieron el trabajo sustanciosamente siempre con sus opiniones y comentarios objetivos, además de siempre brindarme apoyo incondicional para darme las herramientas y conocimientos necesarios para el desarrollo integro del proyecto.

A la Lic. Nancy Retiz Vázquez por el apoyo brindado en la búsqueda y revisión bibliográfica, así como la revisión de la calidad del material consultado, para que la escritura de la tesis estuviese lo mejor fundamentada y lo más actualizada posible.

Al Dr. José Antonio Pérez Guzman y al Dr. Ángel Luis Rodríguez Morales por su valioso apoyo y orientación en el desarrollo, implementación y optimización en la programación del modelo matemático en la plataforma de Python 3.

Al Mtro. Gerardo Antonio Fonseca Hernández y al Dr. Ángel Ramón Hernández Martínez por su apoyo y orientación en la caracterización térmica y estructural de los polímero sintetizados.

Al Ing. Bernardino Rodríguez por el apoyo técnico brindado, por la revisión de estilo y sus valiosos comentarios que enriquecieron el presente manuscrito.

Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (*LaNCaM*) por el apoyo brindado en la caracterización e interpretación de las propiedades morfológicas y de composición elemental de los polímeros sintetizados durante el desarrollo del proyecto.

A los miembros de mi jurado asignado, el Dr. Juan Francisco Pérez Robles (CINVESTAV,

Qro.), el Dr. Gabriel Luna Barcenas (CINVESTAV-Qro.) y el Dr. Arturo Elizalde Peña, por sus valiosos comentarios y aportaciones en la revisión del trabajo.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para realizar mis estudios de posgrado dentro del Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNCP), con la cual fue posible dedicarme de forma exclusiva y de tiempo completo en la presente investigación.

Finalmente gracias a todos mis compañeros del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM), que sin su ayuda, consejo, apoyo, motivación y comentarios; esto no estaría siendo posible. Disculpen si no menciono sus nombres, ya que de lo contrario sería muy extenso, pero en verdad gracias por todos los momentos que pase junto a ustedes.

# CONTENIDO

Índice de Tablas.....	viii
Índice de Figuras.....	ix
Resumen.....	xv
Abstract.....	xvii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Planteamiento del problema.....	11
1.2.1 Justificación.....	11
1.2.2 Hipótesis.....	12
1.3 Objetivos.....	13
1.3.1 Objetivo general.....	13
1.3.2 Objetivos específicos.....	13
2. MARCOTEÓRICO.....	15
2.1 Polímeros.....	15
2.1.1 Historia.....	15
2.1.2 Concepto de polímero.....	19
2.1.3 Reacción de polimerización.....	20
2.1.4 Clasificación.....	24
2.2 Polimerización por reacción en cadena.....	28
2.2.1 Iniciación.....	29
2.2.2 Propagación.....	31
2.2.3 Terminación.....	32
2.2.4 Arreglo de las unidades monoméricas.....	33
2.2.5 Cinética de polimerización por reacción en cadena.....	34
2.2.6 Métodos de polimerización por reacción en cadena.....	37
2.2.6.1 Polimerización en masa.....	38
2.2.6.2 Polimerización en solución.....	38

---

2.2.6.3 Polimerización en suspensión.....	39
2.2.6.4 Polimerización en emulsión.....	39
2.3 Polimerización en emulsión.....	40
2.3.1 Métodos de polimerización en emulsión.....	43
2.3.2 Componentes de la polimerización en emulsión.....	45
2.3.3 Cinética de polimerización en emulsión.....	49
2.3.3.1 Mecanismos de nucleación.....	49
2.3.3.2 Intervalos de la polimerización: evolución de la $R_p$ .....	50
2.3.3.3 Factores que determinan la rapidez de polimerización ( $R_p$ ).....	53
2.3.3.4 Grado de polimerización.....	58
2.3.3.5 Número de partículas de polímero.....	61
2.3.3.6 Aspectos de importancia dentro de la polimerización en emulsión.....	63
2.3.3.6.1 Iniciador.....	63
2.3.3.6.2 Tensoactivo.....	64
2.3.3.6.3 Otros componentes.....	65
2.3.3.6.4 Coeficientes cinéticos de propagación y terminación.....	65
2.3.3.6.5 Energía.....	66
2.3.3.6.6 Distribución de tamaño de partícula.....	67
2.3.3.7 Diversos sistemas de polimerización en emulsión.....	67
2.4 Polimerización en emulsión Pickering.....	70
2.4.1 Fenómeno de estabilización Pickering.....	70
2.4.2 Estabilizadores Pickering.....	75
2.4.2.1 Estabilizadores Pickering de escala nano-métrica.....	76
2.4.2.2 Estabilizadores Pickering de superficie rugosa.....	76
2.4.2.3 Estabilizadores Pickering de morfología esférica.....	77
2.4.3 Formación de partículas en la polimerización en emulsión Pickering.....	77
2.4.4 Crecimiento de partículas en la polimerización en emulsión Pickering.....	80
2.5 Ensayos de caracterización.....	82
2.5.1 Tensión superficial e interfacial.....	82
2.5.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	87
2.5.3 Dispersión de Luz Dinámica.....	91

---

---

2.5.4 Espectroscopia Infrarrojo.....	95
2.5.5 Métodos de análisis térmico.....	106
2.5.5.1 Termogravimetría.....	106
2.5.5.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	110
3. METODOLOGÍA.....	114
3.1 Rectivos.....	114
3.1.1 Remoción de inhibidor de MMA.....	114
3.2 Caracterización de nano-partículas de SiO <sub>2</sub> comerciales.....	115
3.2.1 Caracterización de tamaño de partícula.....	116
3.2.2 Caracterización morfológica.....	116
3.2.3 Caracterización de estructura química.....	117
3.2.4 Medición de tensión interfacial.....	118
3.3 Polimerización en emulsión.....	119
3.3.1 Polimerización en emulsión de látex de PMMA.....	120
3.3.2 Polimerización en emulsión Pickering del material compuesto PMMA-SiO <sub>2</sub> .....	121
3.4 Caracterización de las nano-partículas de polímero.....	121
3.4.1 Caracterización estructural.....	121
3.4.2 Caracterización morfológica.....	122
3.4.3 Análisis elemental.....	122
3.4.4 Caracterización de propiedades térmicas.....	123
3.4.5 Conversión final por gravimetría.....	124
3.5 Cinética de polimerización en emulsión.....	125
4. MODELO MATEMÁTICO PARA UNA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN PICKERING.....	127
4.1 Consideraciones teóricas.....	127
4.2 Desarrollo del modelo matemático.....	129
4.2.1 Ecuación de la variación del número de partículas.....	130
4.2.2 Concentración de radicales en la fase acuosa.....	130
4.2.3 Coeficiente de propagación de captura de radicales libres.....	133
4.2.4 Coeficiente de velocidad de descomposición del iniciador.....	137

---



---

4.2.5 Coeficiente de velocidad de coagulación.....	139
4.2.6 Conversión de monómero y velocidad de polimerización.....	143
4.2.7 Concentración de micelas y CMC.....	143
4.2.8 Volumen de partículas de polímero.....	144
4.2.9 Número de radicales dentro de una partícula de polímero.....	145
4.3 Implementación del modelo matemático propuesto.....	146
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	152
5.1 Caracterización de las nano-partículas de SiO <sub>2</sub> comerciales.....	152
5.1.1 Caracterización de tamaño de partícula.....	152
5.1.2 Caracterización morfológica.....	153
5.1.3 Caracterización estructural.....	157
5.1.4 Resultados de tensión interfacial.....	158
5.2 Caracterización de las nano-partículas de polímero.....	162
5.2.1 Caracterización estructural.....	162
5.2.2 Caracterización morfológica.....	165
5.2.3 Caracterización elemental.....	172
5.2.4 Caracterización de propiedades térmicas.....	173
5.2.4.1 Termogravimetría.....	173
5.2.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	175
5.2.5 Conversión final por gravimetría.....	177
5.3 Cinética de polimerización en emulsión.....	181
5.4 Resultados del modelo matemático.....	184
6. CONCLUSIONES.....	199
ANEXO 1.....	201
Referencias.....	202

## TABLAS

Tabla 1. Arreglo experimental de las síntesis a realizar para un material compuesto PMMA-SiO <sub>2</sub> .....	120
Tabla 2. Resultados del tamaño de partícula, para los látex sintetizados, a través del análisis de imágenes.....	166
Tabla 3. Datos y resultados obtenidos del análisis de conversión final por gravimetría.....	180
Tabla 4. Datos y resultados obtenidos del análisis para calcular la entalpía de polimerización.....	181
Tabla 5. Resultados del tiempo de ejecución contra el tiempo de simulación del programa en Python 3.....	184
Tabla 6. Relación del valor de eficiencia como parámetro de ajuste utilizado en cada una de las polimerizaciones en emulsión Pickering.....	194

## FIGURAS

Figura 1. Material compuesto de PMMA-SiO <sub>2</sub> por medio de polimerización en emulsión Pickering.....	4
Figura 2. Esquema de preparación de nano-partículas con dos diferentes propiedades superficiales (Janus), por medio de emulsión Pickering.....	6
Figura 3. Ejemplo de las nano-partículas sintetizadas por medio de polimerización en emulsión Pickering, para un sistema P(MMA)/GO+PVA.....	8
Figura 4. Ejemplo de estabilización Pickering de poli (ácido láctico) con nanopartículas de hidroxapatita.....	9
Figura 5. a) Muestra el esquema clásico de polimerización en emulsión por medio de agentes surfactantes. b) Muestra el esquema de polimerización en emulsión por medio de nano-partículas.....	13
Figura 6. En a) se puede observar la molécula del monómero de caucho, en b) se observa la estructura en forma de anillo que se creía daba las propiedades coloidales observadas.....	17
Figura 7. a) La molécula general de un hidroxiaácido, b) la molécula del cloruro de vinilo, c) reacción de condensación entre un alcohol y un ácido y d) reacción del cloruro de vinilo con un radical libre.....	20
Figura 8. Fotografías de los dos químicos americanos que ayudaron en el desarrollo del sistema de clasificación de polímeros a través de sus reacciones. a) Wallace Hume Carothers y b) Paul John Flory.....	21
Figura 9. Ecuación general de un poliuretano. Se observa la reacción entre un grupo diisocianato y un diol para obtener el producto deseado sin la eliminación de alguna molécula.....	22
Figura 10. Ecuación general de un poliuretano. Se observa la reacción entre un grupo diisocianato y un diol para obtener el producto deseado sin la eliminación de alguna molécula.....	22
Figura 11. Ejemplo de un monómero vinílico, donde Y, puede ser cualquier sustituyente funcional como hidrogeno, alquil, aril, nitrilo, ester, ácido, hidróxilo, cetona, éter, halógeno, etc....	23
Figura 12. Representación esquemática de las estructuras moleculares a) lineales, b) ramificadas, c) entrecruzadas y d) red tridimensional.....	25
Figura 13. Estructura general de un monómero insaturado, también conocidos como compuestos de vinilideno.....	28
Figura 14. Estructura general de los iniciadores más utilizados para la polimerización en cadena por radicales libres y su descomposición. a) peróxido de benzoilo y b) AIBN.....	30

---

Figura 15. Reacción de un radical libre con un monómero vinílico para formar un nuevo radical libre.....	31
Figura 16. Esquema general de la reacción de propagación de un monómero vinílico.....	32
Figura 17. Terminación de las cadenas poliméricas: a) combinación y b) desproporción.....	33
Figura 18. Arreglo de la adición de las unidades de los monómeros vinílicos: a) adición cabeza a cola y b) adición cabeza a cabeza o cola a cola.....	34
Figura 19. Folleto conmemorativo del programa de desarrollo de hule sintético de los Estados Unidos de Norteamérica, de la American Chemical Society.....	41
Figura 20. Los tres tipos de reactores más utilizados para la producción de látex: a) reactor de lote, b) reactor semi-continuo y c) reactor continuo.....	44
Figura 21. Esquema de la polimerización en emulsión, de acuerdo a la primera teoría desarrollada que corresponde a la descripción de Harkins. Los ingredientes son monómero, tensoactivo, iniciador, dispersos en un medio acuoso.....	46
Figura 22. Diversos comportamientos observados en la velocidad de polimerización durante un experimento típico de polimerización en emulsión y como es la relación de gotas de monómero, micelas y polímero en crecimiento durante dichos intervalos.....	51
Figura 23. Representación esquemática de los casos cinéticos descritos por Smith-Ewart. a) Caso 1 para cuando $\bar{n} = 0.1 < 0.5$ , b) Caso 2 para cuando $\bar{n} = 0.5$ y c) Caso 3 para cuando $\bar{n} = 2 > 0.5$ . El símbolo $\bullet$ representa los radicales libres presentes en las partículas.....	57
Figura 24. Curvas de conversión porcentual con respecto al tiempo para un sistema de a) estireno con laurato de potasio a 60°C y b) cloruro de vinilo a 50°C. En el sistema a), se observa el cambio en la conversión al cambiar la cantidad de moles del tensoactivo presente y en el sistema b), se observa el cambio en la conversión al cambiar el porcentaje de iniciador.....	58
Figura 25. Reacción general de transferencia de cadena, donde XA es el agente de transferencia de cadena que puede ser un monómero, iniciador, solvente u otra sustancia y X es el átomo o especie de transferencia.....	60
Figura 26. Fotografía del químico británico Spencer Pickering, descubridor del fenómeno de estabilización por partículas sólidas.....	71
Figura 27. Representación esquemática de una partícula sólida en una interface de líquidos...	72
Figura 28. Representación esquemática de la energía cuadrática de pozo de una partícula esférica de poli(estireno) (radio de 100nm) en una interface de agua-hexano.....	73
Figura 29. Imágenes tomadas de FEG-SEM de látex preparados por polimerización en emul-	

---

si3n Pickering en presencia de LUDOX TM-40 para a) poli(vinilpivalato), b) y c) poli(vinil acetato).....	80
Figura 30. Esquema de la ecuaci3n de Young que dada por la expresi3n $\gamma_L \cdot \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$ ; 3sta relaciona t3rminos de la tensi3n superficial del l3quido $\gamma_L$ , el 3ngulo de contacto entre la superficie del s3lido y el l3quido, y la relaci3n de diferencia que existe entre la tensi3n superficial de s3lido-gas $\gamma_{SG}$ y la de la interface s3lido-l3quido $\gamma_{SL}$ .....	83
Figura 31. Diagrama esquem3tico de la medici3n de la tensi3n superficial por el m3todo del anillo de Du Noüy.....	85
Figura 32. Diagrama esquem3tico de la medici3n de tensi3n por la placa de Wilhelmy.....	87
Figura 33. Diagrama esquem3tico de un microscopio electr3nico de barrido.....	90
Figura 34. Diagrama esquem3tico de un dispersor de luz din3mica convencional.....	94
Figura 35. Tipos de vibraciones moleculares; el s3mbolo + indica un movimiento que es desde el plano de la p3gina hacia fuera y el s3mbolo - indica un movimiento que es desde el plano de la p3gina hacia dentro.....	99
Figura 36. Diagrama esquem3tico de un interfer3metro de Michelson.....	105
Figura 37. Diagrama esquem3tico de un espectr3metro b3sico de FTIR.....	106
Figura 38. a) Esquema experimental de la remoci3n del inhibidor 4-metoxifenol del MMA. b) Montaje experimental de la remoci3n del 4-metoxifenol del MMA.....	115
Figura 39. Equipo de medici3n de tama3o de part3cula Malvern Zetasizer Nano ZS.....	116
Figura 40. Microscopio electr3nico de barrido Hitachi SU8230.....	117
Figura 41. Equipo de espectroscopia infrarrojo Perkin Elmer FRONTIER MIR/NIR.....	118
Figura 42. Mol3culas para a) MMA y b) isobutirato de metilo. Se puede observar que la diferencia entre ambas mol3culas es el grupo unido al C-2, que en el MMA es un grupo vinil, mientras que en el isobutirato de metilo es un grupo metilo.....	119
Figura 43. Tensi3metro Sigma 703 KSV y re-circulador de agua SCIENTZ SC-15, utilizados para las mediciones de tensi3n interfacial.....	119
Figura 44. Reactor Syrris Atlas HD Calorimeter donde se realizaron todas las reacciones de polimerizaci3n.....	120
Figura 45. Detector para espectroscopia de energ3a dispersiva de rayos X Bruker Flash-6/60...	122
Figura 46. Equipo de an3lisis t3rmico Mettler Toledo TGA/DSC Model 1 Stare System.....	123

---

---

Figura 47. Balanza analítica Pioneer PA214 de OHAUS.....	124
Figura 48. Primera consideración geométrica para el cálculo de la propagación de captura de radicales.....	133
Figura 49. Segunda consideración geométrica para el cálculo de la propagación de captura de radicales.....	135
Figura 50. Tercera y última consideración geométrica para el cálculo de la propagación de captura de radicales.....	136
Figura 51. Ajuste lineal realizado, con base en la ecuación de Arrhenius y datos en la literatura, para determinar el coeficiente cinético de descomposición del iniciador utilizado APS.....	138
Figura 52. Modelo cinético de descomposición del APS a diferentes temperaturas.....	139
Figura 53. Consideraciones geométricas para el cálculo del coeficiente de velocidad de coagulación de dos partículas en movimiento.....	141
Figura 54. Clasificación general de los métodos numéricos para la solución de ODE's.....	149
Figura 55. Comparación de algunos métodos numéricos para la solución de ODE's. a) Se puede observar la comparación de la solución analítica de la ecuación con respecto a los métodos numéricos propuestos. b) Acercamiento que permite observar la precisión de los métodos numéricos utilizados.....	151
Figura 56. Resultados del análisis de tamaño de partícula, a) muestra la relación entre la intensidad de luz y el diámetro de partícula, mientras que b) muestra el coeficiente de correlación de la luz dispersada.....	152
Figura 57. Imágenes SEM de las nano-partículas de sílice a diversas ampliaciones: a) x50, b) x100, c) x200 y d) x700.....	154
Figura 58. Distribución normalizada del diámetro promedio ponderado en número de las nano-partículas de SiO <sub>2</sub> , obtenida de las imágenes de SEM y BFSTEM.....	155
Figura 59. Imágenes BFSTEM de las nano-partículas de sílice a diversas ampliaciones: a) x150, b) x200, c) x350 y d) x300.....	156
Figura 60. Resultados de FTIR correspondiente a la muestra de las nano-partículas de sílice comerciales y su comparación con un espectro de agua destilada.....	157
Figura 61. a) Mediciones de tensión interfacial para la muestra de isobutirato de metilo con SiO <sub>2</sub> en agua a 50 °C. b) Mediciones de tensión interfacial para la muestra de isobutirato de metilo con SiO <sub>2</sub> en agua con presencia de APS a 2.5 g/L.....	159

- Figura 62. Reducción de la tensión superficial del SDS en agua [190]. El valor obtenido para la CMC es de 6.2 mM y se observa una disminución de ~40 mN/m con respecto al valor inicial de la tensión superficial en el agua.....160
- Figura 63. Resultados de FTIR correspondiente a la muestra de las nano-partículas de polímero con tensoactivo y su comparación con un espectro de monómero.....163
- Figura 64. Resultados de FTIR correspondiente a las muestras de las nano-partículas de polímero con tensoactivo y con diferentes concentraciones de  $\text{SiO}_2$ .....164
- Figura 65. Distribución normalizada del diámetro promedio ponderado en número de las nano-partículas de polímero, obtenida del análisis de imágenes de SEM.....166
- Figura 66. Imágenes de SEM para las muestras de nano-partículas de polímero sintetizadas con SDS a diversas ampliaciones: a) x30 y b) x50.....167
- Figura 67. Imágenes SEM de la muestra PM-4 (0.4 g/L de  $\text{SiO}_2$ ), a diversas ampliaciones: a) x40, b) x25, c) x50 y d) x70.....168
- Figura 68. Imágenes SEM de la muestra PM-3 (1.0 g/L de  $\text{SiO}_2$ ), a diversas ampliaciones: a) x50, b) x100, c) x80 y d) x200.....169
- Figura 69. Imágenes SEM de la muestra PM-5 (2.0 g/L de  $\text{SiO}_2$ ), a diversas ampliaciones: a) x50, b) x100, c) x200 y d) x200.....171
- Figura 70. Análisis elemental de la muestra PM-5 (2.0 g/L de  $\text{SiO}_2$ ), se puede observar a) el canal de electrones secundarios, b) el canal de silicio, c) el canal de Si + O y d) el espectro de energía dispersiva obtenido, donde se observan todos los elementos en la muestra.....172
- Figura 71. Curvas de a) TGA y b) DTGA para todas las muestras poliméricas sintetizadas.....174
- Figura 72. Curvas de a) DSC y b) DDSC para todas las muestras poliméricas sintetizadas.....176
- Figura 73. Reacción de polimerización de radicales libres del MMA en presencia de APS; se muestran los pasos que se llevan en la reacción como a) iniciación, b) descomposición y c) terminación con sus respectivas constantes cinéticas. Los grupos funcionales en d), corresponden a un metil y a un metoxi-carbonil, en el resto de reacciones se muestran como R1 y R2 respectivamente, por simplicidad del esquema.....177
- Figura 74. Muestras del látex de PMMA y el material compuesto PMMA- $\text{SiO}_2$ . a) Muestran que contienen tensoactivo por polimerización en emulsión convencional; b) Muestras del material compuesto que después de un determinado tiempo, se observan dos fases, una superior transparente/translúcida y una inferior lechosa. Las muestras se encuentran ordenadas en orden ascendente con respecto al contenido de  $\text{SiO}_2$ .....178
- Figura 75. Curvas de conversión fraccional contra el tiempo: a) intervalo de tiempo completo hasta conversión final y b).acercamiento de la conversión durante los primeros 60min para ob-

---

servar los diferentes comportamientos que se tienen en función del contenido de $\text{SiO}_2$ .....	182
Figura 76. Curvas de rapidez de polimerización ( $R_p$ ), con respecto al tiempo.....	183
Figura 77. Valores experimentales del coeficiente cinético de terminación con respecto a la fracción volumen de polímero y su ajuste a través de la ecuación (110).....	187
Figura 78. Gráficas de conversión fraccional con respecto al tiempo para los diferentes experimentos realizados de polimerización en emulsión y su comparación con el modelo matemático simplificado propuesto.....	193
Figura 79. Gráficas de rapidez de polimerización $R_p$ con respecto al tiempo para los diferentes experimentos realizados de polimerización en emulsión y su comparación con el modelo matemático simplificado propuesto.....	195
Figura 80. ráficas de diversos parámetros simulados de importancia en la polimerización en emulsión Pickering: a) cobertura de $\text{SiO}_2$ en las partículas de polímero, b) radio de partícula de polímero y c) número de radicales dentro de una partícula de polímero.....	196



## RESUMEN

A pesar de los esfuerzos que se han realizado para llevar a cabo estructuras acorazadas a través de polimerización en emulsión Pickering, es importante que exista el desarrollo adecuado hacia un entendimiento mecánico, cinético y físico de estos fenómenos y de igual importancia, su uso de forma adecuada para la explicación científica de los resultados experimentales. No hay duda de que aún faltan años por delante que den una mejor perspectiva en el proceso de polimerización en emulsión Pickering, donde las aplicaciones tecnológicas de los látex acorazados obtenidos en la actualidad, siguen dando sus primeros pasos. Actualmente existen diversas aplicaciones para los látex que cuentan con nano-partículas en su matriz como lo son revestimientos resistentes al agua, pero las partículas acorazadas necesitan ser explotadas todavía. Una de las razones por las cuales los látex acorazados aún no han encontrado aplicaciones se debe a que su síntesis no es del todo sencilla, por lo que los desarrollos que se han realizado en polimerización en emulsión Pickering han aliviado un poco estas dificultades. En la presente tesis, se realizó la síntesis de un material compuesto (polímero-cerámico) en un solo paso, mediante la técnica de polimerización en emulsión Pickering, utilizando PMMA y nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  comerciales (LUDOX AS-40) como precursores. Las nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  fueron caracterizadas estructural y morfológicamente; así como su análisis de interacción entre la fase de monómero, iniciador y agua, componentes básicos en una polimerización en emulsión. Las partículas de látex obtenidas fueron caracterizadas mediante técnicas de análisis estructural, morfológico, elemental y de propiedades térmicas; adicionalmente se siguió la cinética in-situ mediante la técnica de calorimetría por compensación de potencia (PCC) y se propuso un modelo matemático, que pudiera dar una primera aproximación a los fenómenos detrás de este proceso mediante el uso de nuevas ideas geométricas en los coeficientes de difusión.

Palabras clave: polimerización en emulsión Pickering, PMMA-SiO<sub>2</sub>, cinética de polimerización, modelo matemático, caracterización físico-química.

## ABSTRACT

Despite efforts made to carry out armored structures through Pickering emulsion polymerization, it is important that there is an adequate development towards a mechanistic, kinetic and physical understanding of these phenomena and of equal importance, its use in an appropriate manner for the scientific explanation of the experimental results. There is no doubt that there are still years ahead to give a better perspective in the Pickering emulsion polymerization process, where the technological applications of the armored latex obtained, are still taking their first steps nowadays. Currently there are various applications for latex with nanoparticles in their matrix as water resistant coatings, but the armored particles still need to be exploited. One of the reasons why armored latex have not found applications yet, is because their synthesis is not entirely simple, so the development that have been made in Pickering emulsion polymerization have alleviated a bit of these difficulties. In the present thesis, the synthesis of a composite material (polymer-ceramic) was carried out in a single step polymerization, using Pickering emulsion polymerization technique with PMMA and commercial  $\text{SiO}_2$  nanoparticles (LUDOX AS-40) as precursors. The  $\text{SiO}_2$  nanoparticles were characterized structurally and morphologically; as well as its interaction analysis between the monomer, initiator and the water phase, basic components in an emulsion polymerization. The latex particles obtained were characterized by structural, morphological, elemental and thermal properties techniques; additionally, in-situ kinetics was followed power compensation calorimetry (PCC) and a mathematical model was proposed, which could give a first approximation to the phenomena behind this process by using new geometric ideas in the diffusion coefficients.

Keywords: Pickering emulsion polymerization, PMMA- $\text{SiO}_2$ , polymer kinetics, math model, physic and chemical characterization.

# 1 | INTRODUCCIÓN

La polimerización en emulsión, es un proceso de naturaleza heterogénea que involucra la reacción de radicales libres y moléculas de monómeros vinílicos hidrófobos dando lugar a la formación de partículas de polímero dispersas en una fase acuosa; a esta mezcla se le conoce como látex polimérico [1]. Este proceso ha sido ampliamente utilizado para la síntesis de diversos materiales, que se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen gomas sintéticas, adhesivos, aglutinantes, selladores, pinturas, recubrimientos, tintas de impresión, termoplásticos, productos para inmunoensayos, estándares de calibración, entre otros [2]. Esta técnica se basa principalmente en mecanismos convencionales de polimerización por radicales libres y sigue siendo un proceso de gran atención por la comunidad científica e industrial desde su aparición en los años cuarenta (durante la Segunda Guerra Mundial), con la síntesis del copolímero de estireno-butadieno [3]. Además, los polímeros en emulsión son ambientalmente benignos debido a que su fase acuosa es agua y su versatilidad para obtener nano-partículas de polímero de tamaño y nano-estructura controladas han sido una fuerza impulsora importante para continuar estudiando a profundidad los mecanismos y la cinética detrás de este proceso, sobre todo en lo que se refiere a derivaciones del mismo como la polimerización en emulsión Pickering [4].

La estabilización Pickering, es un fenómeno descubierto en el año 1907 por el químico Spencer Umfreville Pickering en su trabajo acerca en la estabilización de emulsiones por partículas sólidas que sirven como emulsificadores insolubles (agentes tensoactivos), ocasionado por la disminución de la energía libre interfacial que depende del ángulo de contacto generado por ambas fases [5]; hoy día se ha reportado el proceso donde la partícula es parcialmente soluble en ambas fases, por lo que se pueden estabilizar gotas dependiendo de su hidrofobicidad así convirtiéndose en una fase dispersa. Actualmente la ciencia e ingeniería de materiales

ha comenzado a retomar un fuerte interés en este proceso.

La polimerización por emulsión Pickering, hace uso del fenómeno antes descrito, donde partículas de polímero y gotas de monómero dispersas en agua son recubiertas de nano-partículas inorgánicas que sirven como estabilizadores [6]. Esto tiene la ventaja de que no son necesarios los surfactantes orgánicos para prevenir que las partículas de polímero se aglomeren, además el proceso no requiere un gasto energético muy alto, por lo que se puede escalar de forma industrial con relativa facilidad [7].

### **1.1 Antecedentes**

En esencia el objetivo de la polimerización en emulsión Pickering, es tratar de reemplazar los surfactantes moleculares con partículas sólidas, generalmente de tamaños nanométricos que puedan servir como estabilizantes y así también fabricar polímeros nano-compuestos de látex acorazados [6]. Se han explorado diversos estabilizadores Pickering como partículas Janus anfifílicas, partículas de sílice y nano-discos de arcilla, entre otros [8-13].

La idea de añadir nano-partículas al momento de sintetizar coloides poliméricos de tamaños micrométricos se remonta apenas hace algunas décadas [5]; el desarrollo de la polimerización en emulsión Pickering como una técnica de síntesis, surge y evoluciona de los experimentos que a continuación se describen.

En el año de 1980, surge una patente de Solc nee Hajna que describe la incorporación de óxido de fierro, óxido de titanio, carbonato de calcio, óxido de zinc, arcilla y sílice de escala nanométrica a látex poliméricos durante el proceso de polimerización en emulsión [14]; los nano-compuestos formados contenían las nano-partículas de óxido de fierro hasta el 25 % en peso de sólidos totales. Posteriormente Yanase y colaboradores [15], realizaron la polimerización en emulsión de estireno en presencia de un ferrofluido comercial base agua (W-35), el cual fue estabilizado utilizando una mono-capa de oleato de sodio y un exceso de dodecilben-

ceno sulfonato de sodio (SDBS) con etilen glicol y glicerol como anticongelantes. Demostraron que utilizar el ferrofluido de forma directa llevaba a la polimerización a formar látex de poli(estireno) con las nano-partículas en la interface. En cambio, sí se realizaba la purificación antes de la polimerización y se quitaba todo el exceso de tensoactivo (SDBS), esto conllevaba a la formación de un coloide nano-compuesto de polímero magnético en donde las nano-partículas se encontraban dispersas en la matriz del polímero.

Los primeros trabajos de polimerización Pickering se realizaron en el año de 1991; Long y colaboradores [16], describieron la polimerización libre de tensoactivos de metil metacrilato en presencia de soles de sílice y óxido de aluminio, se utilizó persulfato de potasio iniciador de radicales libres y las polimerizaciones se realizaron a pH 5 bajo una temperatura de 60°C; lograron la síntesis adecuada de nano-compuestos de látex encapsulados con las nano-partículas de  $Al_2O_3$  a través de la matriz polimérica, su razonamiento fue que la alta eficiencia de encapsulación se debe a la carga opuesta de las cadenas poliméricas (grupos sulfatos terminales) y el sol catiónico de óxido de aluminio (de pH 5). La encapsulación de las nano-partículas de sílice no fue eficiente, obteniendo morfologías en forma de frambuesa (Figura 1), pero sin referirse al proceso de estabilización en lo absoluto [16, 17].

Durante el año de 1999 Armes y colaboradores [17], reportaron la polimerización en solución de 4-vinilpiridina dispersa en agua (pH 10) y bajo presencia de un sol soluble en agua de nano-partículas de sílice de 20nm (Nyacol 2040 [18]) a 60°C utilizando persulfato de amonio como iniciador. Reportaron que las partículas del nano-compuesto se pueden realizar utilizando nano-partículas de sílice dispersas a través de la matriz de poli(4-vinilpiridina). Las reacciones que se realizaron en ausencia de las nano-partículas de sílice resultaron en coagulación, demostrando de forma clara que las partículas de sílice juegan un papel en la estabilización coloidal. La modificación de la composición de monómero a metil metacrilato:4-vinilpiridina (80:20

en peso) y estireno:4-vinilpiridina (90:10 en peso), convierten de este modo la polimerización a una polimerización en emulsión, logrando así látex nano-compuestos con una morfología muy similar. Adicionalmente, Wang y colaboradores [19], demostraron que la co-polimerización en emulsión de estireno y 4-vinilpiridina bajo condiciones similares, produce látex estables sin la necesidad de utilizar el sol de sílice.

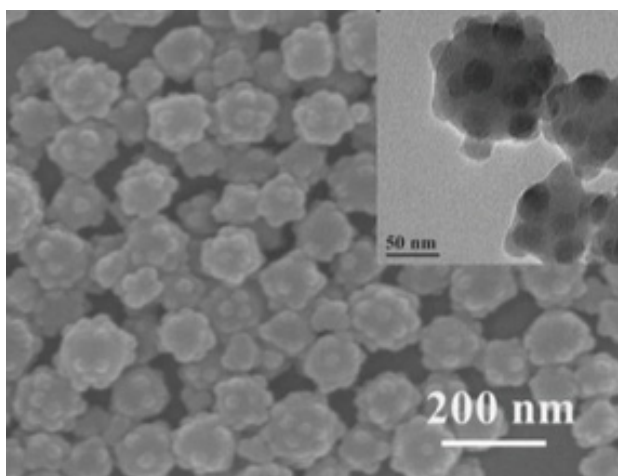


Fig. 1: Material compuesto de PMMA-SiO<sub>2</sub> por medio de polimerización en emulsión Pickering

Durante el año de 2001, Xue y Wiese [20], patentaron la descripción de una síntesis de nano-compuestos de látex poliméricos utilizando nano-partículas de sílice (Nyacol 2040) dispersas a través de la matriz polimérica. La receta se basó en el esquema convencional de la polimerización en emulsión utilizando una combinación de compuestos cuaternarios de hidrógeno (bromuro de N-cetil-N,N,N,-tetrametil amonio, CTAB) como co-tensoactivo y una pequeña cantidad de co-monómeros reactivos y funcionales (con grupos siloxanos, por ejemplo, el metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano) para modificar la superficie de las nano-partículas de sílice y así promover la completa encapsulación y dispersión de las misma a través de las partículas del látex de polímero. Una de las aplicaciones deseadas era realizar revestimientos resistentes

al agua.

Para el año de 2005 Wu y colaboradores [12], describieron la síntesis de un látex acorazado de poli(metil metacrilato) con nano-partículas de sílice utilizando un monómero con carga catiónica, cloruro de 2-(metacrililoil)etiltrimetilamonio (MTC) y postularon que la atracción electrostática entre la relativa carga negativa de las partículas de sílice y la carga positiva de MTC, es la responsable del acoplamiento de las partículas de sílice en la superficie de las partículas de látex. En esta investigación, un experimento fundamental fue realizar la síntesis omitiendo las nano-partículas de sílice; esto llevo a coagulación las partículas del látex sintetizado, demostrando así que éstas juegan un papel clave al momento de adquirir estabilidad coloidal. Su propuesta fue que las partículas de sílice modificadas con MTC son estabilizadores Pickering durante la polimerización en emulsión, de manera que la humectación del sol de sílice se mejoró con MTC y se promovió la adhesión de las mismas en la superficie de las partículas de látex en crecimiento.

Durante 2007, Yu y Zhang [21] reportaron la co-polimerización de butil acrilato: metil metacrilato: 2-hidroximetil metacrilato: ácido acrílico en presencia de nano-partículas de un sol de sílice (Klebosol 30R12 [22],  $\phi=12\text{nm}$ ). Desafortunadamente el destino y la distribución final de las nanopartículas de sílice ya sea encapsuladas, en la superficie del polímero o presentes en la fase acuosa, no es clara ya que las imágenes de microscopía electrónica de transmisión presentadas en el trabajo no son convincentes.

Durante este mismo año (2007), Walther y colaboradores [8], reportaron la polimerización en emulsión de estireno y n-butyl acrilato utilizando partículas anfífilas y anisotrópicas como estabilizadores de la reacción. Las partículas tipo Janus (nano-partículas las cuales tienen dos o más propiedades distintas en su superficie, Figura 2) [8, 10] se prepararon a través de un entrecruzamiento selectivo de micro-dominios esféricos de poli(butadieno) con la sección



laminar de un terpolímero en bloque de poli(estireno)-poli(butadino)-poli(metil metacrilato) y una subsecuente hidrólisis del bloque de PMMA para la obtención de poli(ácido metacrílico). Los resultados mostraron una clara disminución en el diámetro promedio de las partículas de látex producidas al incrementar la concentración de las partículas Janus; la dispersión en la distribución del tamaño de partícula para todos los látex sintetizados fue baja. De este trabajo surgió un mejor entendimiento de cómo las nano-partículas influyen en el mecanismo de la polimerización por emulsión y posterior a este trabajo la polimerización en emulsión Pickering surge como una técnica de síntesis.

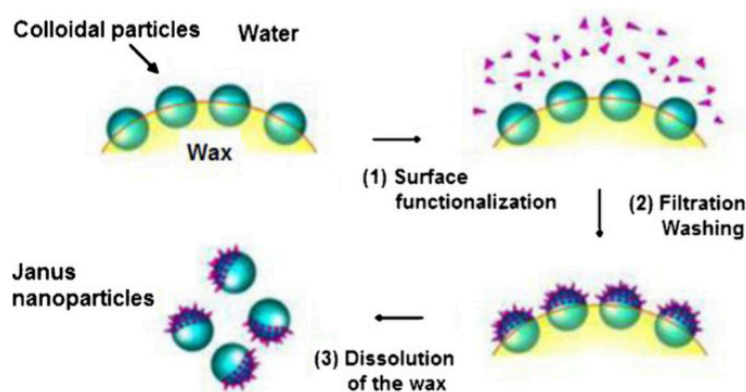


Fig. 2: Esquema de preparación de nano-partículas con dos diferentes propiedades superficiales (Janus), por medio de emulsión Pickering [50].

También durante este año (2007) surge otro trabajo acerca de la síntesis de partículas de poli (estireno) (PS) estabilizadas con óxido de titanio [23].

En el año de 2008 Armes y colaboradores [13] reportaron la polimerización en emulsión Pickering de estireno y de estireno:butil acrilato en presencia de un sol de sílice modificado con glicerol (Bindzil CC40 [24],  $\phi=19\text{nm}$ ), para preparar látex acorazadas de poli(estireno) con una capa de nano-partículas de sílice modificadas; todas las polimerizaciones se llevaron

a 60°C en conjunto con un iniciador catiónico como el 2,2-azobis(isobutiramidina) dihidroclorhídrico (AIBA). Ellos, expusieron que el uso de un iniciador catiónico es esencial para los experimentos ya que el uso de persulfatos induce inestabilidad coloidal, también constataron la importancia del uso de las nano-partículas modificadas con glicerol, ya que sin esta modificación las partículas (Bindzil 2040,  $\phi = 20\text{nm}$ ) de látex de polímero acorazadas no se realizaban de forma correcta.

Durante este mismo año (2008), Bon y colaboradores [10], demostraron que la polimerización en emulsión Pickering de metil metacrilato (y etil metacrilato) utilizando nano-partículas de sílice no modificadas y sin ayuda de monómeros auxiliares, surfactantes o iniciadores catiónicos, es posible bajo condiciones de un método semi-continuo de polimerización, obteniendo un contenido de sólidos de hasta el 45% en peso. También realizaron otras observaciones como utilizar estos látex sembrados en una polimerización en emulsión sembrada, al realizar la polimerización de n-butyl acrilato, las nano-partículas de sílice migraron a la nueva superficie creada, mientras que, para el caso de acrilonitrilo, resultó en la síntesis de partículas con una morfología intrincada.

Desde este año (2008), se acepta de forma general que la polimerización en emulsión Pickering se puede llevar a cabo y que se pueden sintetizar partículas de látex híbridas con coraza de nano-partículas, las cuales sirven como estabilizador Pickering durante el proceso de síntesis. Sin embargo, una detallada perspectiva en cómo funciona el proceso de emulsión Pickering, aún es limitada. Fue hasta los trabajos de Bon y colaboradores [9, 10, 25], que se propuso una perspectiva en cómo puede ser el mecanismo de este fenómeno y lo dividió en dos etapas: la formación de partículas y el crecimiento de partículas.

Se han realizado otros experimentos con los siguientes polímeros y nano-partículas como estabilizantes: PS/ZnO [26], PS/GO [16, 27, 28], PS/SiO<sub>2</sub> [29], PS/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [30] y PS/TiO<sub>2</sub> [31,

32]; en los años más recientes se ha trabajado con P(AAc-co-MAA)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [33], PMMA/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [34], PS/laponite® [35], P(DVB-co-S)/TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> [36], PS/celulosa [37, 38], PBMA/almidón [39], PAni/GO [40], PMMA/GO+PVA [41] (Figura 3), P(GMA-co-BA-co-Sty)/TiO<sub>2</sub> [42], silicona/SiO<sub>2</sub> [43], PS-almidón [44], PVA-GO [45] y polímeros semi-conductores [46]. También existen otros trabajos donde se trata de describir la morfología de polímeros producidos por emulsión Pickering, pero a través de otra aproximación de polimerización conocida como emulsiones de alta fase interna (HIPE por sus siglas en inglés, High Internal Phase Emulsion) [47-49].

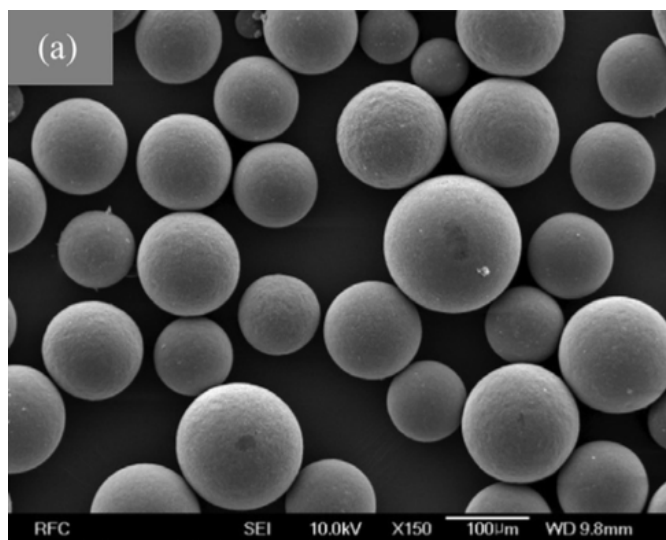


Fig. 3: Ejemplo de las nano-partículas sintetizadas por medio de polimerización en emulsión Pickering, para un sistema P(MMA)/GO+PVA [41]

Actualmente existen diversas investigaciones que se encargan del estudio de materiales híbridos (orgánicos/inorgánicos) con respecto al entendimiento de los mecanismos de la nucleación de partículas en un látex donde se incluya el efecto que tienen las nano-partículas inorgánicas en la absorción de radicales y la coagulación del material compuesto [50]. Cabe resaltar que los procesos de polimerización en emulsión convencionales pueden ser explica-

dos a través de tres diferentes mecanismos: nucleación micelar, nucleación por coagulación homogéneo y nucleación en gotas [51].

A pesar de que las partículas inorgánicas juegan un papel fundamental en la estabilidad de los látex sintetizados, también afectan de forma directa la cinética de la reacción de polimerización. Se ha reportado que la presencia de las mismas tiene un fuerte efecto sobre el número, tamaño y distribución de las partículas de polímero recubiertas [9].

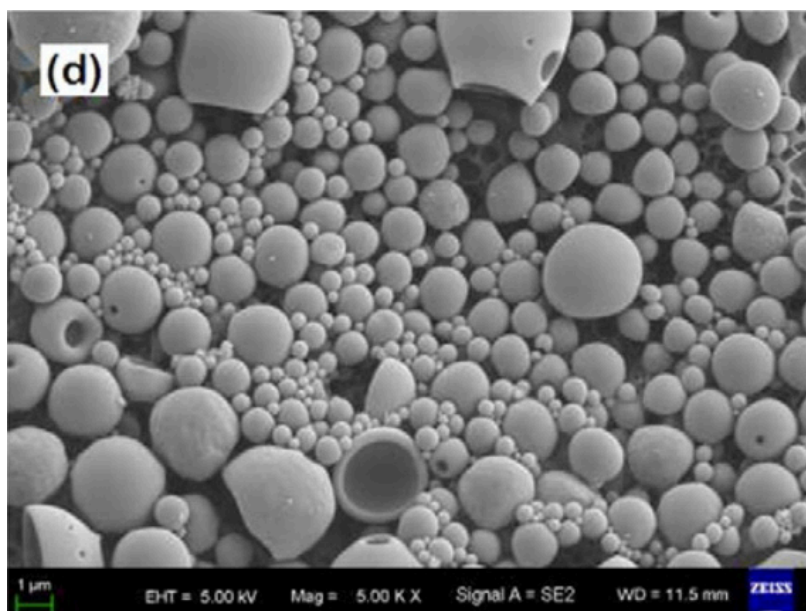


Fig. 4: Ejemplo de estabilización Pickering de poli (ácido láctico) con nanopartículas de hidroxiapatita [56]

Se ha investigado el efecto de utilizar nano-partículas de sílice y de arcilla laponite®, como estabilizadores, se descubrió que la concentración de las partículas inorgánicas no tiene efecto sobre en el tamaño de partícula del látex sintetizado. Por otro lado, también se ha demostrado que, al aumentar la concentración de arcilla, lleva a tener tamaños de partícula promedio más pequeños, pero aumenta los periodos de nucleación; aunque puede existir un fenómeno de coagulación catastrófica a bajas concentraciones de la misma [25].

Es de destacar que las partículas del látex sintetizado no necesariamente tienen que estar recubiertas en su totalidad para ser estables; es de conocimiento, que sólo se necesita un recubrimiento menor al 50% para adquirir una buena estabilidad coloidal; además la presencia de las partículas inorgánicas reduce la conversión ya que pueden actuar como barrera durante el proceso de difusión de oligo-radicales [11, 52].

Los principales factores de las partículas inorgánicas que gobiernan el grado de conversión, el tamaño y la forma de las nano-partículas de polímero son: concentración, su humectabilidad y su carga electrostática. Existen parámetros adicionales a considerar como la velocidad y la forma del rotor, la concentración del iniciador, entre otros [11].

Con respecto a la velocidad del rotor, se ha reportado que a baja velocidad de agitación la cinética es controlada por difusión, esto debido a que la velocidad debe de seleccionarse de forma adecuada para mantener homogeneidad en el medio y que se asegure que exista transporte de monomero mientras se mantiene la estabilidad coloidal (es decir, que exista la suficiente área superficial para que exista nucleación de partículas) y así evitar la coagulación; esto también depende de la hidrofiliidad del monómero y que además, la reacción se puede ver acelerada si se reduce la terminación por radicales debido al efecto gel. En caso contrario, a altas velocidades de agitación, las gotas de monómero son pequeñas y se favorece la difusión del monómero a través de la fase acuosa, pero ocurre coagulación de las partículas recubiertas, que se visualiza en un aumento en el diámetro de las partículas. De forma alterna, la coagulación depende mucho de la presencia de las partículas inorgánicas en la superficie, lo que puede favorecer la estabilidad coloidal; adicionalmente a altas velocidades de agitación, la difusión de los oligómeros en la fase acuosa se ve también favorecida [53].

También se ha reportado que existe una disminución en el grado de polimerización cuando aumenta la concentración de monómero dentro de las partículas debido a una reducción en el

efecto gel lo que ocasiona mayor terminación entre radicales originando cadenas más cortas y un menor número promedio de radicales por partícula. De forma inversa, el promedio de radicales por partícula incrementa con el tamaño de partícula, por lo tanto, la conversión y el grado de polimerización aumentan cuando el efecto gel es promovido [54].

A pesar de existir una gran cantidad de trabajos en los que se trata la polimerización en emulsión Pickering, los mecanismos de las dos etapas (formación y crecimiento de partículas), aún no han sido completamente estudiados y lo mejor hasta el momento solo realiza una descripción de forma esquemática o a través de parámetros de ajustes a los modelos matemáticos convencionales.

## **1.2 Planteamiento del problema**

A pesar de los esfuerzos que se han realizado para sintetizar estructuras núcleo-coraza a través de polimerización en emulsión Pickering, es importante que exista el desarrollo adecuado hacia un entendimiento cinético y físico de estos fenómenos y de igual importancia, el uso de este conocimiento de forma adecuada para la explicación científica de los resultados experimentales para explotar sus diferentes propiedades en diversas aplicaciones industriales y médicas.

### 1.2.1 Justificación

La estabilización de gotas de agua o aceite por partículas sólidas se conoce por más de un siglo; el proceso se conoce como emulsiones Pickering y generalmente en el mercado se encuentran algunos de estos productos como productos de cuidado personal, en la industria de los alimentos y en la recuperación de petróleo y minerales. Además, su mecanismo ha tratado de ser estudiado desde el punto de vista del tamaño de partícula, la rugosidad de la superficie, la forma y sus características hidrófobas [55]. Sin embargo, aún se requieren más estudios

para poder entender mejor su mecanismo ya que actualmente sólo se pueden recubrir los polímeros en una proporción menor al 50% en peso [5].

La polimerización en emulsión Pickering es muy importante para la producción de látex de polímeros recubiertos de nano-partículas inorgánicas. Para este fin es clave trasladar los conocimientos que se tienen acerca de la estabilización de emulsiones por medio de partículas coloidales para explicar este fenómeno, ya que los materiales que son producidos de esta manera, tienen un gran nicho de aplicación debido a que actualmente no han sido utilizados para ningún producto con valor comercial. Este tipo de nano-compuestos tendría aplicaciones potenciales como materiales foto-catalíticos, recubrimientos hidrófobos, adhesivos, pigmentación, remoción de cationes metálicos en aguas residuales e incluso para sistemas de liberación controlada entre otros [6, 7, 57-63].

### 1.2.2 Hipótesis

La cinética de la polimerización en emulsión del PMMA, se verá afectada en presencia de nano-partículas de sílice que actúan como estabilizante en emulsión Pickering debido a que su forma de estabilización coloidal es diferente a la de los agentes tensoactivos ya que no poseen propiedades anfífilas (Figura 5). El uso de diferentes proporciones de nano-partículas dificultará el movimiento y entrada de radicales a partículas de polímero, por lo que se espera que esto se vea reflejado en las curvas de cinética de polimerización.

Lo antes descrito, también se deberá de ver reflejado en las características físico-químicas del látex polimerizado, ya que este tipo de estabilizadores, ofrecen una mayor resistencia a la coalescencia [64].

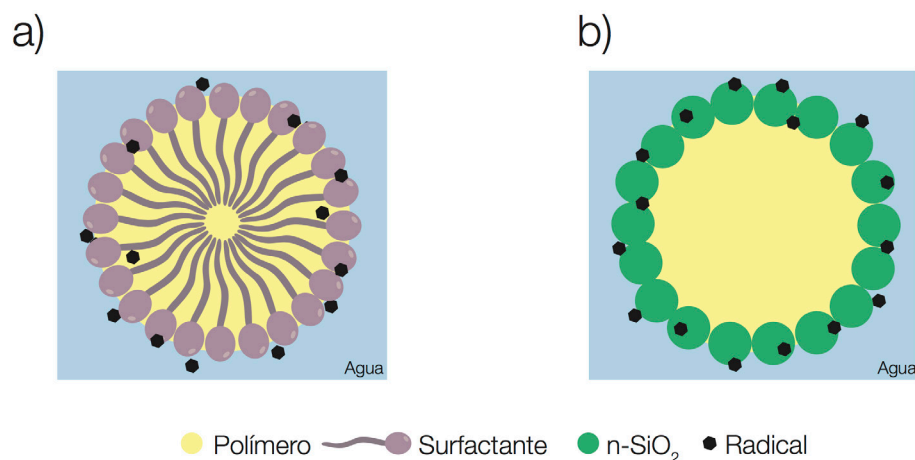


Fig. 5: a) Muestra el esquema clásico de polimerización en emulsión por medio de agentes surfactantes. b) Muestra el esquema de polimerización en emulsión por medio de nano-partículas.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo general

Proponer una descripción del mecanismo y un modelo cinético, basado en las ecuaciones de la teoría micelar de Smith-Ewart, que pueda describir el proceso de polimerización en emulsión de MMA en presencia de nano-partículas de SiO<sub>2</sub> y estudiar su efecto en las características físico-químicas del látex obtenido.

### 1.3.2 Objetivos específicos

- Caracterización físico-química de las propiedades de estructura química, morfología y tamaño y comportamiento como tensoactivo de partícula de las nano-partículas de sílice que se utilizaran en la polimerización en emulsión Pickering.
- Estudiar experimentalmente el efecto de la concentración de SiO<sub>2</sub> en la cinética de la polimerización en emulsión de MMA.
- Caracterización de las propiedades térmicas, de estructura química, de morfología y de



tamaño de partícula de los látex obtenidos en función al contenido de  $\text{SiO}_2$  en cada una de las muestras.

- Desarrollo de un modelo matemático para describir el proceso cinético de la polimerización en emulsión de MMA en conjunto de nano-partículas de  $\text{SiO}_2$ .

### 2.1 Polímeros

#### 2.1.1 Historia

Preguntar hoy día, qué es un polímero, es una pregunta pertinente ya que podemos hablar de sustancias que tienen gran presencia en nuestra vida diaria y que evitarlas es sumamente complicado ya que generalmente se manejan, se usan, se ignoran, se comentan o se da por hecho su presencia. Se encuentran en productos de reciente creación, algunos se dan de forma natural y han sido utilizados por los seres humanos durante siglos; otros se encuentran formando parte de nuestro organismo. Durante la mitad del siglo XIX y principios del siglo XX hubiese sido una pregunta sin respuesta o que conllevara miradas o burlas por parte de la comunidad científica de ese tiempo [65].

Los libros de química de polímeros, actualmente los definen desde su concepción etimológica, “poli” significando varios y “meros” significando parte; desde esta concepción se infiere que el término aplica para una molécula muy grande que fue construida por un gran número de unidades monoméricas interconectadas, aunque este concepto es engañoso ya que el término históricamente se utilizaba originalmente para describir moléculas con la misma fórmula química pero diferentes propiedades físicas y químicas; un ejemplo claro se refiere al benceno ( $C_6H_6$ ) que era considerado como un polímero del acetileno ( $C_2H_2$ ) debido a que su fórmula empírica era CH. La palabra polímero se puede encontrar en libros de texto de química orgánica publicados aproximadamente hasta 1920, pero no con su significado actual [66].

Actualmente la idea de una molécula gigante es aceptada por la comunidad científica, pero no siempre fue así y la primera aproximación surgió de los diversos enfoques que se le solían dar al comportamiento coloidal. En el año 1861 el escocés Thomas Graham distinguió dos tipos de sustancias, los cristaloides, moléculas que se podían difundir fácilmente en solución

y los coloides, sustancias que no cristalizaban, de alta viscosidad y que difundían lentamente disueltas en un líquido; explico que su diferencia principalmente se debía al tamaño de las partículas que constituían a ambas sustancias [67]. Esta idea fue inicialmente aceptada, pero posteriormente encontró desacuerdo debido a la divergencia de opiniones generada por estudiar estas moléculas desde el punto de vista físico y no químico, el primero explicaba que ambas sustancias no presentaban diferencia en su masa molecular, si no que el comportamiento de los coloides estaba dado como consecuencia a la formación de agregados de pequeñas moléculas que se mantenían unidas por atracciones físicas, mientras que el punto de vista químico asumía que las sustancias coloidales si tenían una masa molecular mucho mayor y que su comportamiento era posible explicarse desde el punto de vista de moléculas individuales de gran tamaño [65].

Desafortunadamente el punto de vista físico prevaleció debido a que se adecuaba perfectamente a las metodologías químicas que existían en ese tiempo, donde los experimentos requerían una preparación sumamente cuidadosa de sustancias puras las cuales tuviesen punto de ebullición y masa molecular muy bien definida. A pesar de que algunas mediciones experimentales apuntaban hacía la existencia de moléculas de gran tamaño, se ajustaban para ser explicadas desde el punto de vista físico; un ejemplo de ellos fue el látex de caucho, que, a pesar de describir un comportamiento coloidal, se asignó correctamente la fórmula mostrada en la Figura 6 para las unidades individuales, pero se postuló una estructura de anillo para poder describir dicho comportamiento y se pensó que dicho anillos eran las que formaban los agregados de partícula de látex; esta idea era fundamental si se deseaba explicar que la masa molecular de las partículas era de alrededor de  $10^3$  y  $10^5$ , tal cual lo demostraban los experimentos ebulloscopia y crioscopia [65].

La mayoría de científicos de la época, tenían la mente cerrada en creer que sólo existían

moléculas de bajo peso molecular y se resistían a la idea de la que unidad individual del látex pudiera formar largas cadenas y no anillos como una alternativa de explicación. Trabajos similares en almidón, celulosa y en el campo de proteínas, exhibían resultados que indicaban la presencia de moléculas de alta masa molecular, pero la interpretación de los resultados, volvió a favorecer la hipótesis de la formación de agregados [65].

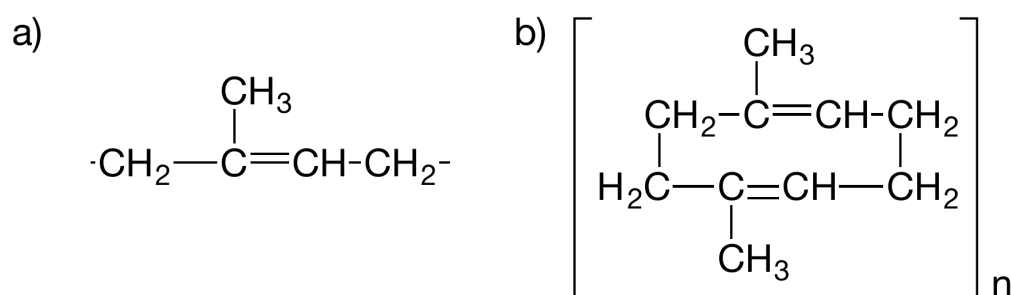


Fig. 6: En a) se puede observar la molécula del monómero de caucho, en b) se observa la estructura en forma de anillo que se creía daba las propiedades coloidales observadas.

No fue hasta el año de 1920, que se dio entendimiento a la naturaleza de este tipo de compuestos, con el químico alemán Hermann Staudinger [68] el cual creó el concepto de macromolécula; provenía nuevamente del griego y significaba molécula larga, así quitando ambigüedad. Hoy día se ocupa de forma indiferente con la palabra polímero, aunque estrictamente no son sinónimos, ya que no hay razón por la cual una macromolécula se componga de unidades repetitivas; sin embargo, en la práctica generalmente sí lo son. Sus estudios se basaron en las observaciones realizadas por el químico inglés Samuel Shorowder Pickle, quien propuso en 1910 la idea de que el caucho consistía en largas cadenas de moléculas que se mantenían unidas por enlaces covalentes, sugirió que los dos extremos de las cadenas del caucho se mantenían unidas por un anillo que consistía de por lo menos ocho unidades de

---

isopreno y que las moléculas del caucho no eran homogéneas sino compuestas de diversas cadenas de diferente tamaño [65, 69].

Las ideas de Staudinger encontraron tres oposiciones principalmente [66]:

1. Los compuestos macromoleculares en solución, presentan comportamiento coloidal, por lo que se asumía que debían de ser idénticos a los compuestos coloidales inorgánicos que se conocían y esto implicaba que su composición fuese de pequeñas moléculas unidas por interacciones físicas secundarias no muy bien definida. Estos pensamientos llevaron al químico alemán C. D. Harries a tratar de descubrir la molécula del caucho natural, sin tener éxito alguno [70].
2. Perder el concepto de una sola fórmula molecular, para un solo compuesto. Las macromoléculas debían ser escritas de la forma  $(\text{CH}_2\text{CHX})_n$ , donde  $n$  es un número muy grande y separar de forma discreta moléculas de  $n=100$  de las de  $n=99$  o  $n=101$  no es posible, incluso actualmente, por lo que la idea de tener una distribución con un promedio de  $n=100$  no era aceptada.
3. La naturaleza de los compuestos poliméricos, que generalmente no son cristalinos y existen en forma de gomas o resinas, los cuales eran un medio poco convencional para los químicos orgánicos ya que estaban acostumbrados a extraer sustancias cristalinas con propiedades físicas y químicas muy bien caracterizadas.

El documento original publicado por Staudinger [71] demostraba que estas sustancias orgánicas mantenían su naturaleza coloidal en todos los solventes donde se disolvían a diferencia de los coloides inorgánicos que las perdían al ser disueltos y además el carácter coloidal de estos compuestos orgánicos se mantenía a pesar de modificar químicamente la sustancia original. Para el año de 1930 ya se tenía suficiente evidencia para establecer la hipótesis de macromoléculas, pero no fue hasta que Wallace Carothers trabajando para la compañía Du

Pont, estableció una metodología para preparar sustancias poliméricas con un tamaño definido a través de reacciones orgánicas [72]. Gracias al trabajo de Carothers, fue posible demostrar la relación existente entre la estructura y las propiedades físicas que exhiben los polímeros, además de que creó materiales de gran importancia comercial como el neopreno o el nailon.

### 2.1.2 Concepto de polímero

Los polímeros son una clase materiales de alto peso molecular, cuya estructura se caracteriza por ser formada por pequeñas unidades repetitivas conocidas como monómeros, los cuales son la unidad fundamental de la cadena polimérica y están unidos por enlaces químicos covalentes. Las cadenas poliméricas resultantes pueden ser lineales, formar ramificaciones o formar una estructura tridimensional en cualquier patrón concebible, siendo de cientos, miles, cientos de miles o más moléculas de monómero unidas [73].

Uno de los requisitos para que una molécula pueda ser utilizada como monómero o como un “elemento de polimerización”, es que debe de poseer dos o más sitios de unión, a través de los cuales se pueden unir otras moléculas de monómero y así formar la cadena polimérica. El número de sitios de enlace que posee una molécula, se conoce como funcionalidad. Por ejemplo, monómeros como los hidroxiacidos o el cloruro de vinilo, son bifuncionales (Figura 7.a, 7.b); los hidroxiacidos realizan reacción de condensación con otra molécula de hidroxiacido, a través del grupo hidroxilo (-OH) y el grupo de ácido carboxílico (-COOH) para formar una cadena lineal del polímero y la formación del polímero consiste en una serie de reacciones similar y consecutivas (Figura 7.c), en el caso del cloruro de vinilo, su inicio de reacción se da a través de un radical libre o un ion que desencadena una serie de reacciones en cadena a través de radicales (Figura 7.d) [65].

Los monómeros bifuncionales generan macromoléculas lineales, pero si fueran polifuncionales (tres o más sitios de enlace), como por ejemplo el glicerol, se pueden producir macro-

moléculas ramificadas, las cuales pueden producir posteriormente redes tridimensionales que cuenten con ramificaciones y secciones entrecruzadas [65].

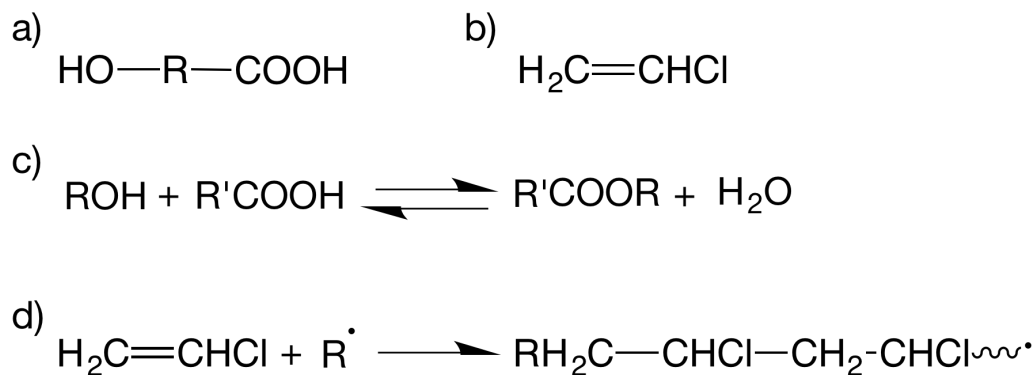


Fig. 7: a) La molécula general de un hidroxiácido, b) la molécula del cloruro de vinilo, c) reacción de condensación entre un alcohol y un ácido y d) reacción del cloruro de vinilo con un radical libre

### 2.1.3 Reacción de polimerización

La reacción mediante la cual se genera un polímero se conoce como polimerización, en dado caso de que se dé la unión de sólo unos cuantos monómeros, la estructura formada adquiere el nombre de oligómero, y en circunstancias especiales se pueden utilizar los términos dímero, trímero, etc.; para referirse a una molécula con dos, tres, etc., unidades de monómero [74].

Existen dos clasificaciones para estas reacciones, la primera se basa en la estructura de polímero que se conocen como polimerización por condensación y polimerización por adición y se le atribuye a Carothers (Figura 8.a) [75]; la otra clasificación se fundamenta en el énfasis que se le dio a los mecanismos por los cuales se lleva a cabo la polimerización y se atribuye a P.J Flory (Figura 8.b) [66], su clasificación agrupó las reacciones en reacción en etapas y en reacción en cadena, los cuales tenían una cierta similitud con la clasificación de condensación

y adición de Carothers, pero no completamente.

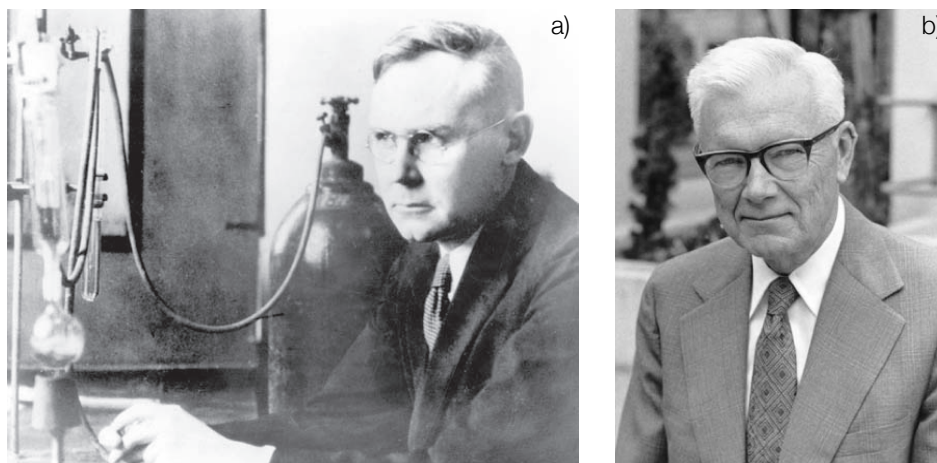


Fig. 8: Fotografías de los dos químicos americanos que ayudaron en el desarrollo del sistema de clasificación de polímeros a través de sus reacciones. a) Wallace Hume Carothers y b) Paul John Flory.

Cabe aclarar, que existe confusión entre ambas clasificaciones, ya que se utilizan de forma intercambiable y sin el cuidado adecuado, siendo los términos de condensación y en etapas y por otro lado adición y cadena, utilizados prácticamente como sinónimos; esto se debe principalmente a que la mayoría de los polímeros por condensación son producidos por polimerización en etapas y la mayoría de polímeros de adición se producen por polimerización en cadena, aunque cabe aclarar que no siempre es así [75].

Un ejemplo claro de esta diferencia, es la polimerización de poliuretanos, dadas al hacer reaccionar un diol con un diisocianato, sin que exista la eliminación de una molécula durante el proceso, pero con una cinética por “etapas” (Figura 9) [66]. Si se utiliza la clasificación original de Carothers, se deberían de clasificar como polímeros de adición, ya que el polímero tiene la misma composición elemental que la suma de monómeros, pero estructuralmente los poliuretanos tienen una estructura muy similar a la de los polímeros por condensación ya que se



puede comparar el enlace uretano (-NH-CO-O-) con enlaces más sencillos como éster (-CO-O) o amida (-NH-CO-) [75].

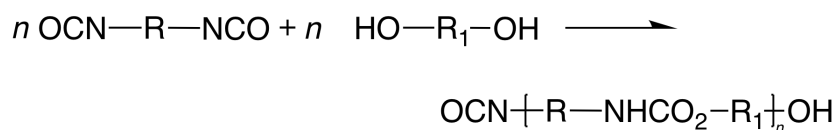


Fig. 9: Ecuación general de un poliuretano. Se observa la reacción entre un grupo diisocianato y un diol para obtener el producto deseado sin la eliminación de alguna molécula.

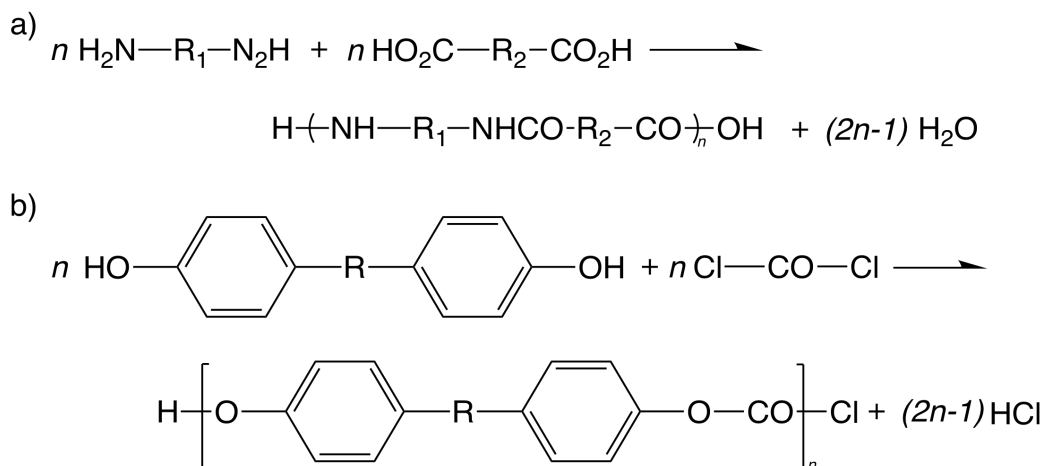


Fig. 10: Ejemplos de diversos polímeros obtenidos por condensación. a) Ecuación general para la obtención de una poliamida y b) ecuación general para la obtención de un policarbonato.

Los polímeros por condensación son aquellos que se forman a partir de monómeros polifuncionales a través de una serie de reacciones de condensación con la eliminación de una pequeña molécula, como por ejemplo de agua. Un ejemplo claro, es la polimerización de poliamidas, que se forman a partir de la reacción diaminas y de diácidos con la eliminación de agua (Figura 10.a) o la polimerización de policarbonatos que se forman a partir de una molécula-

la aromática con dos grupos hidroxilo (-OH) y el fosgeno, con la eliminación de un hidrócloruro (Figura 10.b); entre otros ejemplos [75].

Los polímeros por adición son aquellos que se forman por reacciones de adición de un monómero no saturado, que generalmente son llamados como monómeros vinílicos; en este tipo de polímeros no hay pérdida de ningún tipo de molécula y las unidades de repetición del polímero, tienen la misma composición que la del monómero [65, 66, 75]. Los monómeros vinílicos se hacen reaccionar con sí mismos, catalizados por radicales libres o iniciadores iónicos, para formar el polímero, saturando los dobles enlaces como se puede observar en la Figura 11 [65].

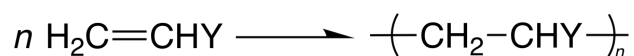


Fig. 11: Ejemplo de un monómero vinílico, donde Y, puede ser cualquier sustituyente funcional como hidrógeno, alquil, aril, nitrilo, ester, ácido, hidróxilo, cetona, éter, halógeno, etc

Los polímeros por reacción en etapas, son aquellos formados por reacciones en pasos de monómeros bifuncionales (o polifuncionales), formando primero dímeros, trímeros, oligómeros y finalmente un polímero de alto peso molecular después de varios pasos (alta conversión en condiciones estequiométricas) [75]; en general se pueden dividir en dos categorías: i) poli-condensación y ii) poli-adición. Así como su nombre lo indica, la poli-condensación se refiere a la formación de polímeros por reacciones de condensación a pasos mediante la reacción de monómeros funcionales con la eliminación de una molécula de bajo peso molecular como sub-producto en cada paso; en contraste, la poli-adición se da mediante una serie de reacciones de adición en paso de monómeros funcionales sin la pérdida de una molécula como sub-producto [76]. La concentración del monómero se reduce prácticamente a cero en etapas muy

tempranas de la reacción, la masa molar del polímero aumenta conforme pasa el tiempo y se pueden alcanzar masas molares muy altas y generalmente dan moléculas con una diversidad de morfologías desde cadenas simples hasta redes completamente entrecruzadas, lo cual depende principalmente de la funcionalidad del precursor [77].

En los polímeros por reacción en cadena, generalmente la formación del polímero se da por la adición sucesiva de moléculas de monómero a un centro activo de una cadena de polímero en crecimiento, donde existen moléculas de masa molecular relativamente alta mientras existen otras que aún no han reaccionado y se puede distinguir en tres pasos; iniciación, propagación y terminación [78]. La concentración del monómero se reduce conforme pasa el tiempo, tiempos largos de reacción aumenta la conversión, pero no afecta la masa molar y dan como resultado moléculas lineales o que tienen ramificaciones muy pequeñas [77].

#### 2.1.4 Clasificación

Los polímeros pueden ser clasificados por medio de diversos criterios. Una de las clasificaciones nos indica la estructura del polímero, ya sea de cadena lineal, con ramificaciones en su cadena, entrecruzado o formando una red tridimensional (Figura 12) [75, 79, 80]. Un polímero lineal corresponde a una sola cadena de monómeros que se han unido de forma continua para formar la molécula del polímero; bajo ciertas condiciones de reacción o utilizando ciertos monómeros los polímeros pueden ser completamente diferentes, como pueden ser los polímeros ramificados [75].

Los polímeros ramificados poseen una cadena principal de la cual surgen varias cadenas secundarias (extremos de cadena polimérica) en determinados puntos de la misma, tal y cómo se pueden observar en las ramas de los árboles [74, 81]; estos pueden surgir tanto de polímeros de reacción en etapas, como de reacción en cadena. Existen diversos tipos de polímeros ramificados, algunos de estos muestran estructura tipo peineta, donde las ramificaciones

pueden ser cortas o largas y cuando la ramificación es demasiado densa, se puede decir que su estructura es de tipo dendrítica [75]. Generalmente, la presencia de ramificaciones afecta diversas propiedades importantes del polímero, siendo la más notoria la disminución de la cristalinidad del polímero. Es importante recalcar, que el término de polímero ramificado, no hace referencia a aquellos polímeros que cuentan con grupos funcionales laterales [75].

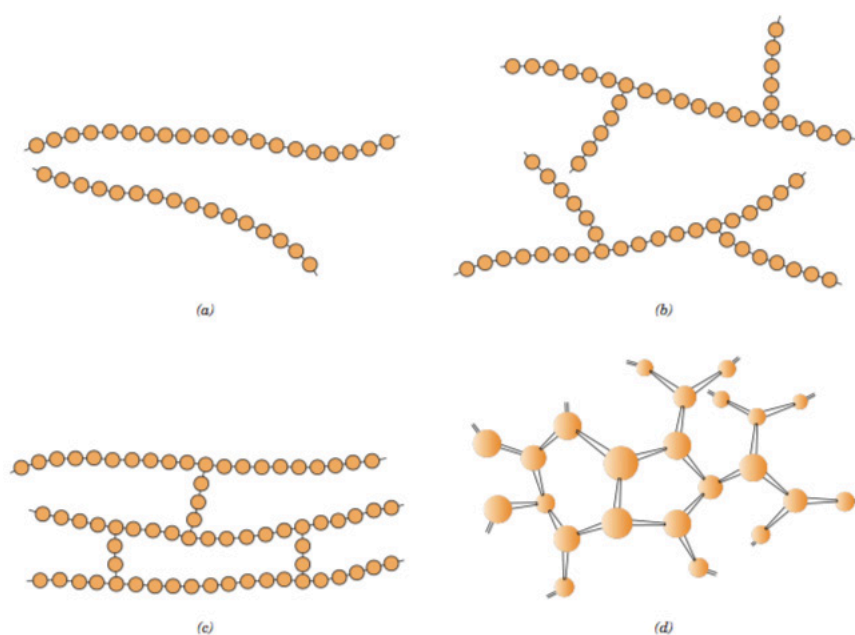


Fig. 12: Representación esquemática de las estructuras moleculares a) lineales, b) ramificadas, c) entrecruzadas y d) red tridimensional.

Cuando los polímeros están unidos unos a otros en puntos diferentes a los extremos de la cadena, los polímeros se dicen que se encuentran entrecruzados [75]. En entrecruzamiento puede darse durante el proceso de polimerización utilizando los monómeros adecuados, o se puede dar a través de reacciones químicas, una vez concluida la polimerización [79]. Cuando el grado de entrecruzamiento es lo suficientemente alto, se produce una red tridimensional o

una red espacial cuando todas las cadenas de polímero dentro de la muestra se unen para formar una molécula de gran tamaño [75, 79]. El entrecruzamiento se utiliza para cambiar las propiedades mecánicas del polímero, un entrecruzamiento ligero se utiliza para impartir elasticidad mientras que un alto grado de entrecruzamiento se utilizan para impartir rigidez y estabilidad como, por ejemplo, a polímeros a base de formaldehído [75].

Existen algunos polímeros que contienen más de un grupo funcional adicional a su cadena principal, la regularidad y simetría de dicho grupo afecta directamente las propiedades del polímero sintetizado; es por ello que es importante clasificar los polímeros a través de su estereoisomería y su isomería geométrica [74, 79].

Los estereoisómeros en polímeros, se refiere a cuando los átomos se encuentran unidos en el mismo orden, pero difieren en su arreglo espacial, existiendo tres diferentes tipos de configuraciones: isotácticos, cuando los grupos laterales de la cadena polimérica se encuentran en el mismo lado; sindotáctico, cuando los grupos laterales de la cadena se encuentran alternados y atáctico cuando la configuración es aleatoria [65, 79]. Al momento de sintetizar un polímero, estos no presentan una configuración en particular, pero dependiendo del tipo de síntesis existe una que es predominante [79].

Los isómeros geométricos se refieren a cuando existe una unidad repetitiva en la cadena de polímero que contiene un doble enlace; en los carbonos que están unidos por el doble enlace, existe un grupo lateral que pueden quedar del mismo lado de la cadena (configuración -cis) o pueden quedar de forma opuestas (configuración -trans) [65, 79].

Otra categoría depende del comportamiento térmico (temperatura y presión) del polímero, de esta forma encontramos los polímeros termoplásticos y termoestables [65, 66, 74, 79]. Los polímeros termoplásticos generalmente se ablandecen mientras exista un proceso de elevar la temperatura y se endurecen cuando existe un proceso de enfriamiento, siendo procesos com-

pletamente reversibles y que se pueden repetir; desde el punto de vista molecular, conforme existe un aumento en la temperatura, fuerzas intermoleculares secundarias se ven disminuidas lo que favorece el movimiento relativo de cadenas adyacentes cuando se aplica una deformación, aunque puede existir una degradación no reversible cuando en estado fundido se aumenta en exceso la temperatura [65, 79]. Son polímeros que se pueden reciclar fácilmente [74].

Los polímeros termoestables son generalmente polímero de red tridimensional, los cuales durante su formación se vuelven duros y no ablandecen al aumentar la temperatura [65]; esto debido a que cuentan con enlaces covalentes con moléculas de cadenas adyacentes, lo que ocasiona que resistan el movimiento vibracional o rotacional al aumentan la temperatura [79]. Sólo calentamiento a altas temperaturas causa afectaciones a los enlaces del entrecruzamiento y conllevan a la degradación del polímero [79]. Son polímeros que muy difícilmente pueden volver a ser procesados por lo que tratar de reciclarlos es complicado [74].

También se pueden clasificar de acuerdo al número de unidades que se repiten a lo largo de la cadena, esto permite clasificarlo como homopolímeros a aquellos que están formados por una sola unidad y como heteropolímeros o copolímeros a aquellos que poseen dos o más unidades de repetición que conforman la cadena [28].

Finalmente, existe una clasificación adicional que los divide dependiendo de su comportamiento mecánico (curvas de esfuerzo-deformación) en plásticos (rígidos/flexibles), fibras y elastómeros [65]. Los plásticos rígidos y fibras son resistentes a la deformación y se caracterizan por altos módulos de Young y bajos porcentajes de elongación, por lo que los polímeros deben de ser muy cristalinos y contener cadenas polares con altas fuerzas intermoleculares [65, 79]. Los elastómeros son polímeros que fácilmente sufren una deformación y que presentan largas elongaciones las cuales son reversibles bajo muy poca deformación, es decir

son elásticos; para esto los polímeros deben ser completamente amorfos con una baja temperatura de transición vítrea y pocas fuerzas intermoleculares que permitan la movilidad de la cadena [65, 79]. Los plásticos flexibles se encuentran en un comportamiento y características intermedias de los dos anteriormente descritos [65].

Un polímero utilizado como fibra, puede ser también un perfecto plástico en caso de no se utilice cerca de una fuente de calor; de forma similar, un plástico, con el suficiente entrecruzamiento, utilizado por encima de su temperatura de transición vítrea, puede ser un perfecto elastómero. Es decir, la clasificación se basa principalmente en su aplicación tecnológica sobre condiciones de trabajo normales [65].

## 2.2 Polimerización por reacción en cadena

Este tipo de polimerización, generalmente involucra monómeros insaturados que cuentan con una estructura general que se muestra en la Figura 13. Estas unidades bifuncionales, que cuentan con una reactividad especial debido a los enlaces  $\pi$  que se encuentran entre carbón y carbón los vuelven susceptibles a su re-ordenamiento si se activan con la generación de centros reactivos los cuales pueden ser radicales libres, pero también moléculas aniónicas o catiónicas [78]. De esta manera cualquier centro activo se convierte en responsable de la reacción de un gran número de moléculas de monómero, las cuales se adicionan a la cadena creciente, aumentando así la masa molar [77]. La reactividad de las especies involucradas es muy alta, por lo que la velocidad de la polimerización es rápida y se puede llegar con facilidad a polímeros con altas masas molares desde el inicio de la reacción, lo que hace que prácticamente no exista un intermediario entre el monómero y el polímero [77].

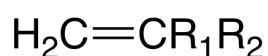


Fig. 13: Estructura general de un monómero insaturado, también conocidos como compuestos de vinilideno

La reacción en cadena no continua de forma indefinida y se detiene cuando el centro activo es neutralizado por una reacción de terminación, por ejemplo, la combinación de los centros reactivos de dos moléculas crecientes o la reacción de estos centros reactivos con el solvente o alguna impureza [77, 82].

Generalmente se puede dividir en tres etapas; 1) iniciación, cuando se genera el centro activo, el cual sirve como un acarreador de cadena, 2) propagación, involucra el crecimiento de la macromolécula siguiendo un mecanismo de cinética de cadena u caracterizado por una secuencia de eventos idénticos muy extensa, siendo la adición repetida de monómero a la cadena creciente y 3) terminación, donde el mecanismo de cinética de cadena se ve interrumpido por la neutralización o transferencia del centro activo [82]. El polímero formado, tiene la misma composición química que el monómero, es decir, que cada unidad de cadena completa es un monómero y no existen residuos a diferencia de las reacciones de polimerización por etapas [77, 78].

Debido a que la polimerización en cadena por radicales libres es la reacción más importante, tanto en términos de versatilidad y producción industrial a nivel comercial de polímeros, ha sido el mecanismo de polimerización estudiado con mayor detalle [77].

### 2.2.1 Iniciación

Para llevar a cabo la reacción de polimerización en monómeros vinílicos, se requiere de una pequeña traza de material iniciador los cuales son sustancias que se fragmentan fácilmente en radicales libres al calentarse o ser irradiadas con longitudes de onda cercanas a la región azul del espectro electromagnético [77]. Los iniciadores más utilizados para la generación de radicales libres son el peróxido de benzoilo y el azobisisobutironitrilo, este último referido en general por su abreviación AIBN (Figura 14).

Existe una serie de iniciadores disponibles para la polimerización y se clasifican principal-



mente en los siguientes grupos de reacciones: descomposición térmica (peróxidos orgánicos y compuestos tipo -azo), fotólisis (ioduros metálicos, metales alquílicos y compuestos tipo azo), reacciones de óxido-reducción, persulfatos (principalmente usados en polimerización en emulsión debido a su descomposición en fase acuosa) y radiación iónica (radiación electromagnética de longitudes de onda similares a las de los rayos X o más energéticas) [78].

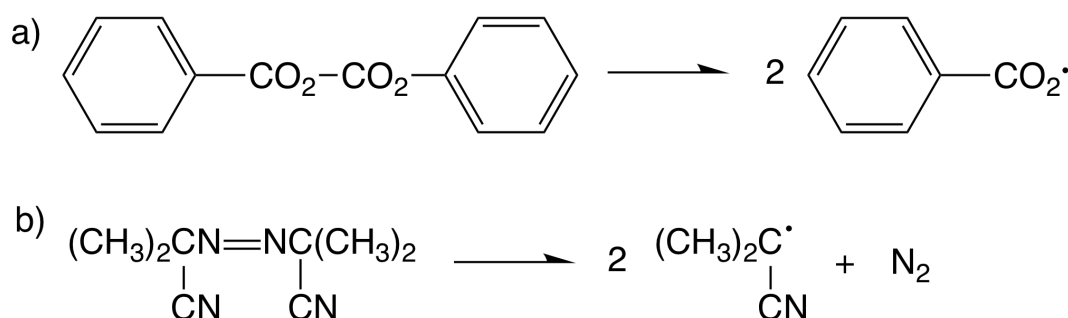


Fig. 14: Estructura general de los iniciadores más utilizados para la polimerización en cadena por radicales libres y su descomposición. a) peróxido de benzoilo y b) AIBN.

Su elección va a depender principalmente de que tan largas sean las cadenas laterales del monómero y su efecto sobre el doble enlace, esto principalmente depende de la habilidad que tiene el enlace  $\pi$  del alqueno de reaccionar con cada uno de los iniciadores produciendo ya sea ruptura heterolítica y homolítica [78]. Generalmente debido a su neutralidad eléctrica y baja selectividad, se prefiere hacer uso de iniciadores de descomposición térmica por radicales libres, tomando en cuenta que la temperatura de reacción permita su descomposición y mantenga la concentración de radicales durante la reacción [78].

Una vez producido un radical libre, éste reacciona rápidamente con una molécula de monómero para formar una nueva especie la cual sigue siendo un radical libre (Figura 15) [77].

La eficiencia del iniciador debe ser medida de tal forma que el número de radicales gene-

rados refleje el número de cadenas poliméricas formadas, tomando en cuenta que está será menor al 100% [77, 78]. Analizando desde el punto de vista cinético, se puede representar la concentración efectiva de radicales a través del factor de eficiencia  $f$ , el cual es menor a la unidad cuando sólo una porción de los radicales generados participan en la creación cinética de la cadena [78]. La ineficiencia de propagación en la cadena se debe principalmente a diversas reacciones secundarias, siendo la más importante la tendencia que existe de los nuevos radicales formados a recombinarse, siendo este fenómeno conocido como “efecto caja” [77].

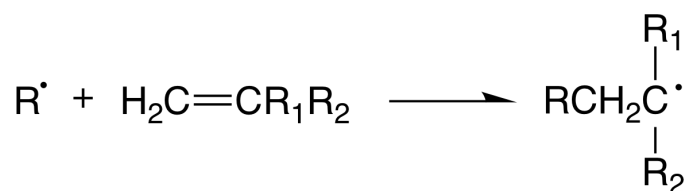


Fig. 15: Reacción de un radical libre con un monómero vinílico para formar un nuevo radical libre.

La mayoría de los iniciadores, tienen un factor de eficiencia entre el 0.3 y el 0.8, es decir, una eficiencia entre el 30 y el 80% [78].

### 2.2.2 Propagación

Es el nombre que se le da a la serie de reacciones en las cuales la unidad de radical libre que se encuentra al final de la molécula creciente de polímero, reacciona con un monómero e incrementa aún más su tamaño (Figura 16) [77]. Es decir, se forma un acarreador de cadena que se produjo de la reacción de un radical libre y una unidad de monómero que realiza la propagación de la cadena de forma rápida y así producir un polímero lineal [78].

El tiempo de vida de la cadena creciente es corto, sin embargo, una cadena de alrededor de mil unidades se puede producir en un tiempo entre  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  segundos [78]. Por ejemplo, Bamford y Dewar, estimaron que en la polimerización de estireno a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$

se forman cadenas de aproximadamente 1650 unidades en aproximadamente 1.24 s y un monómero se adiciona cada 0.75 ms [83].

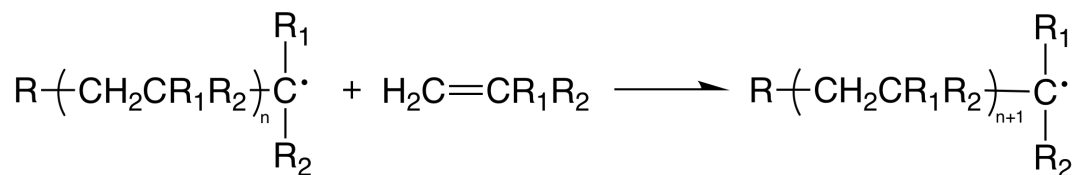


Fig. 16: Esquema general de la reacción de propagación de un monómero vinílico.

### 2.2.3 Terminación

De forma teórica, la cadena de polímero seguirá propagándose hasta que todo el monómero del sistema sea consumido, pero se debe tomar en consideración que los radicales libres son especies altamente reactivas y que van a interactuar de la forma más rápida posible para formar enlaces covalentes inactivos o encontrar otras maneras de perder su actividad [77, 78]. Esto significa que existe producción de cadenas cortas mientras la concentración de radicales es alta debido a la probabilidad a que la interacción entre los radicales es alta, por lo que, si se desean cadenas largas, la concentración de radicales debe ser baja [78].

La terminación de las cadenas se puede dar de dos principales maneras (Figura 17); por combinación cuando dos segmentos de cadena se acoplan y forman una sola cadena mucho más larga, y por desproporción cuando existe una sustracción de hidrógeno de una de las cadenas hacia la otra para que se formen dos productos de la reacción, uno de los cuales es saturado y el otro es insaturado [77].

Se ha demostrado que ambos mecanismos ocurren de forma experimental pero su aparición depende principalmente del monómero y las condiciones en las que se lleva a cabo la polimerización [77, 78]; por ejemplo, estudios experimentales han determinado que las cade-

nas de poli(estireno) se terminan principalmente por combinación, en cambio, las cadenas de poli(metil metacrilato) (denominadas en lo sucesivo y de manera abreviada como PMMA) se terminan principalmente por desproporción si la temperatura sobrepasa los 60° C [78].

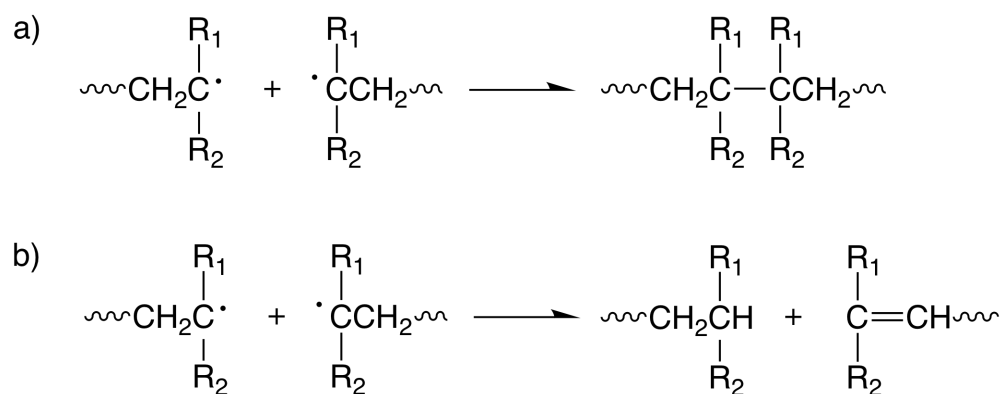


Fig. 17: Terminación de las cadenas poliméricas: a) combinación y b) desproporción.

Existen reacciones adicionales durante el proceso de polimerización, debido a la alta reactividad de los radicales libres. Algunas de las reacciones más importantes son; transferencia de cadena, cuando el centro activo es transferido a alguna otra molécula como lo puede ser el solvente, el iniciador o el monómero y la interacción con impurezas o inhibidores, por ejemplo, el oxígeno [66].

#### 2.2.4 Arreglo de las unidades monoméricas

En la polimerización por reacción en cadenas, la adición de los monómeros vinílicos a un radical libre puede ocurrir de dos maneras (Figura 18), que dependen principalmente de dos factores: la estabilidad del producto y el impedimento estérico que puedan tener los radicales libres al acercarse a la molécula de monómero, dependiendo de sus grupos laterales [77, 84].

La primera de ellas, es la formación de un arreglo completamente regular, descrito como configuración cabeza a cola (*head-to-tail*) o colocación 1-3 de unidades monoméricas, donde

los sustituyentes se encuentran en átomos de carbono alternados a lo largo de la molécula de polímero [77, 82]. El segundo es un arreglo no regular que contiene una configuración llamada de cabeza a cabeza (*head-to-head*), de cola a cola (*tail-to-tail*) o colocación 1-2 de unidades monoméricas, aquí los sustituyentes se encuentran en intervalos irregulares a lo largo de la cadena; estas últimas configuraciones son raras y existen diversos factores que contribuyen, incluyendo los factores estéricos que favorecen principalmente la configuración *head-to-tail*, así como la estabilización por resonancia; por lo que los polímeros vinílicos se encuentran en su mayoría con esta estructura en particular [77, 84].

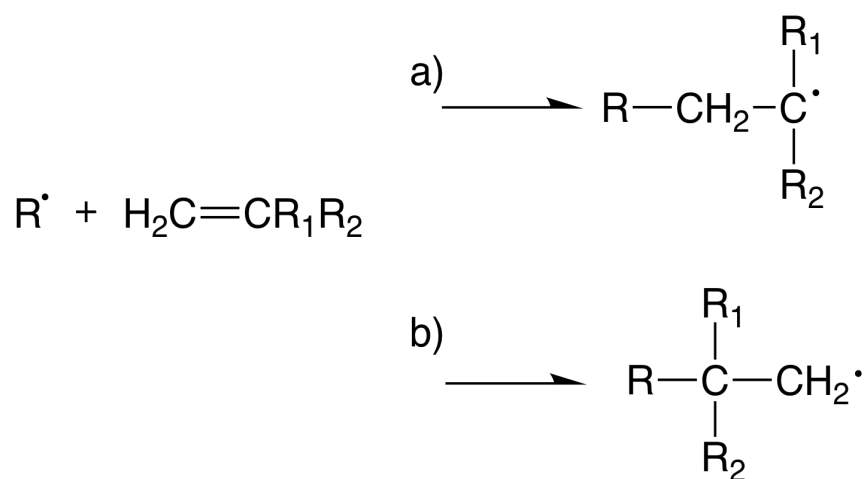


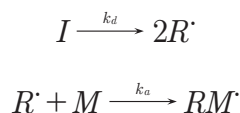
Fig. 18: Arreglo de la adición de las unidades de los monómeros vinílicos: a) adición cabeza a cola y b) adición cabeza a cabeza o cola a cola.

### 2.2.5 Cinética de polimerización en cadena

Se pueden derivar expresiones matemáticas para poder describir la cinética de los procesos de formación de cadena, tomando en cuenta que las reacciones se llevan a cabo en el orden anteriormente descrito: iniciación, propagación y terminación [77, 78].

La iniciación ocurre cuando una molécula de iniciador se descompone en radicales libres,

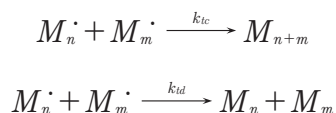
donde  $k_d$  es el coeficiente cinético de descomposición del iniciador. Estos nuevos radicales generados pueden interactuar ahora con moléculas de monómero y preservar así en centro reactivo del radical libre, formando un acarreador la actividad del radical. A pesar de que la descomposición inicial es lenta comparada con la adición a un radical a un monómero o con la terminación, es el paso más determinante para la polimerización [77].



Después del paso de iniciación, sigue una serie de pasos de propagación que se pueden generalizar en una sola reacción, por lo que se puede considerar un solo coeficiente de propagación  $k_p$  y que se aplica en todos los pasos debido a que la actividad del radical es eficiente sin importar el tamaño de la molécula polimérica que se encuentra en crecimiento [77, 78].



La terminación es el resultado de reacción de combinación o reacciones de desproporción, sin embargo, en raras ocasiones es necesario distinguir entre ambos mecanismos de terminación, y generalmente ambos se combinan en un solo valor de constante de terminación  $k_t$  que es  $(k_{ic} + k_{td})$  [77, 78].



La velocidad de estos tres pasos puede ser escrita en términos de la concentración de las especies químicas involucradas y de las constantes anteriormente definidas [77]; por lo que la velocidad de iniciación estaría dada por [82]:

$$R_i = d \frac{[M]}{dt} = 2fk_d[I] \quad (1)$$

El factor  $f$  se incluye en la ecuación debido a diversas reacciones y el efecto caja, adi-

cionalmente, representa la fracción de radicales producidos por la reacción homolítica del iniciador que llevan a cabo la polimerización [82].

Respecto a la velocidad de terminación, se puede definir a través de la siguiente ecuación [77]:

$$R_t = -\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_t = 2k_t[M] \quad (2)$$

En las primeras etapas de la polimerización, la velocidad de iniciación y de terminación son prácticamente iguales. Es decir, el estado cuasi-estacionario es válido para la concentración de radicales, por lo que  $R_i = R_t$ . Combinando la ecuación (1) y (2); y resolviendo para  $[M]$  [77, 78]:

$$[M] = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Debido a que la propagación es la etapa que involucra un mayor consumo de monómero, la tasa de desaparición de monómero o rapidez de polimerización ( $R_p$ ) sólo se puede expresar en términos de la propagación [77, 82]:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M] \quad (4)$$

y realizando una sustitución de (3) con (4) [77]:

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d[I]}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

De acuerdo a este tratamiento matemático se puede demostrar que las etapas iniciales de la polimerización son proporcionales a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador, considerando que su factor de eficiencia es independiente de la concentración de monómero. Esto es aceptable cuando la eficiencia es alta, pero a bajas eficiencias  $f$  es proporcional a  $[M]$

---

, haciendo que la velocidad sea proporcional a  $[M]^{\frac{3}{2}}$  [77, 82].

Para la mayor parte de la reacción de polimerización, la concentración de monómero es lineal, sin embargo, a altas conversiones de monómero a polímero ya sea usando polímero sin diluir o soluciones concentradas, existe una desviación con respecto a la cinética de primer orden [77]. Bajo estas circunstancias, la velocidad de la reacción (e incluyendo su masa molar) aumenta de forma considerable. Este efecto se conoce como efecto gel, auto-aceleración o se refiere a él como efecto Trommsdorff-Norrish, pioneros en el estudio cinético de polimerización y fueron los primeros en observar este fenómeno [77, 78].

Este fenómeno se puede explicar de la siguiente manera; conforme la polimerización procede, existe un aumento en la viscosidad de la mezcla de reacción lo que reduce la movilidad de las especies reactivas, las moléculas de polímero en crecimiento son las más afectadas en comparación a las moléculas de monómero o fragmentos de radicales que se encuentran debido a la descomposición del iniciador, esto ocasiona que las reacciones de terminación se vean disminuidas y paren en algún punto mientras que las reacciones de iniciación y propagación continúan; dicha disminución en la velocidad de terminación conlleva a un aumento generalizado en la velocidad de polimerización y de la masa molar del polímero [77].

El efecto de auto-aceleración se puede evitar, realizando una polimerización en una solución más diluida o terminando la reacción antes de que el efecto de difusión crezca en proporciones que sean notables. Sin embargo, cabe aclarar que la polimerización utilizando solventes se pueden ver influenciadas de acuerdo a la elección del medio, ya que puede existir fenómenos de transferencia de cadena [78].

#### 2.2.6 Métodos de polimerización por reacción en cadena

La reacción en cadena se utiliza para preparar una variedad de polímeros de alta masa molecular de gran importancia comercial y que en la práctica se pueden realizar principalmente



por cuatro métodos: masa, solución, suspensión y emulsión [78].

#### *2.2.6.1 Polimerización en masa*

En primera instancia, esta técnica parece ser el método de elección para la producción de polímeros por reacción en cadena de alta masa molar moderada. Sin embargo, existen problemas asociados con estos sistemas; por ejemplo, la viscosidad aumenta conforme ocurre la polimerización lo que se ve reflejado en un manejo muy complicado del producto, también debido a que la reacción tiene una naturaleza exotérmica, aunado a que el aumento de la viscosidad disminuye la disipación de calor, pueden existir sitios de sobrecalentamiento que generan carbonización y degradación del producto final [77, 78].

Por estas razones, a pesar de las aparentes ventajas y de ser el método de elección en el laboratorio para la preparación de polímeros vinílicos, prácticamente la técnica no se utiliza en la industria. Sólo tres polímeros son producidos por este método: poli(etileno), poli(estireno) y poli(metil metacrilato) [77].

#### *2.2.6.2 Polimerización en solución*

Una forma de evitar los inconvenientes asociados a la polimerización en masa, es disolver el monómero en el solvente apropiado [77]. De forma particular, se resuelven las dificultades asociadas a la naturaleza exotérmica de la polimerización, ya que se puede tener un mejor control de la temperatura; además, se reduce el problema de la viscosidad del medio [78]. En caso de elegir el solvente apropiado, la solución tiene las propiedades adecuadas para ser utilizado en hilado. A pesar de esto, existen desventajas asociadas con el proceso; la primera de ellas es el límite en la temperatura de polimerización, asociado al punto de ebullición del solvente lo que restringe la velocidad de polimerización, el segundo es la dificultad de quitar el solvente residual y, por último, que no se puede seleccionar un solvente que sea completamente inerte,

lo que implica que casi siempre exista transferencia de cadena y por lo tanto restringir la masa molar del producto [77].

#### *2.2.6.3 Polimerización en suspensión*

Esta técnica es muy similar a la polimerización en solución, la diferencia radica en que el monómero se encuentra suspendido y no disuelto en un líquido inerte, generalmente agua [77, 78]. La transferencia por calor y reducción en la viscosidad, son comparables a las de la polimerización por solución, aunque se requiere de agitación mecánica y la presencia de un agente de suspensión para mantener el monómero suspendido; la técnica funciona de forma adecuada ya que existen un gran número de micro-gotas que sufren polimerización en masa [77, 78].

En particular, una de las desventajas es que los polímeros sintetizados son muy solubles en su propio monómero por lo que la agitación debe ser muy vigorosa, de otra forma, las gotas que han reaccionado parcialmente padecen coagulación [77].

A pesar de sus desventajas, es un método que se utiliza a nivel industrial para la producción de poli(cloruro de vinilo) (PVC), donde su monómero se suspende en agua desmineralizada a la cual se le ha añadido grenetina como agente de suspensión y peróxido de caproilo como iniciador. El PVC puro se obtiene de la suspensión, después de un proceso de centrifugación [77].

#### *2.2.6.4 Polimerización en emulsión*

Representa el siguiente paso en el desarrollo de la técnica de polimerización en suspensión, siendo el método de polimerización más versátil y ampliamente utilizado [77, 78].

En esta técnica, gotas de monómero son dispersas en agua con la ayuda de un agente emulsificante, el cual generalmente es un detergente sintético (tensoactivo). El tensoactivo, forma pequeñas micelas (10-100 $\mu$ m) las cuales son mucho más pequeñas en comparación a aquellas generadas por agitación mecánica en la polimerización por suspensión. Estas gotas

tienen una pequeña cantidad de monómero, el resto se encuentra suspendido en el medio sin la ayuda del tensoactivo [77].

La polimerización se inicia utilizando un sistema de óxido-reducción soluble en agua, por ejemplo, el persulfato de potasio. Esto forma radicales libres en solución, los cuales pueden iniciar algunas cadenas en solución y estas a su vez pasar a las micelas a través de difusión, lo que ocasiona que exista polimerización en masa dentro de estas gotas estabilizadas [78].

Conforme procede la polimerización en emulsión, al igual que la polimerización en suspensión, pero a diferencia de la polimerización en masa/solución, no hay aumento en la viscosidad y el polímero disperso resultante, no es más una emulsión sino se convierte en un látex. Las partículas de látex no interactúan con el agua, por lo que la viscosidad no tiene cambios significativos [77]. En la siguiente sección se expone de forma más profunda, los detalles que comprenda esta técnica de polimerización.

### **2.3 Polimerización en emulsión**

La polimerización en emulsión se utilizó por primera vez durante la segunda guerra mundial para la producción de caucho sintético provenientes de 1,3-butadieno y estireno, debido al bloqueo naval japonés de fuentes naturales de caucho en Asia, en contra de los Estados Unidos (Figura 19) [3, 85]; existen textos que describen cada uno de los avances de forma más detallada [4]. Actualmente es un proceso predominante en la producción comercial de polímeros como acetato de vinilo, cloropreno, co-polimerizaciones de acrilatos, co-polimerizaciones de butadieno, estireno y acrilonitrilo, metacrilatos, cloruro de vinilo, acrilamidas y algunos etilenos fluorados [86].

El proceso de polimerización en emulsión tiene diversas ventajas; el estado físico del sistema en emulsión (coloide) lo hace un proceso fácil de controlar, la viscosidad y disparos de temperatura son problemas menos significativos comparados con la polimerización en masa.

El producto obtenido (látex) bajo ciertas circunstancias puede ser utilizado sin ningún tipo de purificación. Alguna de las aplicaciones más importantes incluye, pinturas, recubrimientos, acabados y pulidores de pisos [86].

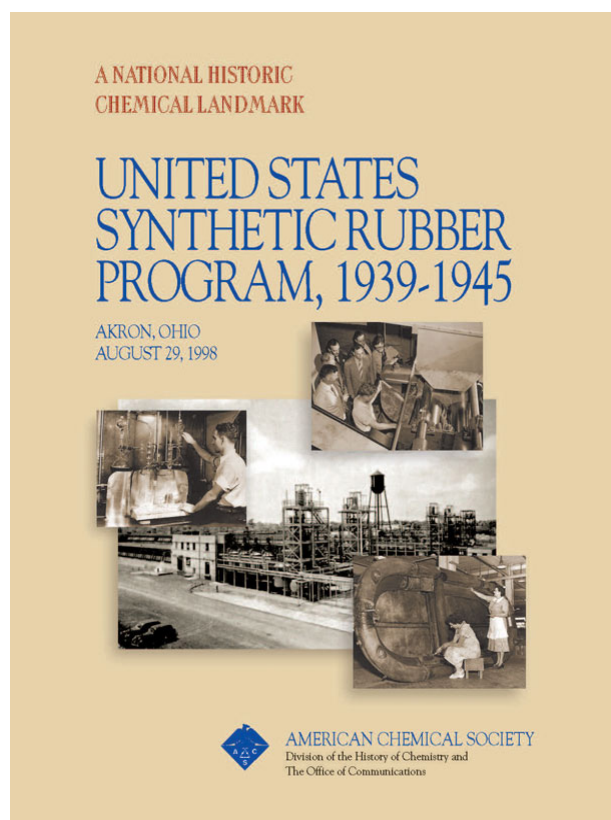


Fig. 19: Folleto conmemorativo del programa de desarrollo de hule sintético de los Estados Unidos de Norteamérica, de la American Chemical Society.

Los productos de la polimerización en emulsión, los látex, se componen de una larga población de partículas ( $\sim 10^1$ - $10^3$  nm de diámetro) dispersas en una fase acuosa continua. Aunque las propiedades de rendimiento en la mayoría de los polímeros base agua son inferiores a sus contras partes solventadas, existe una mayor demanda de los primeros productos ya que son más amigables con el medio ambiente; esto debido al tendencia actual de protec-

ción ambiental a nivel mundial [1, 85].

Adicionalmente de las diferencias físicas que existe entre este método de polimerización y otros, también existe una gran diferencia cinética. Para el resto de métodos de polimerización, existe una relación inversa entre la velocidad de reacción y la masa molar del polímero, lo que limita la viabilidad al momento de sintetizar polímeros ya que sólo se pueden obtener de tamaños entre 25 kDa ó 100 kDa. Se puede reducir este peso molecular sin afectar la velocidad de polimerización si se añaden agentes de transferencia de cadena [86]. Sin embargo, se puede aumentar la masa molar, pero a costa de reducir la velocidad de polimerización ya que se tiene que disminuir la concentración de iniciador y/o la temperatura de reacción. En contraste, en la polimerización en emulsión puede incrementar la masa molar del polímero sin disminuir su velocidad de polimerización ya que el mecanismo de reacción es diferente y tiene la ventaja de tener de forma simultánea altas masa molares y alta velocidad de polimerización [1, 85, 86].

Tener una visión clara de los mecanismos y cinética de la polimerización en emulsión es muy importante para desarrollar productos de alta calidad. Sin embargo, al ser un sistema heterogéneo se convierte en un sistema muy complejo ya que la nucleación, el crecimiento y la estabilización de las partículas de polímero son controladas por los mecanismos de polimerización por reacción en cadena y adicionalmente diversos fenómenos coloidales [1, 4]. No cabe duda que una de las características más importantes de la polimerización en emulsión es la segregación de los radicales libres a través de las partículas de polímero hinchadas durante la reacción; este comportamiento tan único reduce la probabilidad de la terminación bimolecular de los radicales libres, lo que ocasiona que exista una mayor velocidad de polimerización y en ausencia de reactantes de transferencia de cadena, se puede producir un polímero de alta masa molar [1].

A pesar de que el periodo de formación (nucleación) de las partículas es relativamente cor-

to, la formación de partículas nuevas (también conocidas como partículas primarias o precursoras) durante las etapas tempranas de la polimerización juega un papel de alta importancia ya que determinan el tamaño final de la partícula, su distribución de tamaño, así como la calidad y la aplicación final del látex producido; por lo que controlar el proceso de nucleación es un área de estudio bastante interesante y de gran relevancia al realizar una aplicación determinada [1]. Posterior al proceso de nucleación de partículas su incremento continúa. En esta etapa de crecimiento son factores clave el transporte de las moléculas de monómero, de radicales libres y estabilizadores a partículas en crecimiento, y su distribución a través de la fase acuosa; las gotas de monómero emulsionadas (reservas de monómero), partículas de monómero hinchadas (núcleos de reacción primaria) y la interface agua-aceite [1, 4].

Las propiedades coloidales de los látex son de gran importancia, tanto académica como industrial, siendo algunas de sus propiedades representativas las siguientes: distribución y tamaño de partícula, densidad de carga superficial de la partícula (potencial zeta  $\xi$ ), concentración y tipo de grupo funcionales en la superficie del polímero, morfología de la partícula, propiedades ópticas, reológicas y de estabilidad coloidal [1].

### 2.3.1 Métodos de polimerización en emulsión

Existen tres diferentes tipos de reactores que pueden ser utilizados para llevar a cabo la producción de un látex los cuales son: reactor de lote (todos los reactivos se agregan antes de iniciar la polimerización), reactor semi-continuo (cuando algún reactivo se añade durante la polimerización) y reactor continuo; estos tipos de reactores se pueden observar en la Figura 20 [1].

La polimerización en emulsión en lote es la que se prefiere en el laboratorio, ya que se pueden estudiar mecanismos de reacción, desarrollar nuevos productos de látex y obtener datos cinéticos para desarrollo de procesos y escalamiento industrial. Muy pocos productos de

látex a nivel industrial son producidos en lote, ya que existen problemas asociados al control de la temperatura de reacción debido a la naturaleza exotérmica del proceso y la capacidad de transferencia de calor que se ve limitada debido a la disminuida relación superficie-volumen que existe en reactores en lote de gran tamaño. En los reactores en lote también existe el problema de que no es factible controlar la composición de co-polímeros. La mayoría de los látex comerciales son producidos en reactores semi-continuos o continuos, en estos últimos se pueden incluir los reactores de flujo pistón (PFR, por sus siglas en inglés *Plug Flow Reactor*) y reactores continuos de tanque agitado (CSTR, por sus siglas en inglés *Continuous Stirred-Tank Reactor*) o combinación de ambos sistemas [1, 87].

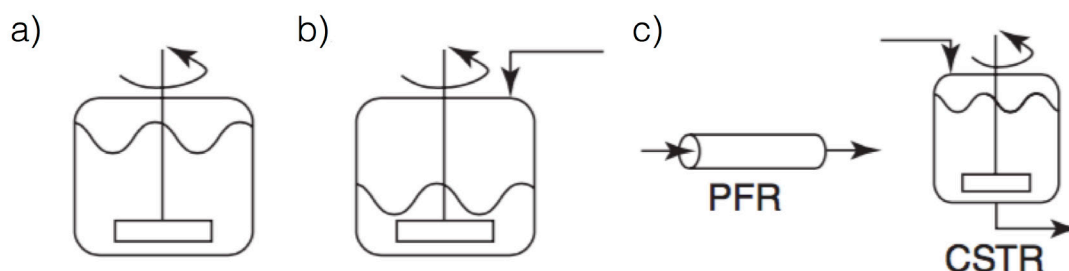


Fig. 20: Los tres tipos de reactores más utilizados para la producción de látex: a) reactor de lote, b) reactor semi-continuo y c) reactor continuo.

Una de las grandes diferencias entre todos estos métodos de polimerización es la distribución del tiempo de residencia de las partículas crecientes dentro del reactor. El ancho de la distribución del tiempo de residencia disminuye en el siguiente orden CSTR>semi-continuo>lote y como resultado se tiene el mismo orden decreciente para la distribución de tamaño de partícula. Es de notar que el proceso PFR, tiene un comportamiento muy parecido a un reactor en lote en términos de la distribución del tiempo de residencia cuando la longitud del

reactor no es suficientemente larga; sin embargo, las diferencias en la dinámica del fluido dentro de ambos sistemas, tienen una influencia en las propiedades finales del látex hasta un determinado punto. La velocidad de polimerización generalmente tiene la siguiente tendencia: lote>semi-continuo>CSTR [1, 87].

Los sistemas semi-continuo y continuo, ofrecen una gran versatilidad de flexibilidad operacional para preparar diferentes productos de látex con una distribución de tamaño de partícula controlada, composición polimérica y morfología determinadas; esto convierte a este tipo de sistemas una gran herramienta para diseñar polímeros en emulsión que cuenten con propiedades específicas que se requieran para alguna aplicación determinada [87].

Con respecto a los reactores continuos, son sólo viables para la producción de látex de volúmenes muy grandes, aunque se deberían realizar más esfuerzos para el desarrollo y el entendimiento de sus diferentes diseños y procedimientos de operación, en especial a temas relacionados con las características de los látex producidos, las estrategias de arranque, operación y cambio de producto. Actualmente sólo existen muy pocas revistas que hablen acerca de estos temas que son de gran importancia industrial [1].

### 2.3.2 Componentes de la polimerización en emulsión

La descripción física de la polimerización en emulsión se basa en la descripción gráfica original de Harkins en 1947 [88] (Figura 21) y el tratamiento cuantitativo de Smith-Ewart en 1948 [89], con posteriores contribuciones de otros científicos. Los principales componentes de son el monómero, el medio de dispersión, el emulsionante y un iniciador soluble en agua [85]. El medio de dispersión es líquido, generalmente agua, en el cual los demás componentes son dispersados a través del emulsionante. La relación de agua respecto a monómero generalmente se encuentra en un rango 70/30 a 40/60 respecto a peso [86]. La acción del emulsificador, llamado también tensoactivo se debe a que dichas moléculas poseen segmentos



tanto hidrófilos como hidrófobos y así los diversos componentes del sistema se encuentran presentes en el sistema de emulsión [86].

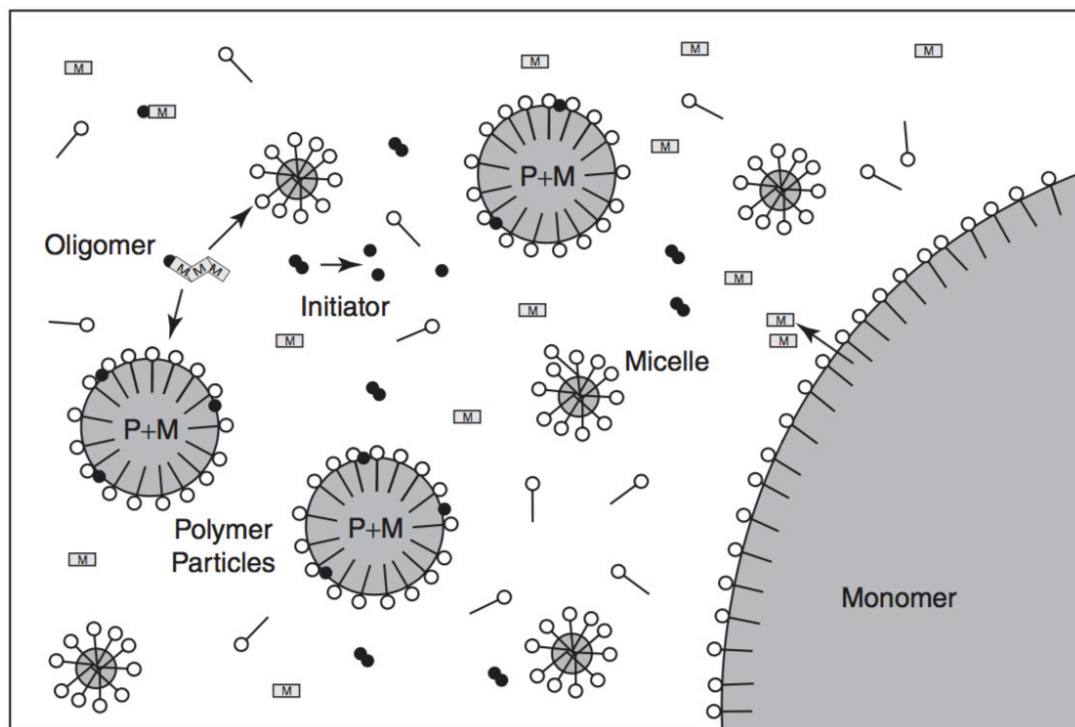


Fig. 21: Esquema de la polimerización en emulsión, de acuerdo a la primera teoría desarrollada que corresponde a la descripción de Harkins [88]. Los ingredientes son monómero, tensoactivo, iniciador, dispersos en un medio acuoso.

Cuando la concentración de tensoactivo supera su valor de concentración micelar crítica (CMC), el exceso de moléculas de surfactante se agregan para formar pequeñas regiones coloidales conocidas como micelas, esto permite la transformación de una solución a un estado coloidal ya que se minimiza la energía libre de la solución y es acompañada por una disminución en la tensión superficial de la solución [86]. Los valores que afectan a la CMC pueden ser la conductividad eléctrica, actividad de iones, viscosidad u otras propiedades del líquido.

do encontrándose generalmente su valor dentro de un rango de concentraciones  $0.001-0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Debido a que la concentración de tensoactivo en la mayoría de las polimerizaciones en emulsión se encuentra por encima de su valor de CMC en uno o dos órdenes de magnitud, la mayor parte del tensoactivo se encuentra como micelas [90]. Las dimensiones de las micelas formadas son generalmente de alrededor de  $2-10\text{nm}$  y en cada micela se encuentran aproximadamente entre 50 y 150 moléculas de tensoactivo. Las micelas son generalmente esféricas, pero no en todos los casos es así, ya que dependiendo del tensoactivo y su concentración también pueden ser cilíndricas [86]. Las moléculas de tensoactivo en una micela normal se acomodan de tal manera que su parte hidrocarbonada apunte al interior de la micela mientras que su terminación iónica apunta hacia la parte acuosa. El tamaño y número de micelas depende principalmente de la cantidad de tensoactivo, a mayor proporción, existe una mayor cantidad de micelas de tamaño pequeño [86, 90].

Al momento de agregar un monómero insoluble o parcialmente soluble en agua, una muy pequeña fracción se disuelve en la fase acuosa [91], además existe una muy pequeña porción de monómero que entre a la parte hidrocarbonada de las micelas. La cantidad de monómero en micelas comparadas a la cantidad que se encuentra en solución, es mucho mayor para monómeros hidrófobos [92].

La mayor parte del monómero ( $>95\%$ ) se dispersa como gotas de monómero y su tamaño depende completamente de la velocidad de agitación dentro del sistema. Se estabilizan a través de las moléculas de tensoactivo absorbidas en su superficie y tienen diámetros entre  $1$  y  $100\mu\text{m}$  [86]. En un sistema de polimerización en emulsión, las gotas de monómero son mucha más grandes que las micelas que contienen monómero. La concentración de micelas es alrededor  $10^{19}-10^{12}\cdot\text{L}^{-1}$  mientras que la concentración de gotas de monómero es de  $10^{12}-10^{14}\cdot\text{L}^{-1}$ . Como consecuencia de sus diferencias en tamaño y concentración el área superficial

en las micelas es mucho mayor que la de las gotas por hasta dos órdenes de magnitud [90]. El tamaño, la forma y la concentración de los diferentes tipos de partículas en el sistema de emulsión se pueden obtener por microscopía electrónica, dispersión de luz, ultra-centrifugación, espectroscopia de correlación de fotones y otras técnicas complementarias [86].

El iniciador se encuentra presente en la fase acuosa y es aquí donde los radicales inicialmente son producidos. La velocidad de producción de radicales  $R_i$  se encuentra en el orden de  $10^{13}$  radicales  $L^{-1}\cdot s^{-1}$  (el símbolo  $\rho$  se utiliza en lugar de  $R_i$  en la terminología de polimerización en emulsión) [93].

La polimerización en emulsión tiene la característica de que los radicales se generan en una fase (acuosa) y la polimerización ocurre principalmente en la otra fase. Esto determina su mecanismo y cinética. La generación de radicales no puede ocurrir en las gotas de monómero (que constituye una parte de fase dispersa) ya que el iniciador utilizado es una sal insoluble en el monómero. La generación de radicales ocurre en la fase acuosa donde dan lugar a la formación de oligómeros por su propagación con el poco monómero disuelto en dicha fase. Como se mencionó anteriormente, el área interfacial de las micelas y partículas es mayor que el de las gotas de monómero. Por esta razón los oligómeros antes referidos tienen muy baja probabilidad de colisionar con gotas [86] y muy alta probabilidad de colisionar y penetrar en micelas y partículas de polímero, por lo que la mayoría de la polimerización se realiza exclusivamente en las micelas y partículas (sólo se ha encontrado polimerización en gotas aproximadamente con un valor menos al 0.1%).

La polimerización del monómero en solución (acuosa) se lleva a cabo sin lugar a dudas, pero no contribuye de forma significativa, ya que la concentración es baja y los radicales que se encuentren en propagación precipitarían en la solución acuosa a bajos tamaños (oligómeros) [86, 93], como se mencionó anteriormente. Las micelas actúan como centro de reunión para

el monómero (soluble en aceite) y los oligoradicales generados en el agua, siendo favorecidas como sitio de reacción debido a su alta concentración de monómero (parecida a la concentración dentro de un sistema de polimerización en masa) comparada respecto al monómero que se encuentra en solución acuosa [86]. Conforme avanza la polimerización, las partículas generadas por nucleación micelar (se explica a continuación) crecen ya que existe adición de monómero proveniente de la fase acuosa cuya concentración se repone de la disolución de monómero que viene de las gotas de monómero [93].

### 2.3.3 Cinética de polimerización en emulsión

#### *2.3.3.1 Mecanismos de nucleación*

Existen dos mecanismos para explicar la nucleación de las partículas; el primero de ellos se conoce como *nucleación micelar de partícula*. Éste ocurre cuando los oligoradicales generados en la fase acuosa entran a las micelas [86, 93]. El segundo se conoce como *nucleación homogénea de partículas*, éste involucra la propagación de radicales oligoméricos en solución hasta llegar un tamaño de cadena en el cual se vuelven insolubles y precipitan. Estas especies precipitadas se estabilizan coloidalmente al adsorber tensoactivo que se encuentra libre en el medio acuoso. Simultáneamente también adsorben (se hinchan con) monómero [86, 93]. La frontera que existe para la distinción de ambos mecanismos, depende principalmente de la concentración de tensoactivo y de la solubilidad del monómero en agua, siendo la nucleación micelar el mecanismo predominante de nucleación para cuando la concentración de tensoactivo es mayor a CMC [93]; un ejemplo claro es la polimerización de estireno y metil metacrilato que su nucleación de partículas ocurre en un 99% por nucleación micelar [94, 95]. La situación cambia para la mayoría de los monómeros cuando la concentración de tensoactivo se encuentra por debajo de CMC, ya que no hay formación de micelas y sólo existe nucleación

homogénea [86].

Se ha sugerido que la formación de partículas de polímero ocurre en dos pasos. En el primero se generan las llamadas partículas primarias o precursoras (coloidalmente inestables) y en el segundo paso ocurre la coagulación de éstas para dar lugar a la formación de partículas maduras (coloidalmente estables) mediante mecanismo coagulativo y no mediante la polimerización del monómero [86, 93]. Este mecanismo llamado *nucleación por coagulación* o *nucleación coagulativa*, es importante por debajo de CMC y la causa que lo ocasiona es la insuficiencia de tensoactivo capaz de estabilizar un gran número de pequeñas partículas precursoras [86]. Una vez que las partículas llegan a un tamaño lo suficientemente grande para que se adsorban en su superficie bastantes moléculas de tensoactivo, la densidad de carga superficial genera la repulsión electrostática inter-partícula necesaria para que ya no ocurra más coagulación con lo que el crecimiento de las partículas se da sólo por polimerización [93]. La nucleación por coagulación es un proceso de baja importancia por encima de CMC ya que hay suficiente tensoactivo para poder estabilizar las partículas de tamaños pequeños [86].

#### 2.3.3.2 Intervalos de la polimerización: evolución de la $R_p$

Existe una gran variedad de comportamiento observados entre la velocidad de polimerización contra la conversión dependiendo las velocidades relativas de iniciación, propagación y terminación, las cuales son dependientes del monómero y las condiciones de reacción (Figura 22) [86]. Sin importar el comportamiento observado, existen tres intervalos (I, II, III) que pueden discernirse en todas las polimerizaciones en emulsión basándose en el número de partículas  $N$  y en la existencia de una fase monomérica independiente; es decir, existe una fase monomérica separada durante los intervalos I y II, pero no en el intervalo III [85, 86, 96].

Durante el intervalo I, existe un crecimiento en el número de partículas que al llegar al intervalo II y III se mantiene constante siempre y cuando el sistema sea coloidalmente estable. En

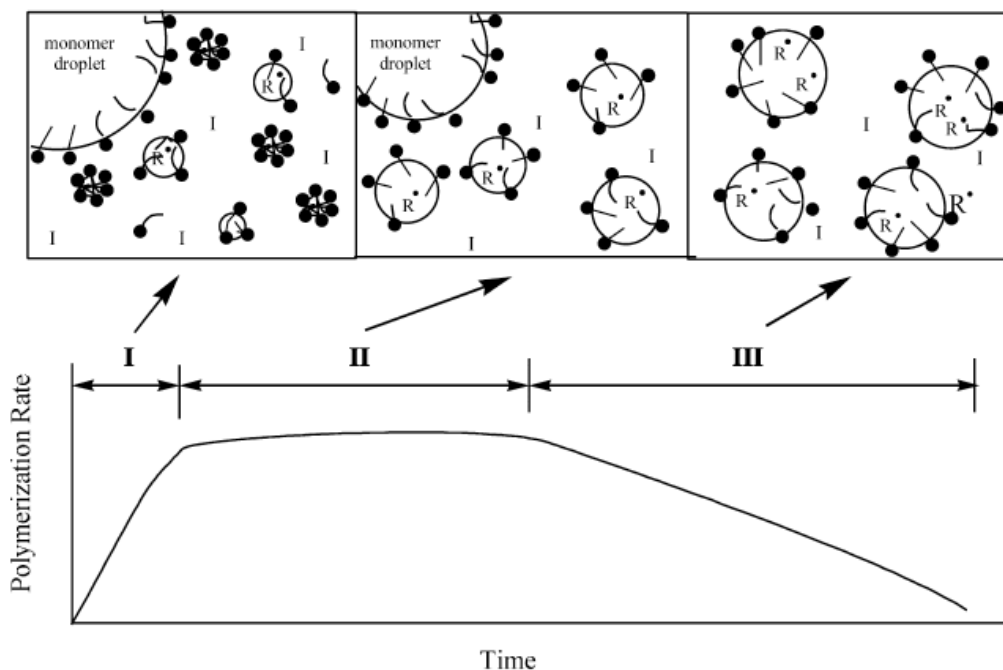


Fig. 22: Diversos comportamientos observados en la velocidad de polimerización durante un experimento típico de polimerización en emulsión y como es la relación de gotas de monómero, micelas y polímero en crecimiento durante dichos intervalos.

intervalo I es donde ocurre nucleación en conjunto con un aumento en la velocidad de polimerización debido al aumento en número de partículas y existe una difusión de monómero de las gotas hacia las partículas de polímero para reponer el que ya ha reaccionado; durante este intervalo el sistema de reacción sufre la mayor cantidad de modificaciones [85]. Conforme las partículas de polímero crecen en tamaño, se absorbe sobre su superficie cada vez mayor cantidad de tensoactivo que se encuentra en solución. Puesto que éste último está en equilibrio con el tensoactivo que forma micelas, éstas se disgregan para reponer el tensoactivo que se adsorbió sobre las partículas por lo que eventualmente desaparecen las micelas y la concentración de tensoactivo en solución disminuye hasta un valor por debajo de CMC [86]; lo que marca el final de intervalo I. En etapas tempranas del intervalo II, casi todo el tensoactivo del

sistema ha sido absorbido por las partículas de polímero y como consecuencia, las gotas de monómero se vuelven ligeramente inestables y coalescerán en caso de que la agitación se detenga [86, 96].

El intervalo I es por lo general el intervalo más corto de los tres y su duración varía entre el 2 y el 15% de conversión; se puede extender para velocidades de iniciación bajas ya que se requiere más tiempo para que las partículas crezcan y generen la suficiente área superficial para que en ella se adsorba el tensoactivo micelar [85, 86]

La polimerización procede en las partículas de polímero, mientras que la concentración de monómero en las mismas se mantenga en un nivel equilibrio (saturación) propiciado por la difusión del monómero en solución, el cual se mantiene también en un nivel de saturación debido a la disolución de monómero proveniente de las gotas [86]. La concentración de monómero en las partículas de polímero es alta, siendo la fracción de volumen de monómero  $\phi_m$  para el metil metacrilato de 0.71 por poner un ejemplo [91] y la velocidad de polimerización se mantiene constante o se incrementa con respecto al tiempo durante el intervalo II. Las partículas de polímero aumentan su tamaño a costa de la disminución de tamaño de las gotas de monómero hasta que eventualmente éstas desaparecen; esto marca el final del intervalo II. La transición del intervalo II al intervalo III ocurre cada vez a menores conversiones conforme la solubilidad en agua del monómero aumenta. Esto se debe, en buena medida, a que con monómeros relativamente más hidrófilos la tensión interfacial polímero-fase acuosa es menor permitiendo un mayor hinchamiento del polímero con su monómero. En contraste, para el caso del PVC que se hincha muy poco ( $\phi_m=0.31$ ) con su monómero (cloruro de vinilo) la transición ocurre alrededor del 70 u 80% de conversión [85, 86].

Si el sistema es coloidamente estable, el número de partículas se mantiene constante durante el intervalo III, así como para el intervalo II, pero la concentración de monómero disminuye

con respecto al tiempo ya que las gotas de monómero no se encuentran ya presentes [96] (recordar que las gotas reponen el monómero polimerizado en las partículas). La disminución de  $\phi_m$  es lenta con monómeros más solubles en agua ya que el monómero en solución actúa como reservorio [86]. La polimerización continua con una constante disminución de velocidad ya que la concentración de monómero en las partículas decrece. Dependiendo del tamaño de partícula la velocidad puede presentar un máximo como consecuencia del efecto gel, para después disminuir hasta cero. Se puede alcanzar conversiones finales muy cercanas al 100% [85]. Las partículas de polímero finales, son esféricas con un tamaño entre 50 y 300nm, que corresponden un tamaño intermedio entre las gotas de monómero y las micelas [86].

### 2.3.3.3 Factores que determinan la rapidez de la polimerización $R_p$

Se puede obtener una expresión para la velocidad de polimerización considerando en primera instancia la velocidad en una sola partícula de polímero sobre la cual ocurre propagación (la partícula contiene un radical) y posteriormente considerar el número de dichas partículas. En un sistema típico, al principio de la polimerización se tiene una concentración de micelas de alrededor de  $10^{21} \text{ L}^{-1}$  y la velocidad de formación de radicales es de  $10^{16} \text{ L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  y estos últimos se difunden a una micela cada  $10^5 \text{ s}$  al principio del intervalo I. Esta frecuencia de captura de radicales en micelas, se ve disminuida de forma dramática ya que la concentración de micelas con respecto al tiempo disminuye [86]. Un radical entra en promedio a una partícula de polímero cada 10 s durante el intervalo II y III, cuando  $N$  tiene un valor típico de  $10^{17} \text{ L}^{-1}$  [86]. Una vez dentro de la micela o partícula de polímero, el radical se propaga de manera normal con una velocidad  $R_p$  que depende de la constante de propagación  $k_p$  y de la concentración de monómero  $[M]$  en la partícula [86]:

$$R_p = k_p [M] \tag{6}$$



Usualmente, la concentración de monómero es alta ya que en la mayoría de los casos el equilibrio en el hinchamiento de las partículas de monómero se encuentra en el orden del 50 al 80% por volumen. Por esta razón valores tan altos como 5M son comunes y cambia ligeramente con el tamaño de las partículas de polímero [86].

Ahora, consideremos el caso para cuando existe la entrada de un radical a una partícula que ya contiene un radical. Para la mayoría de los sistemas de reacción la concentración de radicales es de aproximadamente  $10^{-6}$  M o más alta, lo cual es una concentración mucho mayor en comparación a los sistemas de polimerización homogénea y la vida media de los radicales es de sólo unas milésimas de segundo [86]. La entrada de un segundo radical en la partícula de polímero resulta en una terminación bimolecular inmediata, por lo que la partícula de polímero sólo podrá tener uno o ningún radical. La presencia de dos radicales en una partícula es sinónimo de ningún radical ya que la terminación se da de forma instantánea; la partícula se encuentra latente hasta que un tercer radical llega reactivando la partícula, el cual se propagará hasta que entre el siguiente radical [51]. El ciclo que alterna el crecimiento e inactividad de la partícula de polímero continua hasta que la conversión del monómero es completada [96].

La compartimentación (o segregación) de los radicales en propagación dentro de la partícula de polímero, los aísla de otros radicales en propagación y permite su crecimiento independiente hacia mayores masas molares en comparación a las obtenidas por polimerización en solución, ya que la frecuencia de entrada de oligoradicales en partículas es suficientemente baja [86].

La velocidad de polimerización  $R_p$  en cualquier momento está dado por el producto de la concentración de las partículas activas y la constante de propagación en las partículas:

$$R_p = k_p [M] [P\cdot] \quad (7)$$

y  $[P\cdot]$  puede ser expresada como:

$$[P\cdot] = \frac{N\bar{n}}{N_A} \quad (8)$$

donde  $N$  es la concentración de partículas,  $\bar{n}$  es el número promedio de radicales en micelas más partículas y  $N_A$  es el número de Avogadro [86]. El uso del número de Avogadro permite expresar  $[P\cdot]$  en unidades de  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y a  $R_p$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ; la combinación de las ecuaciones (7) y (8), resulta en una expresión para la velocidad de polimerización de la siguiente forma:

$$R_p = \frac{N\bar{n}k_p [M]}{N_A} \quad (9)$$

donde  $N\bar{n}$  es cero al principio del intervalo I, ya que  $\bar{n}$  tiene un valor de cero; posteriormente su producto aumenta con el tiempo durante el intervalo I. Al principio del intervalo II,  $N$  ya posee un valor estacionario y  $\bar{n}$  puede llegar o no a un valor constante. El valor de  $\bar{n}$  puede mantenerse constante durante el intervalo III, pero también puede disminuir por el agotamiento de la concentración de iniciador o bien puede aumentar si el tamaño de partícula permite que coexistan dos o más radicales. La ecuación (9) aplica a los tres intervalos de la polimerización, pero es sólo durante los intervalos II y III que hay gran conversión de monómero a polímero [85, 86, 96, 97].

El valor de  $\bar{n}$  durante los intervalos II y III es de importancia crítica al momento de determinar  $R_p$  y ha sido el objeto de estudio de muchos trabajos teóricos y experimentales [86]. Existen tres diferentes casos, llámense Caso 1, 2 y 3 de Smith-Ewarth (Figura 23); donde la gran diferencia entre ellos son los relativos de los coeficientes cinéticos de entrada, desorción y terminación intra-partícula [86, 97]. A continuación, se describe de forma cualitativa todos

los casos:

- Caso 2:  $\bar{n} = 0.5$  (Figura 23.b). Este es el caso que generalmente se describe y si aplica a la mayoría de los sistemas de polimerización en emulsión; ocurre cuando la desorción de radicales es mucho menor que la frecuencia de entrada de radicales a las partículas (absorción) y la rapidez de terminación bimolecular de un radical es mucho mayor que su rapidez de propagación, es decir, la terminación es instantánea. Así, cualquier partícula de polímero se mantendrá activa la mitad del tiempo y la otra mitad se mantendrá de forma latente. En otras palabras, en cualquier momento la mitad de las partículas de polímero tienen un radical y se encuentran en crecimiento, mientras que la otra mitad se encuentran latentes. Sistemas que exhiben este tipo de comportamiento generalmente son llamados sistemas *cero-uno* para indicar que las partículas de polímero cuentan ya sea con ninguno o un radical para cualquier momento determinado [86, 97].
- Caso 1:  $\bar{n} < 0.5$  (Figura 23.a). El número promedio de radicales por partícula puede ser menor a 0.5 si la desorción de partículas es mayor que la captura. La terminación también es instantánea [86, 97]. Tamaños pequeños de partícula como los que se tienen durante el intervalo I, favorecen este caso.
- Caso 3:  $\bar{n} > 0.5$  (Figura 23.c). Una fracción de las partículas de polímero tienen dos o más radicales por partículas para que el valor de  $\bar{n}$  sea mayor a 0.5. Esto ocurre cuando, la terminación no es instantánea y la frecuencia de entrada es mayor que la desorción. Es decir, existe una rápida absorción de radicales y su terminación intra-partícula es lenta [86, 97].

A pesar de que la mayoría de los textos indican que el Caso 2 es el comportamiento predominante para la mayoría de los polímeros, esto no es cierto [86]; por ejemplo monómeros con alta solubilidad en agua y una gran desorción de radicales, como por ejemplo acetato de

vinilo o cloruro de vinilo, siguen el comportamiento de Caso 1 bajo una gama de condiciones de reacción. Monómeros que también presentan un comportamiento de Caso 1, son aquellos que cuentan con una constante de transferencia de cadena del monómero elevada [98-100].

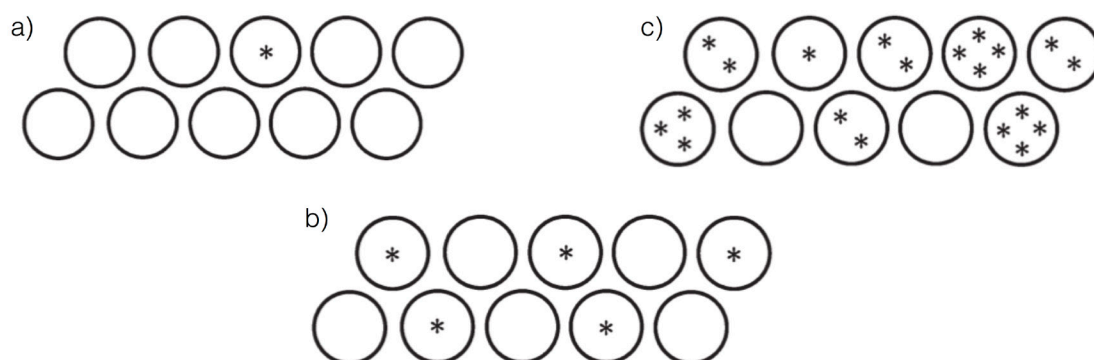


Fig. 23: Representación esquemática de los casos cinéticos descritos por Smith-Ewart. a) Caso 1 para cuando  $\bar{n} = 0.1 < 0.5$ , b) Caso 2 para cuando  $\bar{n} = 0.5$  y c) Caso 3 para cuando  $\bar{n} = 2 > 0.5$ . El símbolo \* representa los radicales libres presentes en las partículas.

Comportamientos de Caso 3 ocurren cuando el tamaño de partícula es lo suficientemente grande ( $0.1 - 1 \mu\text{m}$ ) de tal manera que dos o más radicales puedan coexistir en una sola partícula de polímero sin que exista terminación instantánea [86]. Este efecto se ve más pronunciado conforme el tamaño de partícula y el porcentaje de conversión aumenta; a altas conversiones en tamaño de partícula aumenta y el valor de  $k_t$  disminuye, lo que ocasiona un aumento en el valor de  $\bar{n}$ , aunque este valor puede aumentar a bajas conversiones en caso de que se tengan partículas muy grandes [101].

Ahora consideremos las implicaciones de estos casos sobre la ecuación (9). Los valores de  $k_p$ ,  $[M]$  y en gran medida de  $\bar{n}$  son especificados para cualquier monómero que se desee utilizar, por lo que la velocidad de polimerización se determina principalmente por el valor de

$N$  [86]. Al aumentar la concentración de tensoactivo y por lo tanto aumentar el valor de  $R_i$ , aumenta el valor de  $N$  y por lo tanto el valor de  $R_p$ ; este comportamiento se puede observar en la Figura 24.

Se debe tomar en cuenta, que el valor de la velocidad de polimerización no se ve afectado por el valor de  $R_i$ , una vez que la etapa de nucleación concluyó (final del intervalo I), aunque su cambio resultaría únicamente en la duración de los ciclos de actividad/inactividad para las partículas de polímero [86].

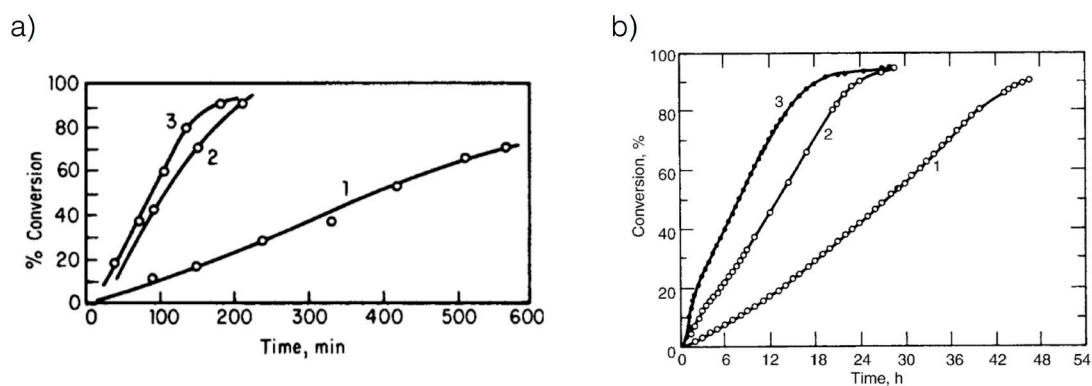


Fig. 24: Curvas de conversión porcentual con respecto al tiempo para un sistema de a) estireno con laurato de potasio a 60°C y b) cloruro de vinilo a 50°C. En el sistema a) [102], se observa el cambio en la conversión al cambiar la cantidad de moles del tensoactivo presente y en el sistema b) [103], se observa el cambio en la conversión al cambiar el porcentaje de iniciador.

#### 2.3.3.4 Grado de polimerización

El grado promedio de polimerización en un sistema de polimerización en emulsión, se puede obtener considerando lo que ocurre dentro de una sola partícula de polímero. La velocidad  $\rho_i$  a la cual los radicales primarios entran a la partícula de polímero es [86]:

$$\rho_i = \frac{R_i}{N} \quad (10)$$

Esta ecuación es la misma para la velocidad de terminación  $R_t$  de una cadena polimérica que se encuentra en comportamiento de Caso 2 ya que la terminación ocurre inmediatamente después de la entrada de un radical a una partícula de polímero sobre la cual existe una propagación de la cadena de polímero. El grado de polimerización es cuando la velocidad de una cadena de polímero en crecimiento es dividida entre la velocidad a la cual los radicales primarios entran a la partícula de polímero [86]:

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{\rho_i} = \frac{Nk_p[M]}{R_i} \quad (11)$$

Es de notar que el grado de polimerización en una polimerización en emulsión es sinónimo de la longitud cinética de la cadena; a pesar, de que pueda existir terminación por acoplamiento bimolecular es de resaltar que uno de los radicales es primario (u oligomérico) por lo que no contribuye de forma significativa al tamaño de la molécula muerta de polímero. En la deducción de la ecuación (11) se asume la ausencia de toda terminación por transferencia de cadena, sin embargo, si llega a ocurrir, el grado de polimerización estaría dado por [86]:

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{\rho_i + \sum R_{tr}} \quad (12)$$

donde  $\sum R_{tr}$  es la suma de la velocidad de todas las reacciones de transferencia en cadena. La velocidad de las reacciones de transferencia en cadena dentro de una partícula de polímero estaría dada por una ecuación de tipo [86]:

$$R_{tr} = k_{tr}[XA] \quad (13)$$

que es análoga a la transferencia de cadena en un caso de polimerización homogénea, como se puede observar en la Figura 25.

El grado de polimerización, al igual que la velocidad de polimerización, varía directamente

con el valor de  $N$  y adicionalmente, varía de forma indirecta con el valor de  $R_i$ . Tomando en consideración la ecuación (9) y la ecuación (11) con sus análogos en polimerización

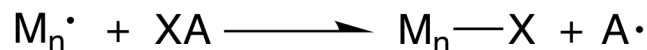


Fig. 25: Reacción general de transferencia de cadena, donde XA es el agente de transferencia de cadena que puede ser un monómero, iniciador, solvente u otra sustancia y X es el átomo o especie de transferencia.

homogénea, éstas muestran de forma significativa las características del proceso de polimerización en emulsión; en el caso de polimerización homogénea, uno puede incrementar la velocidad de polimerización al incrementar la cantidad de iniciador, pero de forma simultánea se reduce la masa molar del polímero. En cambio, en la polimerización en emulsión la velocidad y el grado de polimerización pueden ser incrementados de forma simultánea al incrementar el número de partículas de polímero para una velocidad de iniciación constante. Esta característica de la reacción es muy importante porque la compartimentación de los radicales en propagación, lo que reduce la velocidad de terminación [86].

Las ecuaciones (11) y (12) requieren una ligera modificación para ser aplicables a un comportamiento de Caso 3 donde una fracción significativa de partículas de polímero tienen dos o más radicales por partícula. Para dichas partículas se tiene que  $R_i = R_t$  (asumiendo estado estacionario para  $\bar{n}$ ), pero el grado de polimerización será el doble con respecto al de Caso 2, ya que la terminación se da por acoplamiento de dos radicales (largos) en propagación en lugar de terminación entre un radical en propagación (largo) y un radical corto (un oligoradical). Por lo tanto, el grado de polimerización en general para Caso 3, será entre el valor calculado para  $\bar{X}_n$  y el doble de ese valor siendo el valor preciso el promedio ponderado en proporción a la fracción de partículas que contengan más de un radical en propagación [86].

### 2.3.3.5 Número de partículas de polímero

El número de partículas de polímero ( $N$ ), es el factor más determinante para la velocidad y el grado de polimerización ya que estos son directamente proporcionales a  $N$ , como se demuestra en las ecuaciones anteriores. La formación (y estabilización) de las partículas de polímero tanto por nucleación micelar y nucleación homogénea involucra la absorción de tensoactivo de las micelas, de la solución y de las gotas de monómero [51, 86]. El número de partículas que puede ser estabilizado depende del área superficial total presente en el sistema  $a_s S$ , donde  $a_s$  es el área interfacial ocupada por una molécula de tensoactivo y  $S$  es la concentración total de surfactante en el sistema. Sin embargo,  $N$  depende directamente de la velocidad de generación de radicales, por lo que su dependencia con respecto a  $a_s S$  y  $R_i$  se puede escribir como [51, 86]:

$$N = k \left( \frac{R_i}{\mu} \right)^{\frac{2}{5}} (a_s S)^{\frac{3}{5}} \quad (14)$$

donde  $\mu$  es la velocidad a la cual incrementa el volumen de la partícula, el cual puede ser determinado a través de  $R_p$  y consideraciones geométricas. Este mismo resultado ha sido derivado tanto para nucleación micelar y nucleación homogénea, cada una tomando en consideración la ausencia del término de nucleación por coagulación. El valor de  $k$  es igual a 0.37 ó 0.53 dependiendo de las suposiciones hechas de acuerdo a la competencia de captura de radicales en micelas contra las partículas. Cuando se considera que todos los radicales entran en micelas  $k = 0.53$ ; cuando hay competencia entre micelas y partículas por la captura de radicales  $k = 0.37$  [86, 89, 104]. Es de notar que un número elevado de partículas se encuentra asociado con un tamaño de partícula pequeño y a la inversa, un número bajo de partículas se asocia con un tamaño de partículas grande [86].

Al sustituir la ecuación (14) junto en las ecuaciones (9) y (11) se demuestra que tanto  $R_p$



como  $\bar{X}_n$  dependen de una potencia de 3/5 del total de concentración de surfactante y que la velocidad de polimerización varia a una potencia de 2/5 de  $R_i$  mientras que el grado de polimerización varia inversamente proporcional a potencia de 3/5 de  $R_i$ . La velocidad de generación de radicales, afecta el número de partículas formadas, lo que en su caso determina la velocidad de polimerización, sin embargo, una vez que el sistema de polimerización en emulsión ha llegado a un estado estacionario con respecto a  $N$ , la velocidad de generación de radicales deja de tener efecto en la velocidad de polimerización siempre y cuando se tengan condiciones del Caso 2 de Smith-Ewarth ( $\bar{n}=0.5$ ). Es de notar que, el número de partículas de polímero se puede aumentar, incrementando la concentración del tensoactivo aún cuando se mantenga constante la generación de radicales. Desde el punto de vista práctico, uno puede aumentar simultáneamente  $R_p$  y  $\bar{X}_n$  al incrementar  $N$  mediante la adición de más tensoactivo.  $N$  también puede crecer mediante la adición de más iniciador (es decir, incrementando  $R_i$ ); esto también conduce a un aumento de  $R_p$  pero a expensas de disminuir  $\bar{X}_n$  [86].

La dependencia de  $N$  con  $S$  y  $R_i$  para la formación de partículas de polímero por nucleación micelar y nucleación homogénea seguida nucleación coagulativa está dada por la siguiente ecuación [105]:

$$N \propto R_i^{\frac{2}{5}} S^{0.4-1.2} \quad (15)$$

La ocurrencia de nucleación por coagulación no altera la dependencia de potencia 2/5 de  $N$  con  $R_i$ ; sin embargo, este mecanismo indica una dependencia mucho más compleja de  $N$  con  $S$ , aunado que el exponente  $S$  disminuye de forma monótona de 1.2 a 0.4 al incrementar el valor de  $S$ . La concentración de partículas de polímero es mucho más alta por lo cual, el tiempo de nucleación es más largo para sistemas con alta concentración de tensoactivo y la formación de partículas se vuelve más ineficiente a tiempos más largos ya que existe

una mayor tendencia de captura de partículas precursoras por partículas de polímero cuando la concentración de estas últimas es alta. Con el comportamiento predicho por la ecuación (14), sigue existiendo una buena compatibilidad con la dependencia de potencia  $3/5$  de  $N$  con  $R_i$  dado por la ecuación (15).

Existen resultados para polimerización en emulsión donde se observan dependencias inversas de  $N$ ,  $R_p$  y  $\bar{X}_n$  con respecto a la concentración de tensoactivo, ya que alguno de ellos puede actuar como inhibidores o retardadores de la reacción, en especial aquellos que no poseen saturación en su cadena (ácido grasos o detergentes) [106, 107].

La estabilidad de las partículas de polímero disminuye durante el intervalo II y III ya que el área superficial total de las partículas de polímero aumenta y la cobertura del tensoactivo disminuye; esta disminución relativa de estabilidad en partículas es insuficiente para que exista coalescencia aún a bajas velocidades de agitación ya que  $N$  es generalmente constante. Existen algunos sistemas donde la estabilidad disminuye lo suficiente para que existan fenómenos de coalescencia y  $N$  se vea afectada con la conversión [108].

### *2.3.3.6 Aspectos de importancia dentro de la polimerización en emulsión*

#### *2.3.3.6.1 Iniciador*

Los iniciadores utilizados en la polimerización en emulsión son solubles en agua, como lo pueden ser el persulfato de potasio/amonio, el peróxido de hidrógeno o el 2,2'-azobis(2-aminodipropano) dihidroclorhídrico [96]. También se han utilizado iniciadores parcialmente solubles en agua como peróxido de ácido succínico, hidroperóxido de *t*-butilo o 4-4'-azobis-(4-ácido cianopentánico) [86]. Adicionalmente se han utilizado sistemas redox como persulfatos con ion ferroso, estos últimos con la ventaja para tener flexibilidad en la velocidad de iniciación para temperaturas menores a los 50°C; otros sistemas redox útiles puede ser hidroperóxido de cu-

---

meno o peróxido de hidrógeno con iones ferroso, sulfito o bisulfito [86, 96].

#### 2.3.3.6.2 *Tensoactivo*

Los tensoactivos aniónicos son los más utilizados para la polimerización en emulsión [91, 96, 108], esto incluye detergentes basados en ácidos grasos, sulfatos y sulfonatos. Los sulfatos y los sulfonatos son muy útiles cuando el medio de la polimerización es ácido (detergentes basados en ácidos grasos bajo estas condiciones son inestables), o cuando el producto final debe de ser estable ante condiciones ácidas o se encuentre en presencia de metales pesados [86].

Los tensoactivos no iónicos (óxido de polietileno, polivinil alcohol o hidroxietil celulosa) [96], se utilizan en conjunción con aniónicos para incrementar su estabilidad de congelamiento-descongelamiento, estabilidad sobre esfuerzos de corte o para controlar de mejor manera la distribución y el tamaño de partícula. Su presencia imparte un segundo modo de estabilización coloidal adicional a la estabilización electrostática a través de la interferencia estérica con atracciones de Van der Waals entre las partículas de polímero, también son muy útiles cuando se requiere que el látex no sea sensible ante cambios de pH [86]. Generalmente no se utilizan solos ya que su eficiencia para producir emulsiones estables es mucho menos a la de los tensoactivos aniónicos, por ejemplo, los últimos se utilizan en un porcentaje entre 0.2 y 3% respecto a peso de agua, mientras que los no iónicos requieren cantidades entre el 2 y el 10% [86].

Los tensoactivos catiónicos (cloruro de dodecilamonio o bromuro de cetiltrimetilamonio), son utilizados en menor medida debido a su baja eficiencia de emulsificación o efectos adversos en la descomposición del iniciador; adicionalmente son más costosos que los tensoactivos aniónicos [86, 96].

Los tensoactivos aumentan el número de partículas y disminuyen el tamaño de partícula al

---

aumentar su concentración inicial al momento de iniciar la reacción, aunque se puede utilizar adición retrasada de tensoactivo después de haber completado el proceso de nucleación para incrementar la estabilidad de las partículas, pero sin afectar el número, el tamaño y su distribución [96].

#### *2.3.3.6.3 Otros componentes*

La calidad del agua utilizada en la polimerización es de suma importancia, preferentemente se utiliza agua desionizada ya que puede existir interferencia, debido a la presencia de iones extraños o concentración no controlada de iones, en el proceso de iniciación o en la actividad del tensoactivo [86].

También se utilizan anticongelantes cuando se requiere realizar la polimerización por debajo de los 0°C, los cuales pueden ser electrolitos inorgánicos, así como orgánicos como lo pueden ser el etilenglicol, el glicerol, metanol y éteres monoalquilos derivados del etilenglicol; la adición de estos afecta principalmente la velocidad de polimerización, así como a la estabilidad de la emulsión [86].

Existen agentes quelantes como lo puede ser el ácido etilendiamino tetracético (EDTA) que se pueden agregar para solubilizar algún componente del sistema del iniciador o para desactivar trazas de iones calcio o magnesio presentes en el agua. El uso de soluciones buffer como sales de fosfato o citrato se utilizan para estabilizar el látex en contra de cambios de pH [86].

#### *2.3.3.6.4 Coeficientes cinéticos de propagación y terminación*

La constante de la velocidad de propagación se puede obtener para un sistema bajo condiciones Caso 2 de Smith-Ewarth, a través de la ecuación de velocidad de polimerización utilizando un valor de  $\bar{n}=0.5$ . Se puede suponer que existe un comportamiento de Caso 2, si se observa que la polimerización durante intervalo II es insensible a cambios en la concentración

de iniciador [86, 97]. El valor de  $k_p$  se puede obtener del grado de polimerización a través de la ecuación (9), esto en general es una medida más confiable del valor de  $k_p$  ya que no existe necesidad de suponer el valor de  $\bar{n}$  [86]. Generalmente la constante de la velocidad de propagación tiene el mismo valor que su símil en polimerización en masa a altas conversiones intermedias, siendo específicos, a la conversión correspondiente a la fracción de volumen de polímero en monómero que existe dentro del sistema en emulsión [86].

#### 2.3.3.6.5 Energía

La entalpía de la polimerización en emulsión, es exactamente la misma y corresponde a la de los procesos de polimerización en masa/solución, debido a que  $\Delta H$  es en esencia el cambio en la entalpía del paso de propagación [86].

El efecto de la temperatura en la velocidad de la polimerización en emulsión es muy similar a lo que sucede en los procesos de polimerización homogéneo, salvo ligeros cambios. La velocidad general de la reacción aumenta conforme aumenta la temperatura, este aumento de temperatura se da al incrementar el valor de  $k_p$  y  $N$ ; el incremento de  $N$  se debe a una mayor proporción de radicales generados debido al incremento de temperatura, en forma contraria a esta tendencia hay una disminución en la concentración de monómero en partículas [86]; por ejemplo, el valor de  $[M]$  de estireno disminuye ~15% al pasar de 30 a 90°C [89]. La energía de activación general de la polimerización en emulsión, es entonces, una combinación de energías de activación para la propagación, la producción de radicales y  $[M]$ ; esta energía de activación general tiene un valor más o menos parecido a sus correspondientes de polimerización homogénea [109].

Llevar a cabo la polimerización en emulsión requiere tener en cuenta los valores del punto krafft (temperatura crítica micelar) para tensoactivos iónicos o el punto de turbidez en tensoactivos no iónicos; esto debido a que sólo hay formación de micelas para los surfactantes

iónicos por encima de la temperatura del punto krafft y para los no iónicos por debajo de la temperatura del punto de turbidez, por lo que la polimerización en emulsión se debe realizar bajo las condiciones requeridas dependiendo del surfactante [86].

#### *2.3.3.6.6 Distribución del tamaño de partícula*

La distribución del tamaño de partícula (PSD, por sus siglas del inglés *particle size distribution*), es una consecuencia de la distribución temporal a la cual las partículas de polímero son nucleadas [86, 110]. La polidispersión es máxima durante el intervalo I y reduce de forma considerable al pasar a la siguiente etapa de reacción. Debido a esto se ha tratado de controlar la distribución a través de controlar el proceso de nucleación, por lo que elegir tipo y cantidad de tensoactivo, así como temperatura y diversos parámetros de reacción es muy importante. Otra forma de tener mejor control sobre la PSD es mediante polimerización en emulsión sembrada [86]. Partículas con una PSD angosta se utilizan en aplicaciones como calibración de microscopio electrónico, ultra-centrifugación, equipos dispersión de luz, y en la medición del tamaño de poro en filtros y membranas [110].

#### *2.3.3.7 Diversos sistemas de polimerización en emulsión*

La presencia de tensoactivo es una desventaja para ciertas aplicaciones de los polímeros en emulsión cómo puede ser la calibración de un equipo o la determinación de tamaño de poro. Esto debido a que pueden existir variaciones en la cantidad de tensoactivo adsorbido dependiendo de las condiciones experimentales de la polimerización, aunque remover el tensoactivo puede llevar a procesos de coagulación o floculación ya que el látex se puede desestabilizar [86, 93]. Una forma de resolver estos detalles es realizar una polimerización en emulsión libre de tensoactivo, para esto se utilizan iniciadores que generen radicales que permitan darle propiedades activas a la superficie del polímero; los persulfatos son útiles para

este tipo de aplicaciones. Los grupos sulfato provenientes de la descomposición del iniciador quedan en el extremo de las cadenas y anclados en la superficie de las partículas aportando cargas negativas que las estabilizan por repulsiones electrostáticas. Debido a que los grupos activos superficiales se encuentran químicamente unidos, el látex puede ser purificado sin que pierda su estabilidad y se puede mantener en un intervalo amplio de condiciones de uso [86]. Una de las características de este tipo de polimerización es que el número de partículas es mucho menor (aproximadamente dos órdenes de magnitud) comparado a la polimerización en emulsión convencional [93]. Otra forma de producir látex con enlaces químicos en los grupos activos de la superficie es utilizar un tensoactivo reactivo, es decir, un surfactante el cual pueda ser polimerizado [86].

Dentro de una polimerización en emulsión convencional, un monómero hidrófobo se emulsiona en agua y la reacción se inicia con iniciador soluble en agua, aunque también la polimerización se puede llevar a cabo de forma inversa. La polimerización en emulsión inversa, consiste en una solución acuosa de un monómero hidrófilo que es emulsionada en un solvente orgánico no polar (xileno o una parafina) y la polimerización se inicia con un iniciador soluble en aceite [1]. Los dos tipos de emulsiones se conocen como emulsión de aceite en agua (o/w) y de agua en aceite (w/o), respetivamente [1, 86]. El uso final de estas redes inversas involucra a menudo la adición de agua en algún punto para su aplicación; ya que el polímero se disuelve completamente en agua y esta solución acuosa se utiliza en aplicaciones como la recuperación secundaria de hidrocarburos o en floculación (purificación de agua) [86]. Generalmente, se utilizan tensoactivos no iónicos (por ejemplo, el Span 80) ya que permiten emulsiones más estables de las que se generan por tensoactivos iónicos; sin embargo, las redes formadas por polimerización en emulsión inversa son mucho menos estables que generadas por polimerización en emulsión convencional y la floculación es un problema crítico a resolver [1, 86].

Los sistemas de polimerización en miniemulsión involucra gotas de monómero en agua, pero con tamaños mucho más pequeños que los de polimerización en emulsión, es decir, entre 50-1000 nm comparados contra los 1-100 $\mu$ m de diámetro [86]. Generalmente no hay presencia de micelas ya que las concentraciones que se trabajan de tensoactivo siempre son por debajo del valor de CMC, pero se utilizan co-estabilizadores (por ejemplo, hexadecano) en conjunto para estabilizar las gotas de monómero en contra de efectos como la degradación por difusión (coagulación), efecto conocido como *Ostwald ripening* [1]. El tamaño de gota depende no sólo de la cantidad de surfactante y co-estabilizante, también de la energía utilizada para el proceso de homogeneización; el tamaño final del polímero es de un tamaño muy similar al tamaño de gota e iniciadores solubles tanto en agua como en aceite han sido utilizados [1, 86]. La reacción se puede aproximar a una polimerización en suspensión o en emulsión dependiendo del tamaño de gotas formado, por ejemplo, gotas muy grandes (>500nm) llevan a polimerización en suspensión, mientras que tamaños menores llevan a polimerización en emulsión [1]. Este tipo de polimerización son socorridas para la síntesis de látex con alto contenido de sólidos. También se han estudiado fenómenos de polimerización en mini-emulsión inversa [86].

La polimerización en microemulsión es una polimerización que involucra gotas de monómero de tamaño mucho menores, alrededor de entre 10 y 100 nm [1]. Aquí hay existencia de micelas, ya que la concentración de tensoactivo es mayor al valor de CMC y las partículas de polímero sintetizadas, generalmente tienen diámetros entre 10 y 50 nm. Aunque existen características similares respecto a la polimerización en emulsión, los detalles experimentales no son precisamente los mismos. Usualmente se utilizan iniciadores solubles en agua, pero también se ha reportado el uso de iniciadores soluble en aceite [86]. En la polimerización en emulsión, la nucleación sólo existe en las primeras etapas del proceso (intervalo I), mientras que en la



polimerización en miniemulsión ocurre durante una larga porción del proceso debido a la cantidad de tensoactivo presente e incluso se puede extender a prácticamente a toda la reacción de polimerización [1, 86]. El resultado de esto, es que, en términos del perfil de evolución de la  $R_p$ , es muy similar a la polimerización en emulsión convencional por arriba de la CMC, en el sentido de que la  $R_p$  llega a un máximo y finalmente disminuye [86].

## 2.4 Polimerización en emulsión Pickering

### 2.4.1 Fenómeno de estabilización Pickering

La habilidad de partículas sólidas a adherirse a interfaces suaves deformables o a la superficie de gotas o burbujas en emulsión, es objeto de estudio dentro de un interés renovado en la ciencia e ingeniería de materiales [55]. El fenómeno donde partículas sólidas pueden estar en la interface de gotas o burbujas y por lo tanto ganar estabilidad en contra de coalescencia, fusión y Ostwald ripening, se conoce como estabilización Pickering y fue llamada así en honor al químico inglés Percival Spencer Umfreville Pickering [55, 111, 112] (Figura 26).

En el área de la química de polímeros, utilizar la idea de partículas sólidas como estabilizadores para crear perlas de polímeros por polimerización en emulsión se exploró hasta cierto grado durante los años de 1930 y 1950 [113]. No fue hasta cincuenta años después que hubo un resurgimiento en el concepto de utilizar partículas sólidas como estabilizadores en polimerización heterogénea al desarrollarse la polimerización en mini emulsión y la polimerización en emulsión Pickering [9, 25, 114, 115]. La idea de utilizar la estabilización Pickering como una forma de ensamblar partículas coloidales en estructuras súper-coloidales intrincadas, atrajo la atención de varios físicos estudiosos de materia suave, los cuales llamaron coloidosomas a las estructuras huecas semi-permeables que crearon a través de ensamblar partículas a gotas [116, 117]. No sólo la fabricación de estas estructuras súper-coloidales recibieron gran

atención, también el estudio de la física detrás de estos procesos, por ejemplo, el cómo las partículas sólidas se pueden adherir a una interface líquido-líquido, que tan fuerte es la energía de interacción o como es su comportamiento en la superficie de la gota [55].

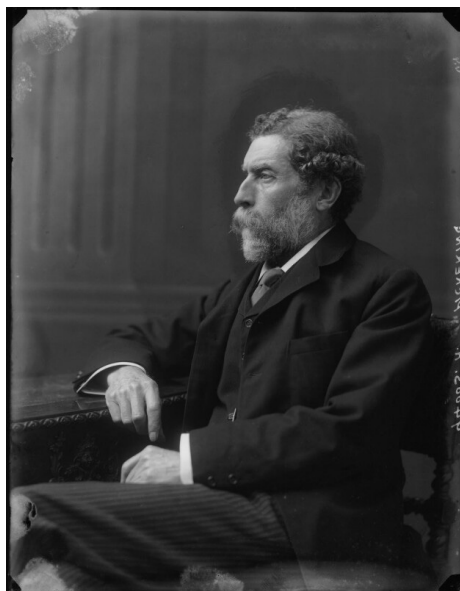


Fig. 26: Fotografía del químico británico Spencer Pickering, descubridor del fenómeno de estabilización por partículas sólidas.

La pregunta de por qué una partícula tiene preferencia por mantenerse en la interface de una gota dentro de una emulsión y no dispersarse en alguna de las dos fases ha sido estudiada desde 1923 por Hildebrand y sus colaboradores [118]. En sus trabajos, consideraban la idea de que para que las partículas sólidas se adhirieran en la superficie, éstas debían ser humectadas por ambos líquidos; en general, tienen preferencia por alguno de los dos, lo que significa que su tiempo de residencia será mucho mayor en esa fase de líquido. El ensamble de las partículas en la fase aceite-agua, ocasiona que la interface se curve en la dirección sobre la cual hay menor cantidad de líquido humedecido y así facilitando la emulsión en gotas; así el

tipo de emulsión aceite en agua o agua en aceite, se puede predecir a partir de esta humectación y por lo tanto como sería el ángulo de contacto de la interface con el sólido [7, 55].

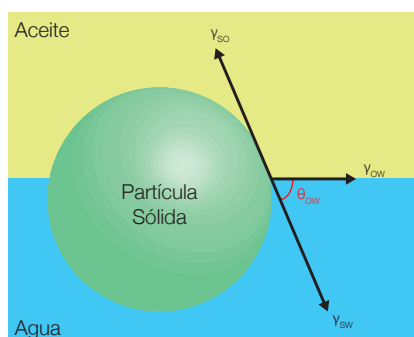


Fig. 27: Representación esquemática de una partícula sólida en una interface de líquidos.

Para describir el comportamiento de una sola partícula en la interface líquido-líquido, se utiliza la siguiente expresión de energía de adhesión en función del ángulo de contacto (Figura 27):

$$\Delta E = \pi R^2 \gamma_{12} (1 \pm \cos \theta_{12})^2 \quad (16)$$

Se debe de tener mucho cuidado al momento de definir el ángulo de contacto, ya que su signo puede ser positivo o negativo dentro de los paréntesis, para calcular la energía de escape necesaria para remover la partícula de la interface y ponerla ya sea en la fase 1 o en la fase 2. Esto puede llevar a ciertas confusiones; por lo que una buena aproximación para resolver este problema es calcular la energía de forma completa de acuerdo al procedimiento reportado en 1980 por Pieranski [19], quien estudió la adhesión de esferas de poli(estireno) en una interface aire-agua.

Para explicar el modelo de Pieranski (Figura 28), hay que tomar en cuenta una partícula esférica completamente lisa que se encuentra dispersa en una fase de líquido (fase 1). En segun-

da instancia, se ignoran todos los efectos dinámicos (cinéticos) y campos de fuerza externos, como el gravitacional, eléctrico, óptico y magnético; además no se considera la rugosidad de la partícula, así como interacciones iónicas, efectos dieléctricos y por lo tanto interacciones de van der Waals. [119] La pregunta ahora es, qué sucede con la energía libre al momento de mover la partícula que se encuentra dispersa en la fase 1, al pasarla a la fase 2 y así a través de la interface.

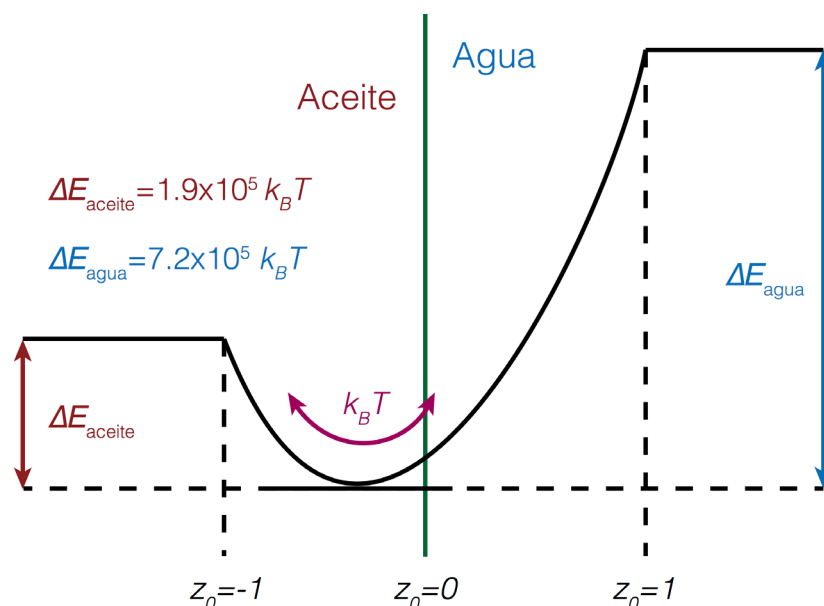


Fig. 28: Representación esquemática de la energía cuadrática de pozo de una partícula esférica de poli(estireno) (radio de 100nm) en una interfase de agua-hexano.

Para responder la pregunta, se debe tomar en consideración la energía interfacial al momento de someter la partícula a diversas alturas  $z$ ; las cual está definida por la energía entre la partícula y la fase 1 ( $E_{p1}$ ), la energía entre la partícula y la fase 2 ( $E_{p2}$ ) y la energía que existe entre ambas fases de líquido ( $E_{12}$ ). Para esto se requiere conocer la tensión interfacial entre la partícula y la fase 1 ( $\gamma_{p1}$ ), la partícula y la fase 2 ( $\gamma_{p2}$ ) y la tensión interfacial entre ambas fases

de líquido ( $\gamma_{12}$ ) y multiplicarlas por su respectivo valor de área de contacto:

$$z_0 = \frac{z}{R}; S_T = 4\pi R^2; A_T = \pi R^2 \quad (17)$$

$$E_{p1} = \sigma_{p1} S_T \frac{(1 + z_0)}{2} \quad (18)$$

$$E_{p2} = \sigma_{p2} S_T \frac{(1 + z_0)}{2} \quad (19)$$

$$E_{12} = -\sigma_{12} A_T (1 - z_0^2) \quad (20)$$

La suma de las tres energías y divididas por  $k_B T$ , lleva a la siguiente expresión cuadrática para la energía de pozo (Figura 28):

$$E_0 = \frac{E_{p1} + E_{p2} + E_{12}}{k_B T} = \left[ \frac{\pi R^2 \sigma_{12}}{k_B T} \right] \left( z_0 + \frac{2(\sigma_{p1} - \sigma_{p2})}{\sigma_{12}} z + \frac{2(\sigma_{p1} + \sigma_{p2})}{\sigma_{12}} - 1 \right) \quad (21)$$

La posición de equilibrio de la partícula se puede encontrar fácilmente de la expresión  $dE_0/dz_0$ , lo que lleva a la expresión:

$$z_0^{\min} = \frac{\sigma_{p2} - \sigma_{p1}}{\sigma_{12}} \quad (22)$$

Para valores de  $z_0^{\min}$  entre -1 y 1, la partícula se adhiere a la interface líquido-líquido; y la energía para removerla de cualquiera de las dos interfaces de líquido es:

$$\Delta E_1 = E_0(z_0 = 1) - E_0(z_0^{\min}) \quad (23)$$

$$\Delta E_2 = E_0(z_0 = -1) - E_0(z_0^{\min}) \quad (24)$$

Este modelo continuo da una muy buena aproximación para la magnitud de la energía de pozo en la cual, las partículas se encuentran atrapadas en la interface y da una idea de cuál es la energía que requiere la partícula para poder escapar de la interface hacia alguno de los dos líquidos. Esta es una cruda aproximación a lo que sucede en la realidad, debido a la gran cantidad de suposiciones sobre las cuales se basa el modelo (sin gravedad, sin carga, sin

efectos dinámicos, etc.) y también debido a que se asume que la partícula es completamente lisa [119].

Adicionalmente a las restricciones antes mencionadas, es de observar que en el esquema bidimensional de la Figura 27 se encuentra en dos puntos sobre los cuales tres fases se encuentran directamente en contacto. Esta interacción de tres fases en tres dimensiones es una línea de contacto en forma circular entre los dos líquidos y la partícula, la cual Gibbs había apuntado desde antes que de forma cualitativa se puede observar de forma unidimensional como un equivalente de la tensión superficial (esta última multiplicada por el área de contacto da el valor de la energía interfacial) y se refiere a ella como línea de tensión ( $\tau$ , que multiplicado por la circunferencia del círculo, da el valor de energía). Los trabajos de Aveyard y Clint, incluyeron el término de la línea de tensión al modelo de Pieranski al incluir la siguiente expresión [120]:

$$E^{\text{línea}} = \frac{2\pi R\tau}{k_B T} \sqrt{(1 - z_0^2)} \quad (25)$$

#### 2.4.2 Estabilizadores Pickering

Existen estabilizadores Pickering con diferentes propiedades físicas, que cambian sus propiedades como estabilizadores y algunos de ellos se mencionan a continuación. Todos son de gran interés científico debido a las siguientes razones [121]:

1. Modelos para sistemas estáticos.
2. Plantillas promisorias para la síntesis de materiales avanzados.
3. Materiales bastantes ubicuos en diversas industrias que van desde alimentos hasta petroquímica.
4. Las partículas estabilizantes afectan la energía superficial y las propiedades de humectación, en menor escala comparados con los tensoactivos convencionales.

#### 2.4.2.1 Estabilizadores Pickering de escala nano-métrica

La línea de tensión es de gran importancia para partículas pequeñas, ya que al escalar de forma lineal el radio de una partícula, la tensión superficial se escala de forma cuadrática; esto hace que determinar los valores cuantitativos para la línea de tensión se vuelva difícil experimentalmente. Una de las preguntas más importantes que surgen al disminuir el tamaño de las partículas a nivel nanoscópico es si todavía se puede asumir que la interface líquido-líquido es plana y que la humectación es aún continua. Para esto Bon y Cheung [122], realizaron simulaciones moleculares y demostraron que estas suposiciones no son válidas para partículas pequeñas y que las ondas de capilaridad en la interface líquido-líquido, así como humectación discreta en la partícula por moléculas individuales se deben de tomar en consideración. La naturaleza no plana de la interface líquido-líquido aumenta la interacción de distancia y por lo tanto disminuye el pozo de energía en comparación con el modelo de Pieranski, mientras que los efectos de tensión de línea con una humectación discreta combinados, llevan a pozos de energía más profundos, con una desviación de hasta el 50% en la energía de adhesión, demostrando que las nano-partículas se adhieren de una mucho mejor forma en las interfaces de lo que se puede predecir a través del modelo de Pieranski.

#### 2.4.2.2 Estabilizadores Pickering de superficie rugosa

Cuando se le añade rugosidad a una partícula esférica, se puede observar que el área de contacto entre la partícula y la interface de líquido aumenta de forma considerable, mientras que el área circular que toma la partícula en la interface líquido-líquido sigue siendo la misma. En sistemas donde se ignoran los efectos de línea de tensión, se puede observar que los niveles de energía para dispersar la partícula en la fase 1 y 2, tienen valores mucho mayores y el efecto neto es que la energía necesaria para la partícula escape de la interface, se reduce de forma considerable; esto significa que las partículas rugosas nos adhieren de forma adecuada

en la interface. Un estudio donde se puede observar este fenómeno de forma adecuada a nivel experimental, es el trabajo realizado por Ballard y Bon [123], para esporas de licopodio decoradas con nano-partículas de polímero como estabilizadores Pickering.

#### 2.4.2.3 Estabilizadores Pickering de morfología no esférica

Las partículas que tienen una morfología no esférica, tienen el potencial de adoptar varias orientaciones una vez que se unen a la interface líquido-líquido. Para poder entender y verificar las orientaciones observadas experimentalmente, es importante calcular la energía completa del sistema experimental. Adicionalmente a mínimos termodinámicos, pueden ocurrir estados cinéticos atrapados (orientaciones no esperadas) pueden ocurrir; un ejemplo, son las tres orientaciones adquiridas de partículas de hematita elipsoidal cuando se adhiere en una superficie agua-hexadecano [124].

#### 2.4.3 Formación de partículas en la Polimerización en Emulsión Pickering

Es conocido que, para la polimerización en emulsión sin tensoactivo, el proceso de formación de partículas ocurre a través de nucleación homogénea, acompañado de coagulación limitada. Este modelo se conoce generalmente como el modelo Hansen-Ugelstad-Fitch-Tsai (HUFT) de nucleación [125]. Como se explicó en la sección 2.3.3.1, las partículas primarias o precursoras de látex se forman en la fase acuosa por la propagación de radicales sulfato con el poco monómero disuelto en dicha fase hasta alcanzar un grado de polimerización crítico (usualmente denotado como  $j_{cr}$ , pero en este trabajo se referirá como  $z_{in}$  de acuerdo a la nomenclatura del artículo publicado por Maxwell y colaboradores [126]) en el cual los oligo-radicales se vuelven insolubles y precipitan formando partículas primarias o precursoras. El hinchamiento con monómero y el subsecuente crecimiento de estos núcleos primarios de polimerización llevan hacia la inestabilidad coloidal. En esencia, las partículas primarias en



---

crecimiento que son estabilizadas por sólo un grupo sulfato es insostenible como una entidad coloidal y esto ocasiona que las partículas primarias presenten coalescencia unas con otras hasta que la disminución de su relación área-volumen proporcionen estabilidad coloidal. Ésta proviene de las repulsiones electrostáticas que surgen como resultado de la carga superficial ocasionada por la presencia de grupos sulfatos terminales de la cadena de polímero.

Este proceso de coagulación limitada, eventualmente genera un número estable de partículas de látex maduras en crecimiento, que si es constante indican el término de la etapa de formación de partículas maduras y que se alcanza sólo si las partículas primarias coagulan con éstas últimas. Generalmente, para polimerización sin tensoactivo, este proceso de formación de partículas o nucleación, es relativamente rápido en comparación con el resto de la polimerización. La diferencia en las escalas de tiempo entre la nucleación y el subsecuente periodo de crecimiento de partícula, básicamente significa que se obtendrán distribuciones de tamaño de partícula de baja dispersión (no existe nucleación secundaria o coagulación durante la polimerización) [93, 125].

La pregunta es, cómo se afecta este proceso de nucleación al momento de añadir nano-partículas inorgánicas en la fase acuosa, es decir, al llevar a cabo una polimerización en emulsión Pickering. Es lógico suponer que los oligoradicales en agua que se encuentran en crecimiento pueden interactuar con la nano-partícula inorgánica cuando la humectación entre ambos es favorable. Durante la fisorción y posterior adhesión de la cadena de polímero en crecimiento con la nano-partícula, existe la formación de una partícula híbrida, evento crucial para llevar de forma adecuada la polimerización en emulsión Pickering [5]. Cuando la humectación de los oligoradicales en crecimiento de la fase acuosa, no es favorable y en caso extremo no se da adhesión en lo absoluto, una polimerización en emulsión sin uso de surfactante es la que se lleva a cabo, donde el producto es una mezcla de partículas desnudas de

polímero con nano-partículas en la fase acuosa (hay que tomar en cuenta que la presencia de estas partículas, a pesar de que no interactúan pueden tener un efecto potencial en la distribución de tamaño de partícula) [6]. No se ha podido realizar la síntesis de polímeros puros como estireno, n-butilacrilato y vinil pivalato [9, 10], utilizando nano-partículas de sílice como estabilizador Pickering ya que se obtienen simplemente mezclas binarias de ambos componentes. Esto se debe al carácter altamente hidrófilo de las nano-partículas para que los oligómeros de la fase acuosa se adhieran de forma irreversible. Este problema de humectación se puede resolver utilizando una pequeña cantidad de co-monómero hidrófilo, un ejemplo de ello puede ser el uso de poli(etilen glicol) monometiléter metacrilato (PEGMA) en la polimerización Pickering del estireno en presencia de nano-partículas de sílice [11] o su uso en la co-polimerización de estireno y n-butil acrilato en presencia de arcilla como estabilizante Pickering [127]. También se ha demostrado que el uso de ácido metacrílico favorece la síntesis del co-polímero estireno con 2-etilhexil metacrilato, cuando se utiliza arcilla como estabilizante Pickering [25].

También la presencia de estabilizadores Pickering con alta densidad de carga, por ejemplo, el sol comercial base agua de sílice LUDOX TM-40 [128] que cuenta con un alto potencial  $\xi$  negativo (aproximadamente -50mV); conlleva a la formación de partículas de látex desnudas, aun utilizando un monómero hidrófilo como el metil metacrilato, presumiblemente por efectos combinados de repulsión de carga y la hidratación de la partícula de sílice en su superficie [10].

Regresando al esquema donde el oligómero en la fase acuosa se adhiere de forma adecuada a la nano-partícula; la nueva partícula primaria híbrida formada crece y toma parte de un proceso similar al de la nucleación por coagulación, como sucede en el caso de la polimerización en emulsión sin tensoactivo [5]. En esencia, juegan un papel adicional en el proceso de formación de partículas, que ahora se componen de la interacción entre estabilizantes Pickering, partículas primarias híbridas, partículas de látex primarias desnudas y cadenas poliméricas

(en crecimiento) en la fase acuosa. Esto indica que la cantidad de estabilizante Pickering utilizado puede tener un efecto en el número total de partículas y, por lo tanto, en la distribución de tamaño final de las mismas. La ausencia o baja cantidad de estabilizante Pickering en cualquier etapa de la polimerización, puede llevar a coagulación limitada o completa (Figura 29) [9, 10, 25].

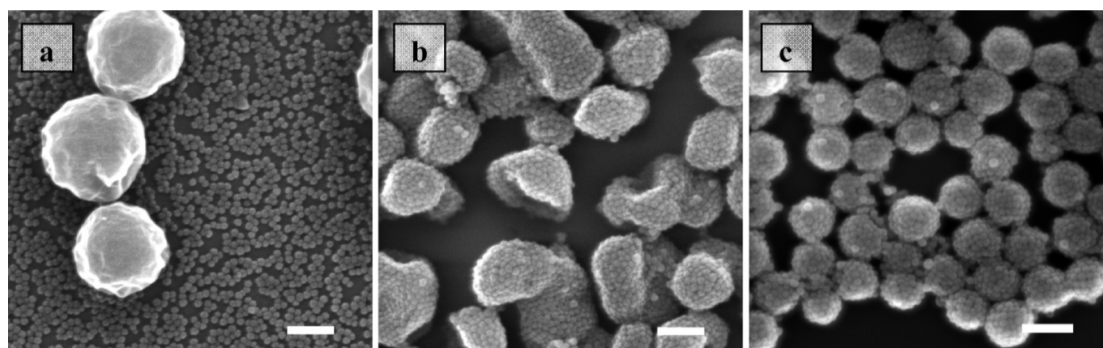


Fig. 29: Imágenes tomadas de FEG-SEM de látex preparados por polimerización en emulsión Pickering en presencia de LUDOX TM-40 para a) poli(vinilpivalato), b) y c) poli(vinil acetato) [9].

De forma obvia, la cantidad de partículas de látex se conduce a través de la frecuencia de generación de radicales, es decir, la frecuencia en la producción de oligómeros en la fase acuosa que llegan a un tamaño crítico de cadena donde se convierten activos superficialmente y/o se adhieren al estabilizador Pickering o llegan a su tamaño de cadena crítico al cual colapsan entre ellos para formar una partícula primaria [5]. Esto significa que el efecto de incrementar la densidad en número de estabilizadores Pickering en la distribución final de tamaño de partícula de las partículas de látex, desvanece [6]. Este efecto se ha observado en la co-polimerización en emulsión Pickering de estireno y n-butil acrilato [25].

#### 2.4.4 Crecimiento de partículas en la Polimerización en emulsión Pickering

La segunda etapa en la polimerización en emulsión Pickering es el crecimiento de las partic-

ulas; un aumento en el volumen del polímero (y monómero), aumenta el área interfacial de las partículas en crecimiento, lo que para un determinado número de nano-partículas presentes en la superficie, significa que la cobertura en la superficie disminuye, exponiendo áreas desnudas de la interface que son generalmente hidrófobas [5]. El aumento de una alta fracción desnuda de la interface no es bueno, ya que induce inestabilidad coloidal y provoca eventos de coagulación, lo que ocasiona que los estabilizadores Pickering en la fase acuosa jueguen un papel muy importante [6]. Cuando las partículas de látex se encuentran en crecimiento, pueden experimentar coagulación heterogénea con una nano-partícula inorgánica. Al momento de la colisión, ésta puede adherirse a la interface actuando como un estabilizante Pickering y de forma adicional, dar carga que actué como barrera electrostática entre las partículas de látex, proporcionando estabilidad coloidal al sistema [5, 6].

Respecto a esto, existe un trabajo de Bon y colaboradores [9] donde pudieron realizar un monitoreo cuantitativo de la cantidad de nano-partículas de sílice en la fase acuosa de una polimerización en emulsión Pickering, utilizando centrifugación de disco. Para el trabajo mencionado, se desarrolló un modelo para poder calcular la cantidad remanente de nano-partículas de sílice en la fase acuosa a través del tamaño promedio de partículas de látex acorazado como función de la conversión de monómero, tomando en cuenta los patrones de empaquetamiento de las nano-partículas de sílice en la superficie. Hay una excelente concordancia con los datos experimentales de la cantidad de estabilizador Pickering y el modelo propuesto. Como se indicó con anterioridad, la concentración de estabilizador Pickering en la fase acuosa es de gran importancia, ya que una baja cantidad puede inducir (de forma parcial) coagulación cuando las partículas de látex siguen en crecimiento. Cuando existe evento de coagulación, aunque sea limitada, las partículas acorazadas pueden formar aglomerados no esféricos (Figura 29.b).

## 2.5 Ensayos de caracterización

Las pruebas de caracterización en materiales nos permiten identificar sus diferentes propiedades, algunas de ellas nos permiten identificar su estructura interna mientras que algunas otras nos ofrecen información sobre las propiedades físicas y químicas ya sea de forma cuantitativa o cualitativa.

En el presente trabajo se utilizan técnicas de caracterización estructural, caracterización morfológica, fuerzas de cohesión, propiedades térmicas del material y caracterización de tamaño de partícula. A continuación, se explican algunos conceptos relacionados con las caracterizaciones.

### 2.5.1 Tensión superficial e interfacial

La tensión superficial es un parámetro de suma importancia ya que depende directamente de las fuerzas de cohesión del material. Las moléculas en la superficie no cuentan con la misma cantidad de átomos vecinos en todas sus direcciones, por lo tanto, se encuentran mayormente adheridas con aquellas asociadas directamente en la superficie [129, 130]. Esto forma una especie de película en la superficie, lo que hace que a un objeto le cueste mayor trabajo moverse a través de la superficie en comparación con el resto del líquido. Esta misma situación se puede aplicar en la interface de dos líquidos que no son miscibles, para este caso en específico se utiliza el término de tensión interfacial [130]. Es una medida de gran importancia práctica; ya que por ejemplo la absorción de sustancias está determinada por dicho parámetro y puede afectar su bio-compatibilidad o influenciar el comportamiento de dispersiones coloidales, adhesión y fricción [129].

Ya que la tensión superficial se puede explicar a través de la ecuación de Young (Figura 30), ésta afecta directamente fenómenos relacionados al ángulo de contacto como efecto tensoactivo, humectante, de repelencia al agua y de flotación [129]. Al momento de realizar

micro- o nano-estructuras, se convierte en un conocimiento indispensable ya que debido a la relación área-volumen, los fenómenos superficiales son los que dominan el proceso de síntesis, algunos ejemplos abarcan la forma y estructura de algunas partículas [131] o el crecimiento orientado de algunos cristales [132].

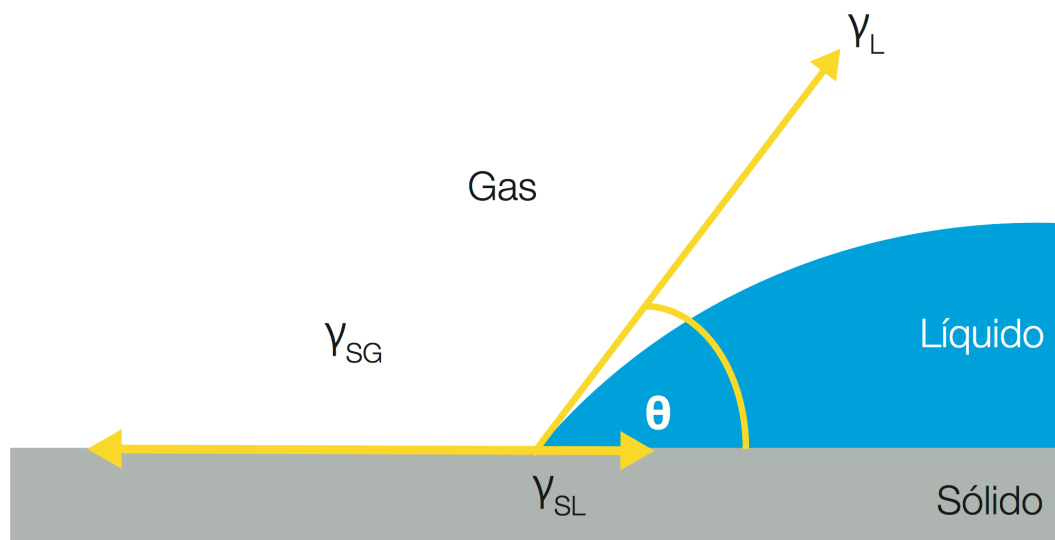


Fig. 30: Esquema de la ecuación de Young que dada por la expresión  $\gamma_L \cdot \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$ ; ésta relaciona términos de la tensión superficial del líquido  $\gamma_L$ , el ángulo de contacto entre la superficie del sólido y el líquido, y la relación de diferencia que existe entre la tensión superficial de sólido-gas  $\gamma_{SG}$  y la de la interface sólido-líquido

$$\gamma_{SL}.$$

La tensión superficial es directamente proporcional al trabajo reversible por unidad de área necesario para crear la superficie. Cabe aclarar que, para líquidos, esta definición es suficiente ya que si en un líquido es distorsionado (olvidando posibles efectos de curvatura en la superficie), no existe una barrera que evite que las moléculas puedan entrar o salir de la superficie. En este nuevo estado de equilibrio cada una de las moléculas cubre exactamente la misma área que cuando el sistema se encontraba en estado no distorsionado, siendo que el número de

moléculas en la superficie lo que ha cambiado, pero no el área por molécula siendo esta una deformación plástica [129].

Las deformaciones plásticas, pueden ser descritas a través del fenómeno de tensión superficial y el cual también es llamado trabajo superficial. Es por esto, que la tensión superficial se puede definir a como el trabajo reversible necesario, a tensión elástica, temperatura, campo eléctrico y potencial químico constante, para formar una unidad de área nueva en una superficie [129]. Es una unidad escalar y generalmente se mide en experimentos de adhesión o adsorción, siendo sus unidades más comunes [ $\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ ] o [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ] [130].

La medición del valor de la tensión superficial o interfacial, se puede llevar a cabo mediante un tensiómetro. Se basa en la medición de fuerza que existe entre las interacciones de una sonda que se encuentra colgando en una balanza y entra en contacto con una interface líquido-gas o líquido-líquido a medir. La fuerza experimentada por la balanza mientras la sonda interactúa con la superficie del líquido, se utiliza en el cálculo de la tensión superficial [130].

La fuerza resultante, depende de los siguientes factores, el tamaño y tipo de la sonda, el ángulo de contacto formado entre la sonda y el líquido a medir y finalmente la tensión superficial del líquido. En lo que se refiere al tamaño y forma de la sonda, esta se puede controlar con relativa facilidad; generalmente éstas son hechas de platino ya que es químicamente inerte, fácil de limpiar y debido a su alta energía superficial asegura que el ángulo de contacto formado con el líquido a estudiar sea de cero [130].

Usualmente existen dos tipos de sonda que se utilizan, el anillo de Du Noüy y la placa de Wilhelmy; aunque si el volumen de la muestra es pequeño, se puede utilizar un rodillo como sonda u otras variaciones en su debido caso [130].

Método del anillo de Du Noüy: Este método se basa en la interacción de un anillo de platino con la superficie de un líquido o interface en el caso de dos líquidos [133]. El anillo se

sumerge por debajo de la interface moviéndolo hacia el contenedor con el líquido, después de la inmersión, el anillo se retira de forma gradual y levanta el menisco del líquido poco a poco hasta que eventualmente se rompe del anillo; antes de este último evento, el volumen (y por lo tanto la fuerza externada) del menisco pasa por un valor máximo y disminuye hasta antes de la ruptura (Figura 31) [130].

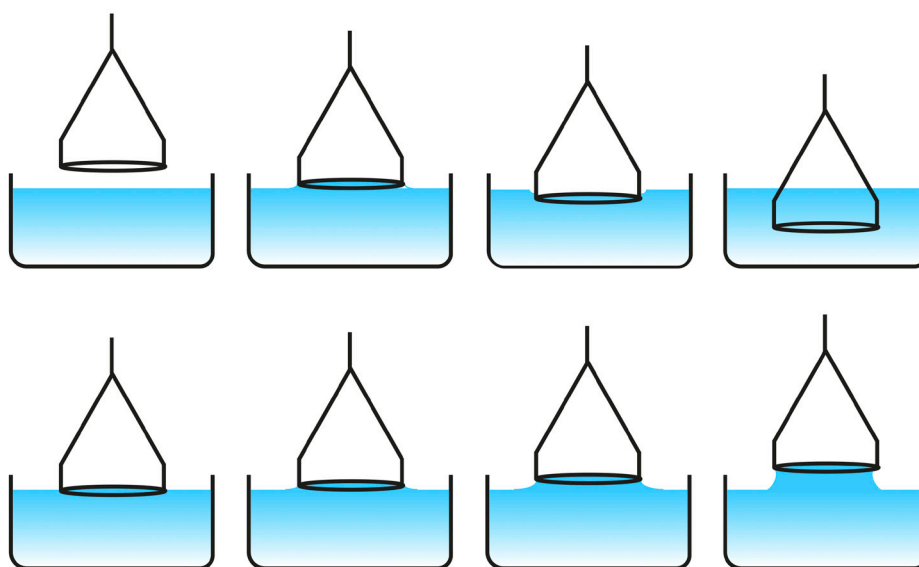


Fig. 31: Diagrama esquemático de la medición de la tensión superficial por el método del anillo de Du Noüy.

El cálculo de la tensión superficial (o interfacial en su caso) por esta técnica, se basa en la medición del valor de fuerza máxima, por lo que la profundidad del anillo al sumergirse y la altura sobre la cual el anillo se levanta, son irrelevantes [130]. Los cálculos del método original se basan en un anillo de diámetro infinito y no toman en cuenta el exceso de líquido que se jala debido a la proximidad de un lado del anillo con el otro, por lo que hoy en día se utilizan factores de corrección los cuales pueden ser calculados de forma manual o a través de software conociendo la densidad del líquido (o líquidos) a ser medido [134].



Debido al movimiento que se presenta en el anillo durante el proceso de medición, este método se considera cuasi-estático por lo que podría no dar el valor de la tensión superficial (o interfacial) en condiciones de equilibrio para algunas muestras; por lo que se prefiere para estas muestras utilizar el método de la placa de Wilhelmy [134].

Método de la placa de Wilhelmy: Este método se basa en la interacción de una placa de platino suspendida que entra en contacto con la superficie de un líquido o interface en el caso de dos líquidos [130]. Los cálculos de esta técnica para conocer el valor de tensión superficial (o interfacial), se basan en la geometría de la placa completamente humectada que se encuentra en contacto con el líquido, por lo que la posición relativa de la placa en contacto con el líquido es importante (Figura 32). Conforme la superficie entra en contacto con la placa, el instrumento de medición detecta el cambio en la fuerza que experimenta la placa y a una determinada altura se toma el “valor cero de inmersión”, posteriormente la placa se humedece hasta una profundidad determinada y al momento de regresar por la altura del valor antes calculado, la fuerza ( $F$ ) se registra y se utiliza para el cálculo de la tensión superficial (o interfacial), de acuerdo a la siguiente ecuación [130, 135]:

$$F = \gamma_L \cdot P \cdot \cos \theta \quad (26)$$

donde  $\gamma_L$  es la tensión superficial (o interfacial) del líquido (o líquidos),  $P$  es el perímetro de la placa y el término  $\cos \theta = 1$ , ya que el ángulo de contacto es considerado como cero.

Existen aplicaciones en donde se prefiere una técnica en lugar de la otra; por ejemplo, el método de la placa de Wilhelmy se prefiere sobre el anillo de Du Noüy cuando se tiene un líquido con una elevada tensión superficial, o cuando la muestra es reducida se prefiere ocupar el método del rodillo o el método de la gota colgante [130].

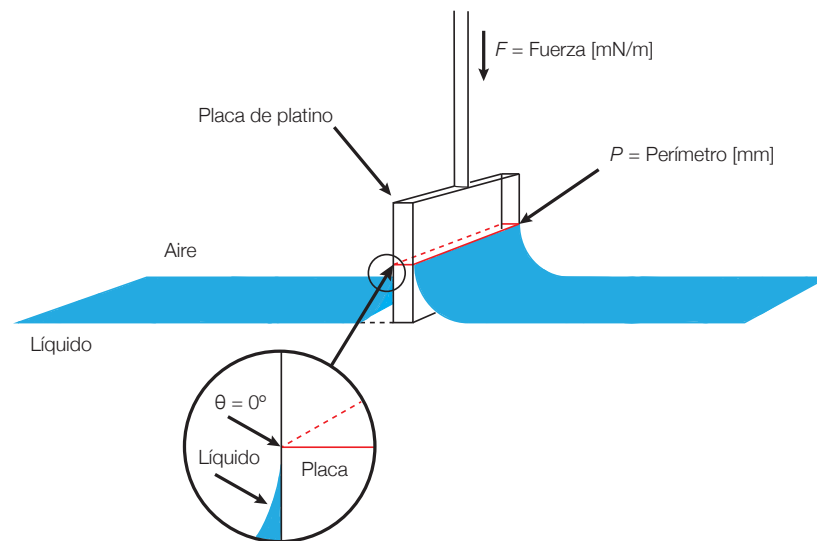


Fig. 32: Diagrama esquemático de la medición de tensión por la placa de Wilhelmy.

### 2.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica se define como un campo especializado de la ciencia que emplea el microscopio electrónico como su herramienta de estudio [136]. Un microscopio electrónico es aquel que hace uso de electrones en lugar de fotones para que exista la formación de una imagen del objeto que se desea observar; además el poder de resolución es mucho mayor con respecto al de los microscopios ópticos, debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho más pequeña en comparación que la de la luz visible por lo que generalmente son utilizados para observar muestras que no pueden ser observadas por el microscopio óptico [136, 137]. Las imágenes que se forman siempre se obtienen en escala de grises, pero pueden ser coloreadas artificialmente para acentuar algunos detalles. En lugar de utilizar lentes de vidrio, este tipo de microscopios utiliza lentes electromagnéticas para enfocar un haz de electrones sobre la muestra [137].

Se conocen principalmente dos tipos de microscopios electrónicos, ambos se inventaron y desarrollaron prácticamente al mismo tiempo, pero tienen usos completamente diferentes;

uno es el microscopio electrónico de transmisión y el otro el microscopio electrónico de barrido [136, 137].

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas del inglés *Scanning Electron Microscopy*), desarrollado por el físico alemán Manfred von Ardenne en 1933 cuando demostró que se podían recoger los electrones secundarios emitidos por la superficie de una muestra bombardeada por un haz de electrones; pero no fue hasta el año de 1965 que se comercializó dicho instrumento por medio de la empresa Stereoscan [138].

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite generar imágenes de una superficie, con una alta resolución y además con una apariencia en tres dimensiones, además permite realizar microanálisis para determinar la presencia cualitativa o cuantitativa de elementos dentro de la muestra [136, 137, 139].

Un microscopio electrónico de barrido está formado por los siguientes componentes básicos [139-141]:

- Óptica electrónica: Se constituye por un cañón de electrones que produce un haz de energía entre 5 y 30kV con un diámetro efectivo entre 0.1 $\mu$ m y 10 $\mu$ m y las lentes electromagnéticas. El cañón genera y acelera los electrones (formado por un cátodo de filamento de tungsteno, un electrodo regulador y un ánodo) y posteriormente las lentes electromagnéticas, también llamadas lentes condensadoras, reducen el diámetro del haz de manera que en la superficie de la muestra se presenta un diámetro apropiado para el aumento de la imagen.
- Cámara del espécimen: Ésta permite colocar las muestras a analizar; la platina permite realizar movimientos perpendiculares al haz y adicionalmente puede girar inclinándose en diferentes direcciones.
- Circuitos de alimentación de la óptica electrónica, de generación de alto voltaje y pro-

ducción de barrido: El generador de barrido permite la sincronía entre el barrido de la superficie de la muestra y del monitor de observación.

- Detectores de electrones: Los detectores más comunes son los de electrones secundarios, electrones retrodispersado, los transmitidos por la cara opuesta a la superficie irradiada, los de rayos X emitidos y los de catoluminiscencia.
- Dispositivos para observación y registro de las imágenes: Se refiere al monitor donde se visualiza la imagen ampliada.

La calidad de un microscopio electrónico de barrido depende de la profundidad de foco, del ruido de la imagen y de la resolución. La profundidad del foco corresponde a la distancia a lo largo del eje óptico en el cual la muestra puede ser movida sin sufrir deformación en cuanto a la nitidez de la imagen mientras que la resolución corresponde a la distancia máxima en que dos objetos separados en la realidad pueden ser vistos separados en el microscopio [140].

En la microscopía electrónica de barrido, un cañón de electrones produce haz con energía que va desde los cientos de eV hasta decenas de keV (50keV), que incide sobre la superficie de la muestra de tal forma que se pueda realizar un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas (Figura 33) [140, 141].

Dicho haz (haz primario) al incidir elimina electrones en la superficie externa de la muestra, los cuales son emitidos de forma secundaria y son producidos debido a colisiones inelásticas entre el haz primario y la muestra; son electrones de baja energía (decenas de eV). Adicionalmente se produce otro tipo de interacciones como pueden ser los electrones retrodispersados que son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que se forma entre el haz con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra [136, 137, 139].

La señal emitida por los electrones y la radiación emitida al impacto, son colectados en el detector correspondiente para producir una imagen ampliada de la muestra ya sea sobre una pantalla o sobre una placa fotográfica; a dicha imagen se le denomina micrografía electrónica de barrido [137, 140, 141].

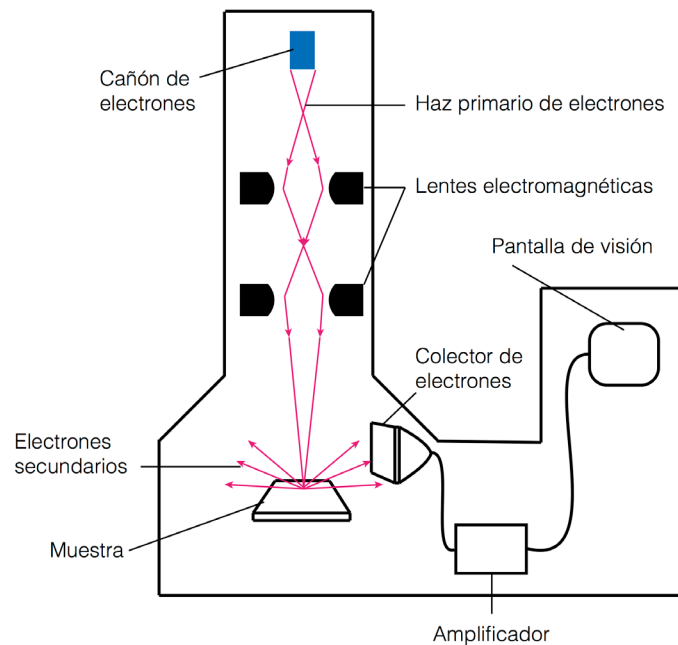


Fig. 33: Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.

La preparación de las muestras para ser usadas en SEM, es relativamente fácil ya que la mayoría de los equipos sólo requieren que las muestras sean conductoras y son pegadas con cinta conductora (generalmente pintura hecha a base de plata o carbón) a un pequeño porta-muestras de aluminio. Para el caso de materiales no conductores, las muestras pueden ser observadas a muy bajo voltaje de aceleración, de tal manera que la emisión de electrones pueda ser balanceada por el número de electrones del haz; es recomendable que, para estos casos, se recubra la muestra con alguna película delgada de un elemento conductor (ya sea

oro, aluminio o carbón) [140].

### 2.5.3 Dispersión de Luz Dinámica

La descripción del tamaño de partícula en general, se trata de describir mediante una sola cantidad, como diámetro, volumen o área superficial. La distribución del tamaño de partícula es una gráfica de distribución acumulada que representa la fracción de partículas más grandes o más pequeñas, más que un tamaño característico [142].

La dispersión de luz dinámica (DLS, por sus siglas del inglés *Dynamic Light Scattering*), también conocida como espectroscopía de correlación de fotones y dispersión de luz casi elástica, es una técnica muy eficaz para sondear la dinámica de soluciones y medir tamaño de partícula, con diámetros que van desde algunos nanómetros hasta casi 5  $\mu\text{m}$  [142].

La técnica requiere de mediciones del ensanchamiento Doppler de la luz dispersada Rayleigh como resultado del movimiento browniano (difusión de traslación) de las partículas. Este movimiento térmico causa fluctuaciones de tiempo en la intensidad de la dispersión y un ensanchamiento en la línea de Rayleigh, la cual tiene la forma de una línea lorentziana. La técnica, emplea técnicas de mezclado óptico y análisis de correlación para obtener coeficientes de difusión, los cuales suelen ser dominantes en soluciones macromoleculares con fluctuaciones de concentración [142, 143].

En un experimento típico de DLS, la muestra se encuentra bien dispersa en un medio de suspensión y se ilumina mediante el haz de un láser que se encuentra a una longitud de onda determinada. La luz dispersada se mide a un ángulo  $\theta$ , normalmente es de  $90^\circ$  respecto al haz incidente; la luz dispersada que choca contra la superficie del foto-detector actúa como mezclador no lineal, siendo el tubo fotomultiplicador (TFM) el más común; su salida se puede procesar mediante técnicas de conteo de fotones o como una corriente análoga. La información del tamaño de partícula se obtiene después de un análisis de correlación de la señal

procesada [142].

El caso de utilizar un TFM como mezclador se debe a que su salida es proporcional al cuadrado del campo eléctrico que cae sobre la superficie fotosensible [142, 143]; supongamos que la radiación dispersada contiene ondas de tipo seno con dos diferentes frecuencias, por lo que el vector de campo eléctrico  $E$  se puede escribir como:

$$E = E_1 \sin(\omega_1 t) + E_2 \sin(\omega_2 t) \quad (27)$$

donde  $E_1$  y  $E_2$  son las amplitudes de las dos ondas. La señal de salida del TFM  $S(\omega)$  es proporcional al cuadrado del campo eléctrico por lo que se puede escribir como:

$$S(\omega) = A \{ E_1^2 \sin^2(\omega_1 t) + E_2^2 \sin^2(\omega_2 t) + E_1^2 E_2^2 [\cos(\omega_2 - \omega_1)t - \cos(\omega_2 + \omega_1)t] \} \quad (28)$$

donde  $A$  es una constante de proporcionalidad. El TFM no puede responder de modo directo a las frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$  o al término de suma porque son mayores que  $10^{14}$  Hz para la radiación visible. En cambio, sí puede responder al término de diferencia de frecuencias  $(\omega_2 - \omega_1)$  que puede ser tan pequeño como unos cuantos Hz. La dependencia respecto al tiempo de las fluctuaciones de intensidad se usa entonces para obtener la información del tamaño de partícula. La mezcla óptica se lleva a cabo haciendo incidir la luz dispersada en una pequeña porción del haz fuente (detección heterodina) o sobre sí misma (auto-pulsación) [142].

La señal de salida del TFM es proporcional a la intensidad de la radiación dispersada. Debido a que las partículas dispersadas se encuentran en continuo movimiento, la intensidad dispersada observada  $I(t)$  fluctúa con el tiempo; siendo las partículas más pequeñas las que ocasionan que la intensidad fluctúe con más rapidez que las partículas grandes [142].

El siguiente paso es determinar la función de auto-correlación de la señal, la cual es la señal multiplicada por sí misma en una versión anterior en el tiempo y su producto se promedia en

el tiempo; dicho promedio en el tiempo se obtiene en varios tiempos de retraso y se grafican contra el tiempo de retraso, siendo la función de auto-correlación, la transformada de Fourier del espectro de potencia [143]. Debido a que la radiación dispersada tiene la forma de una línea lorentziana, su transformada debe de ser una función exponencial decadente. De acuerdo con la teoría de DLS, la constante de tiempo de la exponencial  $\tau$  está relacionada directamente con el coeficiente de difusión translacional de las partículas esféricas, isotrópicas en movimiento browniano [142]:

$$\tau = D_T q^2 \quad (29)$$

donde  $q$  se llama módulo del vector de dispersión y se determina bajo la siguiente ecuación:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (30)$$

donde  $n$  es el índice de refracción del líquido en suspensión,  $\theta$  es el ángulo de dispersión y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación láser [142].

El tamaño de partícula se obtiene a partir del coeficiente de difusión translacional  $D_T$  y de la información de la forma de la partícula. Para una partícula esférica, se usa la relación de Stokes-Einstein para calcular el diámetro hidrodinámico  $d_h$  [142, 144]:

$$d_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_T} \quad (31)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta y  $\eta$  es la viscosidad del medio. La ecuación se cumple para partículas esféricas que no interactúan; en caso de no ser esféricas las partículas, el diámetro hidrodinámico es el de una esfera hipotética que tendrá el mismo coeficiente de difusión translacional que la partícula no esférica [142, 144].

La técnica de DLS se puede utilizar para determinar distribuciones de tamaño de partícula-



la, aunque esto requiere una preparación sumamente cuidadosa de la muestra y tiempos de medición largos; además, los datos que se obtienen no pueden proveer una distribución de tamaño de partícula exacta ya que existen diversas distribuciones que corresponden a patrones de correlación similares [142, 145].

Un equipo de DLS consta de una fuente láser, una celda de muestra, un fotodetector y una computadora con auto-correlacionador (Figura 34). Se usa un láser monocromático como fuente, siendo de He-Ne (632.8 nm) y de Ar<sup>+</sup> (488 y 514.5 nm), los más comunes. El haz del láser se enfoca en la mitad de la celda de muestra que contiene las partículas de interés suspendidas en un líquido [142, 145].

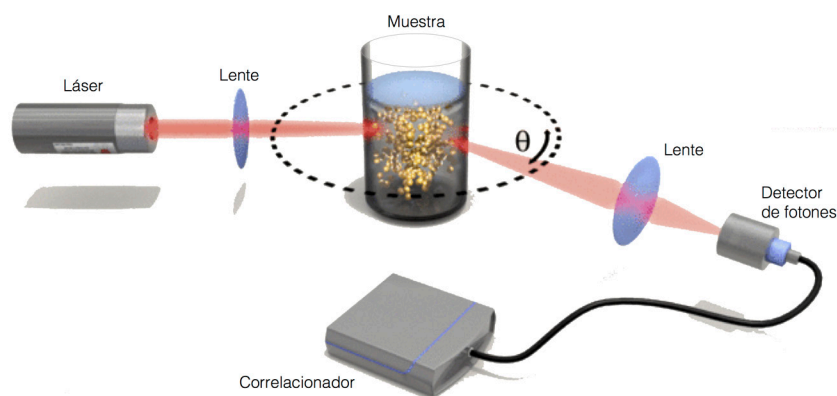


Fig. 34: Diagrama esquemático de un dispersor de luz dinámica convencional

Comúnmente, se utiliza una celda de tipo cubeta que se encuentra rodeada por un líquido que se mantiene a una temperatura constante. El índice de refracción de este líquido se compara con el del medio en suspensión; la muestra debe estar completamente dispersa en el medio de suspensión, esto se puede lograr con agitación suave o incluso con agitación ultrasónica. Los solventes deben de filtrarse con cuidado para evitar partículas de polvo y otros contaminantes que pueden causar dispersión. Se debe conocer el índice de refracción del

solvente, así como su viscosidad para que la relación de Stokes-Einstein pueda utilizarse [142].

La concentración de la muestra a utilizarse, dependerá del tamaño de partícula, la potencia del láser y el índice de refracción de la partícula. El límite superior de concentración es determinado por múltiples fenómenos de dispersión, en lo que la luz que dispersa una partícula es dispersada de nuevo por otra. Las concentraciones máximas dependen del tamaño, pero en el caso de una dispersión fuerte, una concentración máxima de 0.01% es característica para partículas de 100 nm. El límite inferior de concentración se determina por el número de partículas en el volumen de dispersión. De ordinario, se necesitan por lo menos mil partículas; se requiere de cierto ensayo y error para obtener la concentración apropiada [142].

La técnica de DLS ha sido utilizada para determinar el tamaño de partícula de polímeros y resinas, y para realizar un seguimiento del crecimiento de partículas durante procesos de emulsificación y polimerización. También se han estudiado micelas y micro-emulsiones por medio de DLS, las cuales tienen amplias aplicaciones en el campo de la investigación de biopolímeros y bio-coloides. También se ha utilizado para estudiar polipéptidos sintéticos, ácidos nucleicos, ribosomas, vesículas, virus y fibras musculares [142, 143].

#### 2.5.4 Espectroscopía Infrarrojo

La espectroscopía infrarroja corresponde al estudio de las interacciones de la radiación electromagnética en la región infrarroja con la materia, es una técnica sensible a la presencia de grupos funcionales que puedan existir dentro de la muestra. La espectroscopía infrarroja permite la identificación de sustancias desconocidas, así como la identificación por medio de comparación de los espectros obtenidos; aunque existen otras posibilidades cuantitativas de conocer la concentración dado que la intensidad de los picos se encuentra relacionada con esta variable [146].

Es una técnica que permite el análisis de sólidos, líquidos, gases, semisólidos, polímeros

y polvos, además es una técnica relativamente rápida. Desafortunadamente, no todo tipo de compuestos pueden ser vistos mediante este tipo de espectroscopia [146].

La región infrarroja del espectro electromagnético corresponde a las longitudes de onda entre 0.75 y 1000  $\mu\text{m}$ . Principalmente este tipo de análisis entrega los resultados en función del número de onda  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) siendo proporcional a la frecuencia de radiación  $\nu$  a través de la siguiente relación [147]:

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\mu\text{m})} \times 10^4 = \frac{\nu (\text{cm}^{-1})}{c (\text{cm/s})} \quad (32)$$

La región infrarroja de espectro está dividida en tres secciones: infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano. La región del infrarrojo medio ( $670$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ) se utiliza en la mayor parte del análisis cualitativo de compuestos orgánicos, así como la determinación estructural de espectros de absorción. En los últimos años con la llegada de los espectrómetros de transformada de Fourier aumentó el número de aplicaciones para este tipo radiación [147].

Los principios básicos detrás del espectro infrarrojo se mencionan a continuación: sea la intensidad de la luz incidente a la muestra  $I_0$  y la intensidad después de haber interactuado con la muestra  $I$ ; el objetivo primordial de la técnica es determinar la intensidad de la relación  $I/I_0$  como una función de la frecuencia de la luz  $\omega$ , entonces una gráfica de esta relación con respecto a la frecuencia es lo que se conoce como espectro infrarrojo. El espectro se puede graficar en tres diferentes formatos, como espectro de transmitancia, como espectro de reflectancia y como espectro de absorbancia. Si el usuario mide la fracción de la luz que es transmitida a través de la muestra, esta relación se puede definir como [148]:

$$T_\omega = \left( \frac{I_t}{I_0} \right)_\omega \quad (33)$$

donde  $T_\omega$  es la transmitancia de la muestra a una frecuencia  $\omega$ , e  $I_t$  es la intensidad de la luz

transmitida. De forma similar, si el usuario desea medir la luz reflejada de la superficie de la muestra, la relación es igualada a  $R_\omega$ , o la reflectancia del espectro, siendo  $I_t$  sustituida por la intensidad de la luz reflejada  $I_r$ . Finalmente, si lo que se desea medir es la absorbancia, se relaciona a través de la transmitancia utilizando la ecuación de Lambert-Beer [148]:

$$A_\omega = -\log(T_\omega) = \epsilon_\omega(bc) \quad (34)$$

donde  $c$  es la concentración de los enlaces responsables para la absorción de la radiación infrarroja,  $b$  es el grosor de la muestra y  $\epsilon_\omega$  es el coeficiente de extinción molecular dependiente de la frecuencia, el cual debe ser determinado experimentalmente para cada  $\omega$  midiendo la absorbancia de la muestra con valores conocida de  $bc$ . Como una aproximación de primer orden, la ley de Lambert-Beer, provee una fundamentación sencilla para la cuantificación por FTIR; es por esto que se pueden obtener resultados cualitativos del espectro de absorbancia. Antes de los espectrofotómetros FTIR, el espectro infrarrojo se publicaba en formato de transmitancia ya que el objetivo sólo era obtener información cualitativa, hoy día es más común observar los espectros de absorbancia ya que son una relación lineal con la concentración de la muestra [148].

El espectro infrarrojo obtenido (absorción, transmitancia o reflexión), se puede explicar si se supone que es resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales en otros, es decir, existe una relación entre la frecuencia de radiación absorbida que coincide a su vez con la frecuencia de la vibración molecular que es la que ocasiona el proceso de absorción [147].

Debido a que la radiación infrarroja no posee la suficiente energía para producir transiciones electrónicas como en el caso de la región ultravioleta o visible, su estudio se limita a compuestos moleculares para los que existan diferencias de energía entre sus estados vibracionales o

rotacionales, esto va relacionado con un cambio en el momento dipolar de la molécula y sólo bajo estas circunstancias el campo eléctrico alternante de radiación puede interaccionar con la molécula y modificar la amplitud de sus movimientos [147].

El momento dipolar está determinado por la magnitud de diferencia de carga y por la distancia de separación entre centros de carga. Si la frecuencia de radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar la absorción de la radiación, lo cual origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular. Con excepción de algunos compuestos ( $O_2$ ,  $N_2$  o  $Cl_2$ ), la mayor parte de especies moleculares absorben radiación infrarroja [146, 147].

La energía necesaria para provocar un cambio en los niveles rotacionales, es realmente pequeña y corresponde a radiaciones de  $\lambda > 100\mu\text{m}$  ( $\bar{\nu} \leq 100\text{cm}^{-1}$ ). Para el caso de niveles de energía vibracionales las diferencias de energía corresponden a la región del infrarrojo medio. Al encontrarse cuantizados los niveles de energía, estos generan espectros con líneas discretas bien definidas para los gases y un espectro continuo para líquidos y sólidos, debido a los choques e interacciones intramoleculares constantes [146, 147].

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, fluctúan de manera continua debido a los diversos tipos de vibraciones y rotaciones alrededor de los enlaces moleculares, por lo que para moléculas diatómicas o triatómicas el análisis resulta muy sencillo, pero para moléculas poliatómicas, resulta complicado debido al gran número de centros de vibraciones que presenten, más sus interacciones entre ellos [147, 149].

Se pueden clasificar dos tipos básicos de vibración: estiramiento y flexión (Figura 35). En las primeras, existe un cambio en la distancia interatómica sobre el eje de enlace entre dos átomos; mientras que las vibraciones de flexión se caracterizan por una modificación en el ángulo entre dos enlaces de cuatro maneras posibles: en forma de tijera, en forma de balancín, de

aleteo y de torsión. Además de las vibraciones antes mencionadas puede ocurrir una interacción o acoplamiento de las vibraciones si influyen enlaces con un mismo átomo central [147].

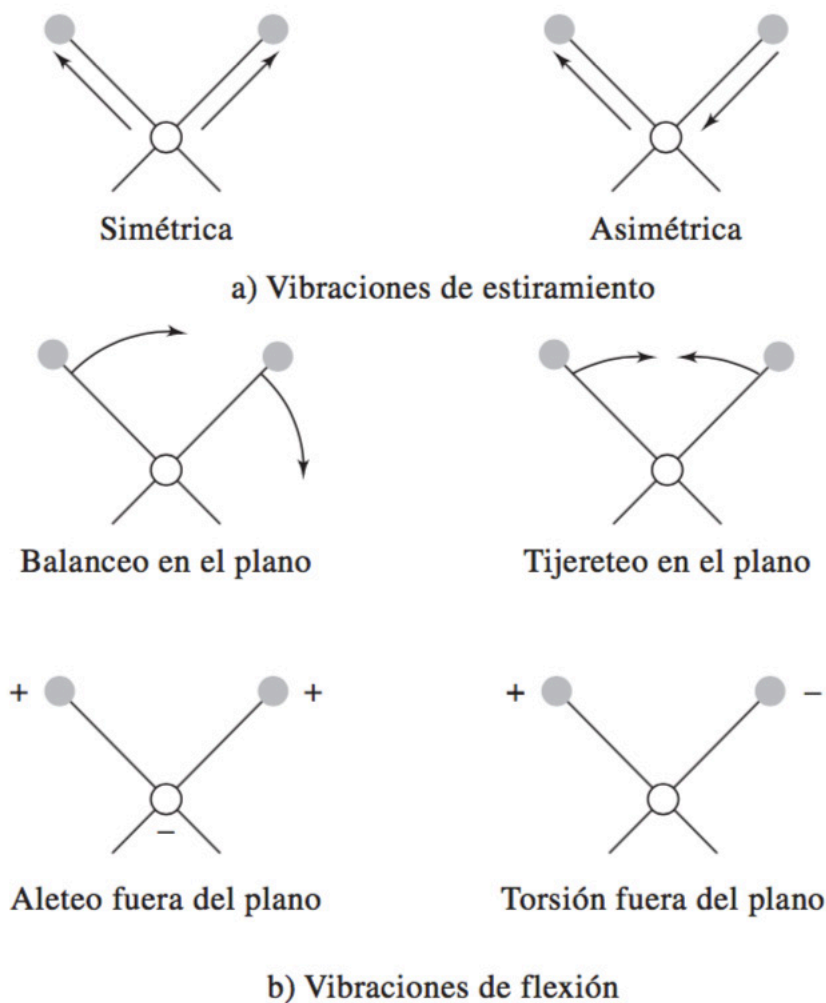


Fig. 35: Tipos de vibraciones moleculares; el símbolo + indica un movimiento que es desde el plano de la página hacia fuera y el símbolo - indica un movimiento que es desde el plano de la página hacia dentro.

Las vibraciones de estiramiento se pueden representar a través del modelo mecánico del movimiento armónico simple, bajo la representación de dos masas unidas mediante un resorte. Se considera en primera instancia, que se da la vibración de una de las masas unidas

al resorte que cuelga de un objeto inmóvil, si esta masa se desplaza una distancia  $y$  y desde la posición de equilibrio, aplica una fuerza  $F$  a lo largo del eje del resorte que es proporcional al desplazamiento; por lo que se puede aplicar la ley de Hooke [146-149]

$$F = -ky \quad (35)$$

donde  $k$  es la constante de proporcionalidad de fuerza de resorte, el signo negativo indica que la fuerza es de restauración, es decir, que se opone a la dirección del desplazamiento con tendencia a regresar la masa a su posición original.

Al momento de comprimir o extender al resorte, la energía potencial del sistema  $E$  aumenta en una cantidad proporcional al trabajo requerido para desplazar la masa, entonces la variación de energía potencial  $dE$  es igual a la fuerza multiplicada por la variación en la distancia  $dy$ :

$$dE = -Fdy \quad (36)$$

Al combinar las ecuaciones (35) y (36) e integrando se obtiene que:

$$dE = ky \Rightarrow \int_0^E dE = \int_0^x dx \Rightarrow E = \frac{1}{2}ky^2 \quad (37)$$

El movimiento de la masa en función del tiempo  $t$  se puede deducir al aplicar la segunda ley de Newton de la mecánica clásica que establece que:

$$F = ma \quad (38)$$

donde  $m$  es la masa y  $a$  su aceleración. Tomando en cuenta que la aceleración es la segunda derivada de la distancia respecto al tiempo y sustituyendo se obtiene que:

$$a = \frac{d^2y}{dt^2} \Rightarrow m \frac{d^2y}{dt^2} = -ky \quad (39)$$

La solución de esta ecuación diferencial, es una función periódica tal que su segunda derivada sea igual a la función original multiplicada por una constante, siendo una función de tipo coseno adecuada. Bajo esto, el desplazamiento de la masa en un tiempo  $t$  se puede escribir como:

$$y = A \cos(2\pi v_m t) \quad (40)$$

donde  $v_m$  es la frecuencia natural de oscilación y  $A$  es la amplitud máxima del movimiento.

La segunda derivada sería:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -4\pi^2 v_m^2 A \cos(2\pi v_m t) \quad (41)$$

Al sustituir las ecuaciones (40) y (41) en la ecuación (39):

$$A \cos(2\pi v_m t) = \frac{4\pi^2 v_m^2 m}{k} A \cos(2\pi v_m t) \Rightarrow k = 4\pi^2 v_m^2 m \quad (42)$$

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (43)$$

donde  $v_m$  es la frecuencia natural del oscilador. Como se puede observar, la frecuencia natural del oscilador no depende de la energía del sistema, por lo que los cambios de energía sólo hacen variar la amplitud  $A$  de la vibración. Para el sistema de dos masas  $m_1$  y  $m_2$  unidas por un resorte; solo es necesario cambiar el valor de la masa por el valor de la masa reducida  $\mu$ :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (44)$$

Por lo tanto, la frecuencia de vibración para este nuevo sistema sería:

$$v_m = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (45)$$

A través de esta aproximación, se puede decir que la frecuencia de vibración molecular se



calcula a partir de la masa de los dos átomos y la constante de proporcionalidad, corresponde a la fuerza del enlace químico.

Estas ecuaciones no describen de forma completa el comportamiento de las partículas de tamaño atómico, puesto que la naturaleza cuantizada de las energías vibracionales moleculares y otras energías (atómicas y moleculares) no están incluidas en las ecuaciones; pero nos permite deducir las ecuaciones de onda de la mecánica cuántica en donde las soluciones para la energía potencial tienen la siguiente forma:

$$E = \left( v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (46)$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $v$  es el número cuántico vibracional que sólo toma valores de enteros positivos. Al sustituir las ecuaciones se obtiene que:

$$E = \left( h + \frac{1}{2} \right) h v_m \quad (47)$$

donde  $v_m$  es la frecuencia de vibración del modelo clásico. Se producen transiciones entre los niveles de energía vibracional  $\Delta E$  por la energía absorción de la radiación que coinciden en valor y producen variaciones en el momento dipolar; dicha diferencia es idéntica para cualquier nivel adyacente y puesto  $v$  sólo puede tomar valores enteros:

$$\Delta E = h v_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (48)$$

si se desea expresar la radiación en términos del número de onda, se sustituye la equivalencia y se reordenan los términos tal que:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (49)$$

Mediante las mediciones en la región del infrarrojo y esta última ecuación, es posible deter-

---

minar las constantes de fuerza de los diferentes tipos de enlaces químicos, así mismo encontrar el número de onda de la banda de absorción fundamental.

Para definir el movimiento de una molécula hace falta considerar el movimiento de toda la molécula dentro del espacio, la rotación de la molécula alrededor de su centro de gravedad y movimiento de cada uno de sus átomos respecto a los demás, es decir las vibraciones individuales. Para definir dicho movimiento, se requiere de al menos tres grados de libertad, de la misma manera se requieren tres grados de libertad para definir la rotación de la molécula, entonces las vibraciones posibles para una molécula poliatómica se representan por una ecuación de  $3N - 6$ , donde  $N$  representa el número de átomos en la molécula, Cabe mencionar que de estas posibles vibraciones sólo muestran un pico de absorción aquellas que generen un cambio en el momento dipolar de la molécula [147].

Algunos factores que ocasionan una menor aparición de picos de absorción en el espectro, con respecto a los esperados teóricamente; son tales como la simetría de las moléculas que no producen cambios en el momento dipolar para algunas vibraciones en particular, las energías de dos o más vibraciones que son idénticas o casi idénticas, la intensidad de absorción baja que no es detectable por el equipo y la energía vibracional que se encuentra fuera del rango de trabajo del equipo [147].

Existe también el caso donde se presentan una mayor cantidad de picos de absorción en el espectro, con respecto a lo esperado teóricamente; esto es principalmente a la existencia de sobre-tonos que aparecen a frecuencias dos o tres veces mayores que la frecuencia fundamental, además se pueden encontrar bandas combinación cuando algún fotón genera simultáneamente dos modos vibracionales [147].

La energía de una vibración puede verse modificada por los átomos de las moléculas, es decir, los otros osciladores que pueden afectar el oscilador o acoplarse. Algunos factores

influyen en los acoplamientos son: la presencia de un átomo común en dos vibraciones, la interacción entre las vibraciones de flexión, la deformación del ángulo de enlace debido a un estiramiento o a la casi nula interacción entre grupos separados por dos o más enlaces [147].

En lo que concierne a la instrumentación para la medición de absorción en el espectro de longitud de onda en el infrarrojo, existen de tres diferentes tipos; espectrómetros dispersivos con monocromador de red, espectrómetros de transformada de Fourier con interferómetro y fotómetros no dispersivos equipados con filtro o gas absorbente [147]. Inicialmente en la década de los años cuarenta, se utilizaron los espectrómetros dispersivos, pero en los años setenta se desarrolló un espectrómetro que incorporaba el interferómetro de Michelson como el elemento de dispersión ganando una gran aceptación en el mercado; ya que todas las frecuencias emitidas siguen el mismo camino óptico, pero difieren el tiempo en el cual son emitidas. Debido a que la salida (intensidad-tiempo) del interferómetro se somete a una transformación de Fourier para convertirlo en el espectro infrarrojo que se conoce (intensidad-frecuencia), debido a esto, estos equipos se conocieron espectrómetros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR). Debido a que los equipos de FTIR cuentan con una mejor relación entre la señal y el ruido, así como mayores ordenes de magnitud, mejor resolución, mayor precisión en la longitud de onda, tiempos de adquisición menores y mediciones en el infrarrojo lejano; se han convertido en un estándar hasta hoy día [148, 150].

Como antes se ha mencionado, los FTIR se basan en el interferómetro de Michelson (Figura 36), un dispositivo que, a partir de un haz de radiación en dos rayos de potencial similar, después lo recombina tal que las variaciones de intensidad del haz re combinado puedan ser medidas en función de la diferencia de la longitud de la trayectoria [147, 150].

Una de las características necesarias para obtener espectros de buena calidad es el conocimiento de la posición exacta del espejo móvil en cualquier momento, así como que este

cuenta con una velocidad constante y pueden ser de un solo haz o de doble haz. Un procedimiento característico para la determinación de la transmitancia o la absorbancia consiste en obtener un interferograma de referencia mediante barridos de referencia y almacenar los datos en la memoria del instrumento [147, 150].

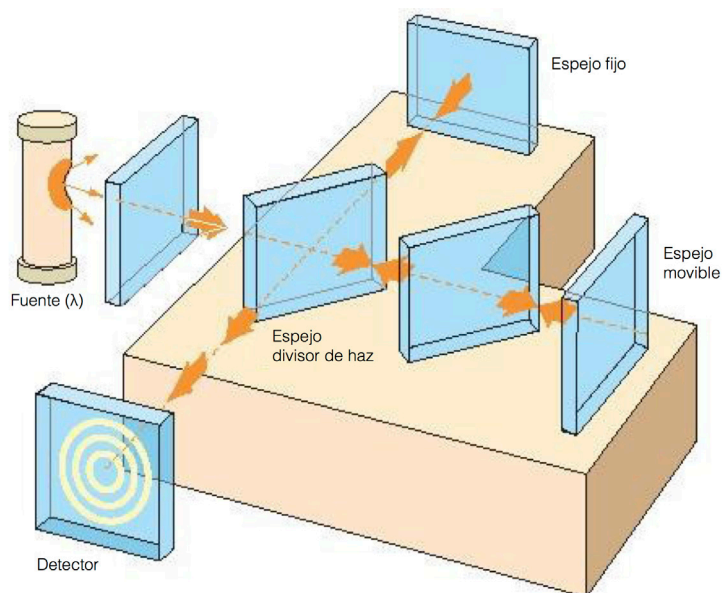


Fig. 36: Diagrama esquemático de un interferómetro de Michelson

Posteriormente, se coloca la muestra a analizar en la trayectoria de radiación repitiendo el proceso. De esta forma se observa la relación entre los datos de la referencia y de la muestra obteniendo la transmitancia u absorbancia [147, 150].

Dependiendo de la calidad, los instrumentos pueden mostrar espectros desde los  $10 \text{ cm}^{-1}$  hasta los  $50\,000 \text{ cm}^{-1}$  llegando a la región visible. La resolución de los equipos puede variar desde los  $8 \text{ cm}^{-1}$  hasta menos de  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  tardándose varios minutos para la obtención de espectros de más alta resolución [147, 150]. Un esquema de un espectrómetro FTIR se puede observar en la Figura 37.

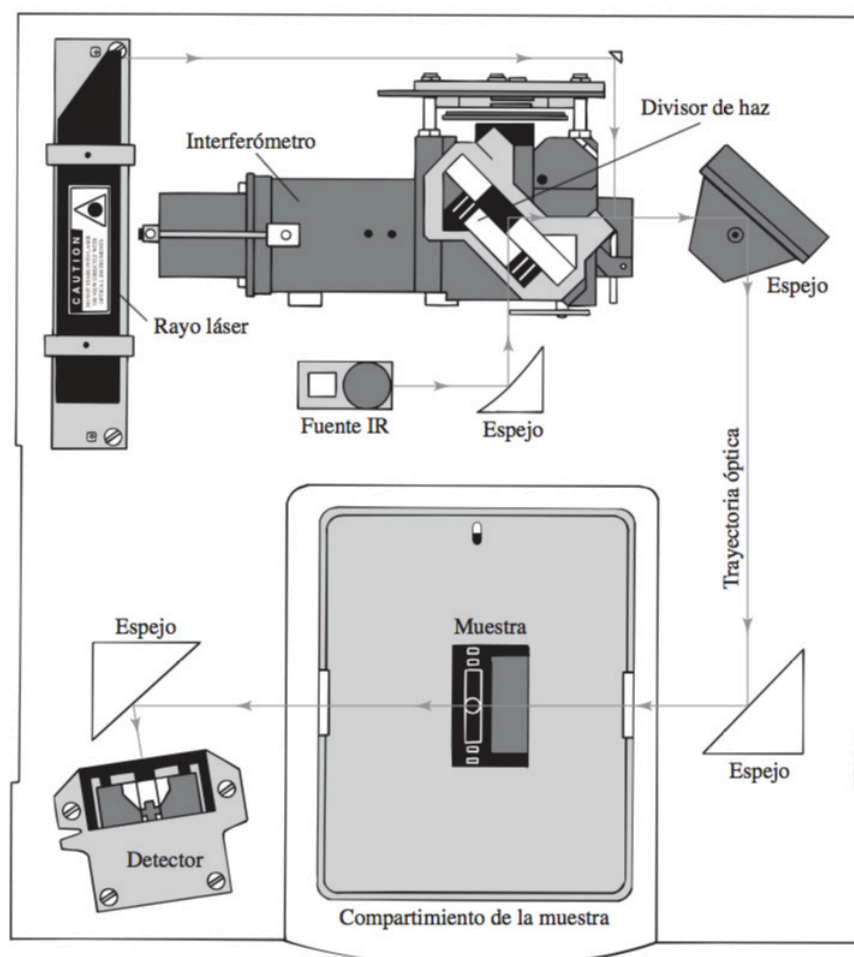


Fig. 37: Diagrama esquemático de un espectrómetro básico de FTIR

### 2.5.5 Métodos de análisis térmico

Las técnicas de análisis térmicos son aquellas en las cuales una propiedad física de una sustancia o sus productos de reacción se miden en función de la temperatura. Los métodos térmicos difieren en las propiedades que se miden y en los programas de temperatura aplicados; se usan ampliamente en investigaciones sobre polímeros, preparaciones farmacéuticas, arcillas, minerales, metales y aleaciones [151, 152].

#### 2.5.5.1 Termogravimetría

En un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas del inglés *Thermal Gravimetric Analy-*

sis), se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [153].

Los instrumentos de TGA actuales constan de 1) una microbalanza sensible, también llamada termobalanza, 2) un horno, 3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces, reactiva y 4) un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el procesamiento de datos [151].

Las balanzas más comunes aceptan masas de muestra entre 1 y máximo 100 mg; éstas son capaces de detectar cambios de hasta 0.1  $\mu\text{g}$ . Si bien el soporte de la muestra debe de estar alojado en el horno, el resto de la balanza debe de estar aislado térmicamente de él. Un cambio en la masa de la muestra causa una desviación del brazo, que interponen un obturador luminoso entre una lámpara y uno de dos fotodiodos. El desequilibrio resultante en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta a una bobina situada entre los polos de un imán permanente. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original; la corriente amplificada se verifica y transforma en información acerca de la masa o su pérdida en el sistema de adquisición de datos [151, 153].

La mayoría de los hornos trabajan con temperaturas que van desde un rango de temperatura ambiente hasta los 1000°C, aunque en algunos casos, los hornos pueden alcanzar temperaturas de hasta 1600°C. A menudo las tasas de calentamiento se pueden seleccionar desde 0.1°C/min hasta los 100°C/min. Para evitar la transferencia de calor a la balanza es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno, por lo que, por lo regular se utiliza nitrógeno o argón para purgar el horno y así evitar la oxidación de la muestra; pero hay ciertos análisis donde se requiere realizar un cambio de los gases de purga a lo largo del proceso [151, 153].

La temperatura se calibra mediante un material cuyo *punto de Curie* es conocido o se emplea un patrón de punto de fusión; el *punto de Curie* es la temperatura a la cual un material ferromagnético se vuelve paramagnético. El material ferromagnético se suspende en un campo magnético orientado, tal que un componente vertical de la fuerza magnética actúa sobre el, dicha fuerza actúa como una masa magnética equivalente sobre el brazo de la balanza y así indicar una masa aparente de la muestra, cuando ésta se calienta y alcanza su punto Curie, se pierde la contribución de fuerza del campo magnético y la balanza indica una aparente pérdida. La exactitud de la temperatura en los hornos es mayor a 1°C y su precisión es casi siempre de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , generalmente son enfriados mediante aire forzado y se pueden enfriar desde los 1000°C hasta 50°C en aproximadamente veinte minutos [151, 153].

Las muestras generalmente se colocan en recipientes hechos de platino, aluminio o alúmina. El platino se prefiere más porque es inerte y es sumamente sencillo de limpiar; los volúmenes de los recipientes varían desde los 40 $\mu\text{L}$  hasta más de 500 $\mu\text{L}$  e idealmente la temperatura registrada en un termograma es la temperatura real de la muestra sin tomar en cuenta su recipiente [151, 153].

En principio, la temperatura de la muestra puede obtenerse al introducir un pequeño termopar directamente a la muestra; sin embargo, este procedimiento rara vez se sigue debido a las posibles descomposiciones catalíticas de las muestras, a la posible contaminación de las mismas y a los minales del termopar, debido a esto, las temperaturas registradas se miden con un pequeño termopar ubicado lo más cerca posible del recipiente de la muestra, siendo así que la temperatura registrada siempre conlleva un retraso o un adelanto respecto a la temperatura real [151].

Generalmente, se utiliza una rutina computarizada de control de temperatura que de manera automática compara el voltaje de salida del termopar contra una tabla de voltaje contra

temperatura almacenada en la memoria. La computadora utiliza la diferencia de temperatura del termopar y la temperatura especificada para ajustar el voltaje del calentador. En ciertos sistemas, el termopar funciona tanto como elemento de calefacción y sensor de temperatura. La capacidad de reproducción de barrido a barrido para algún programa en específico es de 2°C en todo el intervalo de operación del instrumento [151].

Existen diversos sistemas que ofrecen mediciones simultaneas de flujo calorífico y cambio de masa, es decir, análisis termogravimétrico, o de cambio de energía y cambio de masa. Dichos instrumentos no sólo pueden rastrear la pérdida de material o un fenómeno de vaporización con la temperatura, sino también revelar transiciones relacionadas con estos procesos. Estas unidades combinadas tienen la capacidad de eliminar los efectos causados por los cambios en las dimensiones de la muestra, la homogeneidad y la forma. Muchos sistemas de análisis termogravimétrico producen el termograma, así como su primera derivada; estos últimos se conocen como gráficas sencillas de análisis térmico diferencial, ya que no son termogramas diferenciales, pero proporcionan información cualitativa similar [151].

Puesto que el análisis termogravimétrico la masa del analito con ayuda de la temperatura, la información que proporciona es cuantitativa, pero limitada a las reacciones de descomposición y de oxidación, así como a procesos de vaporización, sublimación y desorción. Entre las aplicaciones más importantes de la técnica, se encuentran el análisis de composición y perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes [151, 153].

En los estudios de polímeros, los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas, además dichos patrones son característicos de cada tipo de polímero, y en algunos casos, pueden utilizarse con fines de identificación [151, 153].



### 2.5.5.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

Es el método de análisis térmico más utilizado, principalmente por su rapidez, sencillez y disponibilidad. Es una técnica relativamente nueva y su nombre se utiliza desde el año de 1963 cuando Perkin-Elmer sacó al mercado su equipo DSC-1, el primer DSC del mundo [154].

En la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas del inglés *Differential Scanning Calorimetry*), de acuerdo a la norma ASTM-E473, el DSC es una técnica en la cual una muestra y una referencia se colocan en recipientes especiales en el instrumento; los calentadores suben la temperatura a una tasa especificada, por ejemplo, 5°C/min y el instrumento mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia en función de la temperatura [154]. La diferencia básica entre DSC y el análisis térmico diferencial estriba en que la primera es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energía, mientras el segundo se registran diferencias de temperatura. Los programas de temperatura para ambos métodos son similares, pero el DSC se considera una técnica cuantitativa [151].

Existen tres diversos tipos de instrumentos para realizar un análisis por DSC: de potencia compensada, de flujo de calor y modulados. Cada una genera una gráfica de potencia o flujo de calor contra temperatura, que se denomina termograma [151, 154].

Para la técnica de DSC por potencia compensada, la temperatura de la muestra y el material de referencia se mantienen siempre iguales mientras aumentan o disminuyen en forma lineal; se registra la energía necesaria para conservar la temperatura de la muestra igual a la de la referencia [151, 154].

Se utilizan dos unidades de calentamiento independientes muy pequeñas, lo cual facilita que el calentamiento, el enfriamiento y el equilibrio se hagan de forma rápida y eficiente; dichas unidades se encuentran empotradas en un amplio sumidero de calor a temperatura controlada, en los soportes de la muestra y la referencia se encuentran insertados termómetros

de resistencia de platino para controlar continuamente la temperatura de los dos materiales. Tanto la muestra como la referencia se mantienen a una temperatura programada mediante la aplicación de energía a los calentadores y el instrumento registra la diferencia de energía necesaria para conservar la muestra y la referencia a la misma temperatura en función de la que fue programada [151].

Los DSC de potencia compensada proporcionan menor sensibilidad a los de flujo de calor, pero a cambio, su respuesta es mucho más rápida. Esto hace que la técnica sea mucho más adecuada para estudios cinéticos en los que se requiere un equilibrio rápido al establecer nuevas temperaturas, además posee mayor capacidad de resolución que la técnica de flujo de calor [151].

Para la técnica de DSC por flujo de calor, se mide la diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia mientras la temperatura de la muestra cambia a un ritmo constante, en este caso, la muestra y la referencia se calientan con una misma unidad calefactora. El calor fluye tanto hacia la muestra como hacia el material de referencia a través de un disco termoeléctrico de constantán (aleación de Cu55Ni45) calentado eléctricamente a través de su contacto en dos platillos hechos a base de una aleación de Chromel (Ni90Cr10); el flujo de calor diferencial de la muestra y de la referencia se controla mediante unos termopares en la superficie de contacto entre ambas aleaciones; la diferencia entre la cantidad de calor que fluye hacia los platillos es directamente proporcional a la diferencia en las salidas de las dos uniones del termopar [151, 154].

En esta técnica es posible expresar el flujo de calor como:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (50)$$

donde  $H$  es la entalpía en  $[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$ ,  $C_p$  es la capacidad calorífica específica en  $[\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$  y

$f(T,t)$  es la respuesta cinética de la muestra en  $[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$ . Por consiguiente, se observa que el flujo de calor es la suma de dos términos, uno relacionado con la capacidad calorífica y el otro relacionado a la respuesta cinética. En termogramas obtenidos, se pueden observar diversos procesos cuando la temperatura cambia, siendo un aumento en el flujo de calor evidencia de un proceso exotérmico y una disminución evidencia de un proceso endotérmico [151].

Para la técnica de DSC modulada, se utiliza la misma configuración de celda y calefactores que en el método de flujo de calor. Se superpone una función seno en el programa de temperatura global con el fin de producir un micro-ciclo de calentamiento y enfriamiento cuando la temperatura total aumenta o disminuye de manera uniforme. Al aplicar los métodos de transformada de Fourier, la señal total se deconvoluciona matemáticamente en dos partes, a saber, una señal de flujo de calor reversible y una señal de flujo de calor irreversible; la primera de estas se relaciona con el componente de la capacidad calorífica del termograma y la segunda se relaciona con los procesos cinéticos. Por lo regular las transiciones por etapas, como la transición vítrea, aparecen sólo en la señal de flujo calorífico reversible y en los fenómenos exotérmicos o endotérmicos podrían aparecer alguna de las dos o ambas señales [151].

Un experimento característico de DSC inicia con la determinación de peso de un platillo vacío para muestra; casi siempre están hechos de aluminio, pero también se utilizan de oro, acero inoxidable o ampollitas de vidrio, dichos platillos deben de ser herméticos. Se transfiere una pequeña cantidad de muestra de tal manera que quede una capa uniforme en el fondo del recipiente, se sella de forma hermética y se vuelve a pesar nuevamente. Cuando los recipientes de la muestra y la referencia se encuentran ya en posición, se inyecta gas de purga, siendo los más comunes helio o nitrógeno, para ayudar a extraer la humedad y el oxígeno de la muestra y favorecer la transferencia de calor [151, 154].

La mayoría de los instrumentos actuales se encuentran controlados por computadora,

así que los experimentos se realizan de forma automática una vez que el usuario indica los parámetros necesarios, como el programa de temperatura y valores de calibración [151].

En el caso del análisis de datos, la mayoría de los programas incluidos con el instrumento ayudan al usuario a determinar los puntos de fusión, las temperaturas de transición vítreas y los valores de capacidad calorífica. Las temperaturas de las transiciones en etapa y los fenómenos cinéticos se determinan casi siempre como temperaturas de inicio, esta se define como aquella a la cual una línea tangente a la línea base intersecta otra línea tangente a la pendiente de transición; en algunos casos las temperatura de transición, por ejemplo la vítrea, se toman como el punto medio de la transición y no como el inicio, y se relacionan con el cambio en la capacidad calorífica a medida que el material pasa por la transición desde una etapa a otra. Por lo general el cambio en la capacidad calorífica se calcula como la diferencia de la capacidad calorífica al inicio y al final de la transición. La entalpía de fusión o de cristalización se determina al calcular el área de la endoterma o exoterma representativa mediante integración [151].

La técnica de DSC tiene muchas aplicaciones para determinar características de los materiales, entre ellas se encuentra la determinación de calores de fusión y el grado de cristalización de materiales cristalinos. Las temperaturas de transición vítrea y los puntos de fusión son útiles en la clasificación cualitativa de los materiales, aunque los métodos térmicos no se pueden usar solos para la identificación. Asimismo, los puntos de fusión son muy útiles para establecer la pureza de varias preparaciones; por lo tanto, los métodos térmicos se aplican a menudo en el control de calidad [151, 154].

En esta sección se exponen los aspectos experimentales relacionados con las polimerizaciones en emulsión efectuadas, así como la caracterización de las nano-partículas de sílice obtenidas.

### **3.1 Reactivos**

Los reactivos utilizados para el desarrollo correcto del proyecto, se enlistan a continuación:

- Metil metacrilato (MMA), al 99% con <30 ppm de 4-metoxifenol como inhibidor de Sigma-Aldrich Co.
- Isobutirato de metilo, al 99% de Sigma-Aldrich Co.
- Persulfato de Amonio (APS), grado ACS con pureza >98% de Sigma-Aldrich Co.
- Dodecil sulfato de sodio (SDS), grado ACS con pureza >99% de Sigma-Aldrich Co.
- LUDOX AS-40, sílice coloidal al 40 wt. % en H<sub>2</sub>O de Sigma Aldrich Co.
- Surfactante Aerosol MA-80 I (dihexil sulfosuccinato de sodio) de Solvay.

Salvo el MMA, el resto de reactivos se utilizaron como fueron recibidos.

#### **3.1.1 Remoción de inhibidor del MMA**

Se realiza la remoción de la molécula inhibidora del MMA, el 4-metoxifenol, a través de una columna con resina empacada específica para el antes mencionado inhibidor (*Inhibitor removers* 306312 de Sigma-Aldrich Co.) que a través de absorción permite la remoción del inhibidor del monómero.

El esquema experimental se puede observar en la Figura 38.a y el montaje experimental se puede observar en la Figura 38.b. El monómero purificado, se recibe en un recipiente ámbar de vidrio que se encuentra sobre un baño de hielo para evitar la polimerización del monómero.

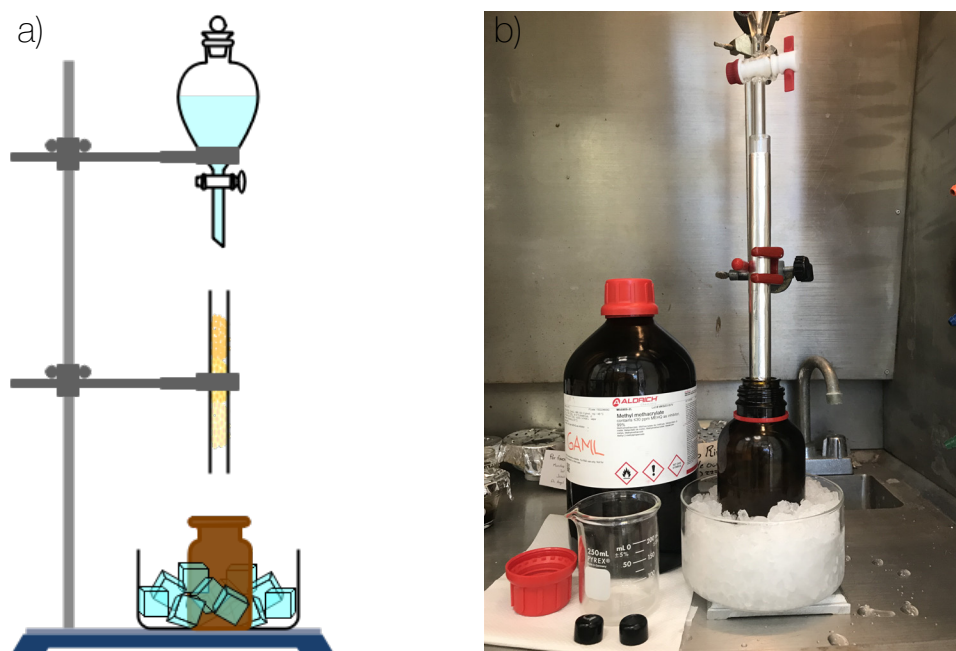


Fig. 38: a) Esquema experimental de la remoción del inhibidor 4-metoxifenol del MMA. b) Montaje experimental de la remoción del 4-metoxifenol del MMA.

Una vez finalizado el proceso de remoción, la columna se guarda en refrigeración para así evitar que el monómero residual dentro de ella pueda polimerizar.

### 3.2 Caracterización de nano-partículas de $\text{SiO}_2$ comerciales

Es de destacar que para que las nano-partículas de sílice puedan funcionar de manera adecuada como agentes de estabilización en emulsiones de aceite en agua, se ha encontrado que el carácter hidrófilo de la superficie, debe de ser hasta cierta medida hidrófobo [155]. Debido al control que se requiere en cuenta a las propiedades reológicas, la modificación hidrófoba en la superficie de puede obtener a través de un cambio en el pH/fuerza iónica o añadiendo cationes multivalentes al medio [156, 157].

Debido a esto se eligió utilizar como agente Pickering el producto LUDOX AS-40, sílice coloidal que se encuentra estabilizada por un contra anión de amonio que permiten que las

nano-partículas se encuentren dispersas en fase acuosa.

### 3.2.1 Caracterización de tamaño de partícula

Las mediciones de DLS, se realizaraon en un Zetasizer Nano ZS de Malvern (Figura 39) el cual cuenta con un láser He-Ne de 633nm a una potencia de 4mW.



Fig. 39: Equipo de medición de tamaño de partícula Malvern Zetasizer Nano ZS

Las muestras se prepararon en una proporción de 50 $\mu$ L de muestra por 2mL de agua deionizada y filtrada por una membrana de 0.43 $\mu$ m. Las mediciones se realizaron utilizando una celda de plástico con una ventana óptica de 1cm<sup>2</sup> a una temperatura de 20°C, controlada por el equipo. Las mediciones presentadas es un promedio de al menos doce mediciones tomadas por el equipo.

### 3.2.2 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se realiza mediante la observación de las nano-partículas a través de SEM, utilizando un microscopio Hitachi SU8230 de emisión de campo frío, el cual

cuenta con una resolución máxima de 0.4nm a 30 keV y de 0.9nm a 1keV (Figura 40).



Fig. 40: Microscopio electrónico de barrido Hitachi SU8230

Se utilizó un voltaje de aceleración de 3keV, una distancia de trabajo de 3.2mm y el detector de electrones secundarios. Adicionalmente, en el mismo equipo se tomaron las micrografías utilizando el modo de transmisión por campo claro (BFSTEM, por sus siglas en inglés *Bright Field Scanning Transmission Electron Microscopy*), utilizando un voltaje de aceleración de 30keV a una distancia de trabajo de 8.1mm.

La muestra se preparó utilizando la misma solución realizada para las mediciones de DLS. Se colocó una gota en una rejilla de cobre con soporte de carbono para realizar la observación.

### 3.2.3 Caracterización de estructura química

Se realizó la caracterización a través de FT-IR, mediante la técnica de reflectancia total at-



enuada (ATR, por sus siglas en inglés *Attenuated Total Reflection*) en un FRONTIER MIR/NIR + SPD10 STD de Perkin Elmer (Figura 41).



Fig. 41: Equipo de espectroscopia infrarrojo Perkin Elmer FRONTIER MIR/NIR

La selección de la técnica de ATR se debe principalmente a que ambas muestras son líquidas y los espectros obtenidos se midieron desde 650 hasta 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.2.4 Medición de tensión interfacial

Se realizan mediciones de tensión interfacial entre el isobutirato de metilo y la solución de nano-partículas de sílice en agua para observar si tienen un comportamiento similar al de concentración micelar crítica (CMC), que se presenta en los tensoactivos convencionales. Las pruebas se realizan a 50°C con/sin presencia de APS; esto para simular las condiciones a las que se lleva a cabo la polimerización. Para evitar la polimerización de MMA se decidió ocupar una molécula saturada analoga, la cual corresponde al isobutirato de metilo (Figura 42).

Las mediciones se realizaron en un tensiómetro Sigma 703 KSV utilizando el método del anillo de Du Noüy, conectado a un re-circulador digital de agua SCIENTZ SC-15 (Figura 43), que mantiene la temperatura estable a 50°C dentro de la muestra.

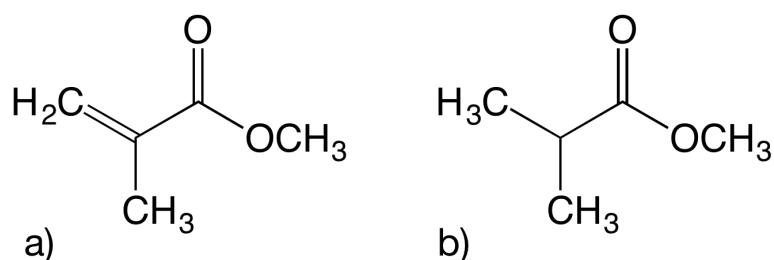


Fig. 42: Moléculas para a) MMA y b) isobutirato de metilo. Se puede observar que la diferencia entre ambas moléculas es el grupo unido al C-2, que en el MMA es un grupo vinil, mientras que en el isobutirato de metilo es un grupo metilo.



Fig. 43: Tensiómetro Sigma 703 KSV y re-circulador de agua SCIENTZ SC-15, utilizados para las mediciones de tensión interfacial.

### 3.3 Polimerización en emulsión

En todas las polimerizaciones se emplearon las mismas concentraciones iniciales de monómero ( $[MMA]_0$ ) e iniciador ( $[I]_0$ ). Lo que se varió fue la concentración inicial de tensoactivo ( $[S]_0$ ) y de sílice ( $[SiO_2]_0$ ) de tal manera que las corridas las podemos agrupar en dos:

1. En presencia de tensoactivo y ausencia de sílice
2. En presencia de sílice y ausencia de tensoactivo

En la Tabla 1 se muestran los detalles de las recetas:

Tabla 1. Arreglo experimental de las síntesis a realizar para un material compuesto PMMA-SiO<sub>2</sub>

Variación	Muestra	[MMA] <sub>0</sub>	[I] <sub>0</sub>	[S] <sub>0</sub>	[SiO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>
Referencia	PM-2 <sup>^</sup>	50	2.5	1.8	---
	PM-4				0.4
SiO <sub>2</sub>	PM-3	50	2.5	---	1.0
	PM-5				2.0

\*Todas las concentraciones iniciales aquí presentadas, están expresadas en g/L de agua.

<sup>^</sup> Se utilizó como tensoactivo SDS



Fig. 44: Reactor Syrris Atlas HD Calorimeter donde se realizaron todas las reacciones de polimerización

### 3.3.1 Polimerización en emulsión de látex de PMMA

Se realiza la síntesis de poli(metil metacrilato) (PMMA) en emulsión de acuerdo a las condi-

ciones cinéticas reportadas por Nomura & Fujita [158]: 50°C, 50 g/L de monómero y 2.5 g/L de iniciador a condiciones de CMC del tensoactivo. Dichas condiciones serán la base para las variaciones que se realizarán para el estudio cinético de la reacción. La polimerización se realizó en un reactor *Atlas HD Calorimeter de Syrris* (Figura 44) con una agitación constante de 200 rpm y su seguimiento se realizó a través del software *Atlas\_1.4*. Por experiencia, esta velocidad de agitación es suficiente para mantener emulsionado el monómero y evitar la separación de fases. Mayores velocidades pueden ocasionar la formación de flóculos.

### 3.3.2 Polimerización en emulsión Pickering del material compuesto PMMA-SiO<sub>2</sub>

Para realizar los experimentos de polimerización en emulsión del material compuesto PMMA-SiO<sub>2</sub>, se siguió la segunda variación del arreglo experimental presentado en la Tabla 1; esto tomando en cuenta los resultados de medición de tensión interfacial. Las condiciones de temperatura y agitación se mantuvieron de acuerdo al sistema de referencia, es decir, 50°C y 200 rpm utilizando el mismo reactor.

## **3.4 Caracterización de las nano-partículas de polímero**

### 3.4.1 Caracterización estructural

La caracterización estructural se realizó a través FT-IR con la técnica de ATR, en un FRONTIER MIR/NIR + SPD10 STD de Perkin Elmer, con las muestras en polvo; adicionalmente se realizó la medición del monómero, esto con la finalidad de obtener datos de referencia.

El muestreo se realizará por la técnica ATR debido a que no se requiere preparación adicional de la muestra, como en el caso de transmitancia que se debe de combinar con una sal de bromuro de potasio (KBr) que sirva como ventana óptica transparente al haz incidente; adicionalmente ofrece ventajas como un camino óptico más pequeño entre el haz y la muestra, lo que ocasiona que no exista una atenuación de la señal de IR en muestras que tengan un

medio con gran capacidad de absorbanza. Los espectros obtenidos se midieron desde 650 hasta 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4.2 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se realiza mediante la observación del compuesto PM-MA-SiO<sub>2</sub> a través de SEM utilizando un microscopio Hitachi SU8230 de emisión de campo frío. Se utilizó un voltaje de aceleración de 2.5keV, un voltaje desaceleración de 1.5keV una distancia de trabajo de 3.9mm y se utilizan el detector de electrones secundarios y el de electrones retrodispersados para evitar así pérdida de información por contraste.

Las muestras secas se colocaron sobre soportes de aluminio, utilizando tinta conductora de carbono como soporte.

### 3.4.3 Análisis elemental

La caracterización de la composición de los elementos químicos presentes en el material compuesto, se realiza a través de la técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos



Fig. 45: Detector para espectroscopia de energía dispersiva de rayos X Bruker Flash-6/60

X (EDS, por sus siglas en inglés *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) a través del detector Bruker XFlash-6/60 acoplado al microscopio electrónico Hitachi SU8230 (Figura 45).

Las muestras utilizadas para la caracterización morfológica, fueron las mismas que se utilizaron para realizar el estudio de análisis elemental ya que se pueden realizar de forma simultánea.

#### 3.4.4 Caracterización de propiedades térmicas

El análisis de propiedades térmicas, en especial la degradación del polímero y de forma secundaria su comportamiento térmico, se realizó por las técnicas de termo-gravimetría (TGA, por sus siglas en inglés *Thermogravimetric Analysis*) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés *Differential Scanning Calorimetry*), respectivamente.



Fig. 46: Equipo de análisis térmico Mettler Toledo TGA/DSC Model 1 Stare System

El equipo que se utilizó fue un TGA/DSC Model 1 Stare System de Mettler Toledo (Figura 46); las muestras con un peso de  $\sim 7$ mg se calentaron desde temperatura ambiente hasta una temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  dentro de un crisol de alúmina, con una velocidad de calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bajo una atmósfera de nitrógeno a un flujo de  $40 \text{ mL}/\text{min}$  a condiciones normales de

temperatura y presión.

### 3.4.5 Conversión final por gravimetría

Una vez finalizada la reacción de polimerización, se toma una alícuota de aproximadamente 5 mL y se coloca en una charola pequeña de aluminio previamente pesada en una balanza analítica Pioneer PA214 de Ohaus (Figura 47). Posteriormente la charola se coloca en horno de convección TSSTYV15LTR de Oster, a 60°C para evaporar el agua de la muestra. La temperatura fue seleccionada, para estar por debajo de la temperatura de transición vítrea del látex ( $T_g = 105^\circ$  para PMMA [159]) pero con la suficiente energía para evaporar el agua.



Fig. 47: Balanza analítica Pioneer PA214 de OHAUS.

Una vez seco el polímero, se vuelve a pesar nuevamente dentro de la charola y con la ayuda de los resultados del análisis térmico respecto a la cantidad de ceniza producida y la cantidad de  $\text{SiO}_2$  remanente en la muestra, para los casos de polimerización en emulsión Pickering, se obtienen los resultados de conversión  $\chi$  a través de la siguiente ecuación:

$$\chi = \frac{m_s}{\phi_m \cdot m_h} \quad (51)$$

donde,  $m_s$  es el peso de polímero seco,  $\phi_m$  es la fracción de polímero utilizada durante la polimerización y  $m_h$  es el peso de polímero húmedo.

### 3.5 Cinética de polimerización en emulsión

Para realizar la cinética de la polimerización por calorimetría, se ocupa la técnica de calorimetría por compensación de potencia (PCC, por sus siglas en inglés *Power Compensation Calorimetry*). El reactor colorimétrico empleado posee una sonda de temperatura y una resistencia ( $P = 50W$ ) conectada a una fuente de 25V@2A. El software del reactor controla el voltaje que pasa a través de la resistencia de tal manera que el calor que aporta, junto con el calor liberado por la reacción permiten mantener condiciones isotérmicas. A tiempo cero, todo el calor es aportado por la resistencia, a medida que la polimerización avanza y libera calor, la energía aportada por la resistencia es ajustada automáticamente. Así, la disminución del calor proveniente de la resistencia es igual (pero de signo opuesto) al calor generado por la reacción de polimerización. El tratamiento de datos de la calorimetría de reacción se obtiene a través del software AtlasReporting\_2.5.

Después del tratamiento de datos, se obtiene una serie de resultados correspondientes a la entalpía de reacción en función del tiempo  $\Delta H_r(t)$ , con la cual se pueden obtener la curva de conversión  $\chi$  con respecto al tiempo ( $t$ ). Para utilizar los datos de la entalpía, es necesario utilizar los datos de conversión final obtenida por gravimetría. Una vez con los datos, se puede calcular la conversión a través de la siguiente ecuación:

$$\chi(t) = \frac{\Delta H_r(t)}{(\Delta H_P)_{100\%}} \quad (52)$$

y se puede calcular la velocidad de polimerización como:



---

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = [M]_0 \frac{d\chi}{dt} \Rightarrow R_p = [M]_0 \left( \frac{\chi_{t_{n+1}} - \chi_{t_n}}{t_{n+1} - t_n} \right)$$

(53)

# 4 | MODELO MATEMÁTICO PARA UNA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN PICKERING

El objetivo del modelo matemático es desarrollar una herramienta de cómputo para la estimación de la evolución de la conversión, rapidez de polimerización ( $R_P$ ), número y tamaño promedio de partículas. La intención fue que en dicho modelo incorporara la fenomenología más relevante del proceso, que pudiera resolverse de forma numérica en tiempos razonables y con el menor número posible de parámetros de ajuste para tener de esta manera un balance entre la utilidad práctica del modelo y la rigurosidad que permita su uso para realizar inferencias mecanísticas. Para este fin es necesario realizar algunas consideraciones las cuales se mencionan y justifican a continuación.

## 4.1 Consideraciones teóricas

A continuación, se mencionan y discuten las consideraciones mecanísticas generales que se hicieron para el desarrollo del modelo matemático y en este contexto se resaltan diferencias con otros modelos reportados en la literatura. Las suposiciones de forma general son:

- a) Existe competencia entre nucleación micelar y nucleación homogénea, para los casos donde existe polimerización en presencia de tensoactivo.
- b) El monómero se distribuye de forma homogénea en las partículas de polímero y su concentración respecto a estas últimas, corresponde a la del equilibrio termodinámico.
- c) Para los casos de polimerización en emulsión Pickering, se toma en cuenta la coagulación de partículas.
- d) Se discriminan dos diferentes tipos de radicales: radicales derivados del iniciador ( $IM_j$ , donde  $j$  es el grado de polimerización) y radicales monoméricos. Las moléculas del primero, tienen la particularidad de poseer un grupo iónico al final de la cadena que proviene del iniciador, los últimos son producidos por transferencia de cadena al monómero.

- e) Existe nucleación debido a la entrada de radicales monoméricos en micelas.
- f) Se considera que los radicales derivados del iniciador en la fase acuosa sólo pueden entrar a partículas o micelas cuando poseen un grado de polimerización crítico  $z$ .
- g) Se desprecia la polimerización en gotas de monómero.
- h) Los coeficientes de captura ( $\rho$ ) y desorción/transferencia de cadena ( $\chi$ ), depende del tamaño de partícula

Respecto a la primera consideración, no hay motivo alguno que sugiera que la nucleación micelar o la nucleación homogénea son mecanismos mutuamente excluyentes cuando la concentración de tensoactivo se encuentra por arriba del valor de CMC, ya que de forma probabilística la ocurrencia de ambos fenómenos no puede ser excluida. Por debajo del valor de CMC, será de suma importancia tomar en cuenta el mecanismo de nucleación homogénea ya que es el único mecanismo posible de formación de partículas primarias.

La segunda consideración se realiza sobre la base de que es ampliamente aceptado que a distribución del monómero en el interior de las partículas es homogénea [160].

Para este modelo, se incluye un término del fenómeno de coagulación (consideración número tres) debido a que existe incertidumbre acerca de la estabilidad coloidal del sistema de polimerización Pickering. Esto hace que dicho término tome relevancia y se deba de tomar en cuenta su contribución y competencia con el fenómeno de coagulación homogénea.

En el sistema de reacción existen radicales derivados del iniciador con un grupo iónico al final, que confiere un comportamiento físico-químico diferente en comparación con los radicales monoméricos. Esto hace que se deban tratar como dos especies radicáticas diferentes dentro del estudio cinético (consideración número cuatro).

Algunos modelos [160, 161] no toman en consideración la formación de partículas por radicales monoméricos, debido a que suponen que estas especies no permanecen tiempo

suficiente dentro de las micelas para propagarse y formar una partícula nueva. En contraste, en este trabajo la contribución de los radicales monoméricos no se descarta (consideración número cinco).

En relación con la sexta consideración, todos los modelos en la literatura, ya sea de forma explícita o no, consideran un grado crítico de polimerización  $z$  para la entrada de radicales derivados del iniciador en las partículas o micelas. Cuando los radicales alcanzan este tamaño tienen suficiente hidrofobicidad para que esto ocurra. Para el caso de la polimerización en emulsión del PMMA se considera a  $z = 4$  de acuerdo al trabajo de Maxwell y colaboradores [126].

La consideración número siete se utiliza de forma general en cualquier modelo convencional de polimerización en emulsión ya que es un hecho demostrado de manera contundente.

Respecto a la octava consideración para el modelo, se ha reportado [162] el crecimiento competitivo de una mezcla de dos semillas de baja polidispersidad con diferente tamaño. De este estudio se observó que las partículas de menor tamaño crecían a una menor velocidad respecto a las de mayor tamaño. De aquí se infiere que los parámetros asociados a la velocidad del crecimiento, como los coeficientes de entrada y salida, varían con el tamaño de partícula de acuerdo a los cálculos teóricos realizados por Morrison y colaboradores [162].

## **4.2 Desarrollo del modelo matemático**

El modelo matemático que se propone está formado por los siguientes grupos de ecuaciones:

- Ecuaciones de variación del número de partículas.
- Ecuaciones de la concentración de radicales libres en la fase acuosa.
- Ecuaciones de coeficientes cinéticos de propagación, terminación, entrada y salida de radicales.

- Ecuaciones para evaluar otros parámetros

#### 4.2.1 Ecuación de variación del número de partículas

La ecuación diferencial ordinaria que describe el cambio en el número de partículas de polímero  $N$ , incluye términos de generación debido a **nucleación micelar** y a **nucleación homogénea**; así como también un término de desaparición debido a **coagulación**:

$$\frac{dN}{dt} = \rho_{I,m} [m] + \rho_{O,m} [m] + k_p [M]_w [R_{z_{in}-1}] - k_c N^2 \Gamma \quad (54)$$

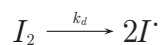
donde  $[m]$  es la concentración de micelas,  $\rho_{I,m}$  es el coeficiente de pseudo primer orden para la captura de radicales derivados del iniciador en micelas,  $\rho_{O,m}$  es el coeficiente de pseudo primer orden para la captura de radicales monoméricos en micelas,  $k_p$  coeficiente de propagación del monómero cuya concentración en la fase acuosa es  $[M]_w$ ,  $[R_{z_{in}-1}]$  es la concentración de radicales antes de ser insolubles,  $k_c$  es el coeficiente de coagulación,  $N$  es el número de partículas y  $\Gamma$  un parámetro de ajuste.

#### 4.2.2 Concentración de radicales libres en la fase acuosa

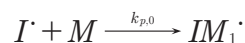
La concentración de radicales en la fase acuosa se puede determinar siguiendo el sistema cinético de Maxwell-Morrison [162] que sugería que el mecanismo de entrada de los datos cinéticos obtenidos del trabajo de Adams, et al. [163], no dependían de cualquier evento que ocurriera en la superficie de las partículas. El enfoque se cambió a que la entrada de radicales dependía de la propagación de radicales derivados del iniciador en la fase acuosa hasta alcanzar el tamaño crítico ( $z$ ) en el cuál son lo suficientemente hidrófobos para presentar actividad superficial de tal forma que permanezcan el suficiente tiempo adsorbidos sobre las partículas para que se propaguen, con lo cual se evitaría su desorción hacia la fase acuosa. Entonces, de acuerdo con esta teoría la velocidad de entrada de radicales en partículas y micelas puede ser descrita a través de la velocidad de formación de los  $z_{in}$ -meros.

A continuación, se presenta el esquema de reacciones químicas, que gobierna el mecanismo de entrada:

- Descomposición del iniciador



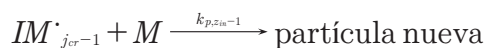
- Propagación inicial



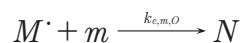
- Propagación subsecuente



- Nucleación homogénea



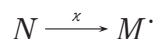
- Captura de entrada de radicales en micelas (nucleación micelar)



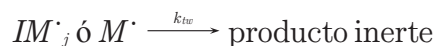
- Captura o entrada de radicales libres en partículas



- Desorción de radicales monoméricos de partículas



- Terminación bimolecular



$I_2$  representa la molécula de iniciador (en este caso APS),  $I\cdot$  los radicales libres que son producidos por la descomposición del iniciador,  $M$  una unidad monomérica,  $R\cdot$  la concentración total de radicales,  $M\cdot$  son los radicales producidos por transferencia de cadena al monómero e  $IM_j\cdot$  son los radicales derivados del iniciador.  $k_d$  es el coeficiente de velocidad

de descomposición del iniciador,  $k_{p,j}$  es el coeficiente de velocidad de propagación con un grado de polimerización igual a  $j$ . Para este caso la velocidad de propagación de  $M^\cdot$  en la fase acuosa no es tomada en cuenta;  $k_{tw}$  es el coeficiente de la velocidad de terminación en la fase acuosa,  $k_{e,p,I}$  y  $k_{e,m,I}$  son los coeficientes de velocidad de captura de los radicales  $IM^\cdot_j$  en partículas de tamaño  $i$  y en micelas, respectivamente. Los coeficientes  $k_{e,p,O}$  y  $k_{e,m,O}$ , se refieren a la velocidad de captura de los radicales  $M^\cdot$  en partículas de tamaño  $i$  con  $n$  radicales y micelas respectivamente.  $\chi$  es el coeficiente de desorción de radicales monoméricos.

Las ecuaciones matemáticas que representan todos los radicales de cualquier grado de polimerización son:

$$\frac{d[I^\cdot]}{dt} = 2fk_d[I] - k_{p,0}[M]_w[I^\cdot] - k_{tw}[I^\cdot][R^\cdot] - k_{e,m,I}[m][I^\cdot] \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[IM^\cdot_j]}{dt} = & k_{p,j-1}[M]_w[IM^\cdot_{j-1}] - k_{p,j}[M]_w[IM^\cdot_j] - k_{tw}[IM^\cdot_j][R^\cdot] \\ & - k_{e,m,I}[m][IM^\cdot_j] - k_{e,p,I}[IM^\cdot_j]N\delta; \delta \begin{cases} = 0, & \text{si } j < z < z_{in} \\ = 1, & \text{si } j \geq z < z_{in} \end{cases} \end{aligned} \quad (56)$$

$$\frac{d[M^\cdot]}{dt} = \chi\bar{n}N - k_{tw}[M^\cdot][R^\cdot] - k_{e,p,O}[M^\cdot]N - k_{e,m,O}[m][M^\cdot] \quad (57)$$

y la concentración total de radicales libres en la fase acuosa es:

$$[R^\cdot] = [M^\cdot] + [I^\cdot] + \sum_{j=1}^{z_{in}-1} [IM^\cdot_j] \quad (58)$$

Para resolver las ecuaciones (55-57), se utiliza la aproximación de estado cuasi-estacionario (QSS, de sus siglas en inglés *quasi-steady-state*), la cual no sólo es razonable realizar [126] sino, además, permite modelar de una forma menos rígida las ecuaciones presentadas. Igualando las ecuaciones (55-57) a cero:

$$[I^\cdot] = \frac{2fk_d}{k_{p,0}[M]_w + k_{tw}[R^\cdot] + k_{e,m,I}[m]} \quad (59)$$

$$[IM \cdot_j] = \frac{k_{p,j-1} [M]_w [IM \cdot_{j-1}]}{k_{p,j} [M]_w + k_{tw} [R \cdot] + k_{e,m,I} [m] \delta + k_{e,p,I} [IM \cdot_j] N \delta} ; \begin{cases} = 0, & \text{si } j < z \\ = 1, & \text{si } j \geq z \end{cases} \quad (60)$$

$$[M \cdot] = \frac{\chi \bar{n} N}{k_{tw} [R \cdot] + k_{e,p,O} N + k_{e,m,O} [m]} \quad (61)$$

#### 4.2.3 Coeficiente de propagación de captura de radicales libres

Los coeficientes de captura de radicales, tanto en micelas como en partículas, se realiza a través de la metodología propuesta para una polimerización de PMMA en masa [164]. En ese trabajo sus autores proponen una ecuación para describir colisiones aleatorias entre radicales “cortos” y largos, los cuales se están considerando análogos a las colisiones entre radicales y partículas o micelas. Existen otras metodologías para su cálculo como lo puede ser el coeficiente de captura de Gardon [165] o a través del coeficiente de colisiones de Smoluchowski:

$$k_e = 4\pi r D r_s N_A \quad (62)$$

donde,  $D$  es el coeficiente de difusión de las especies entrantes en la fase acuosa,  $r_s$  el radio de la especie y  $N_A$  es el número de Avogadro. La aplicación de la ecuación de Smoluchowski para estos fines es cuestionable [166] razón por la cual se evitó su uso.

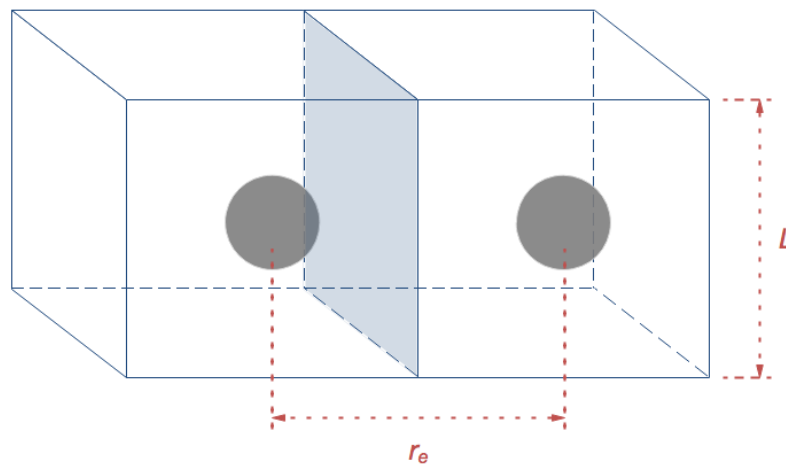


Fig. 48: Primera consideración geométrica para el cálculo de la propagación de captura de radicales.



El desarrollo de la ecuación de captura de radicales se basa en tres consideraciones. La primera de ellas, supóngase una geometría cúbica, donde los radicales se encuentran en el centro de los cubos, por lo que la longitud de uno de los lados del cubo ( $L$ ) es igual a la distancia característica entre los radicales ( $r_e$ ), sin importar la longitud de los mismos y de la Figura 48 se puede inferir que el valor de  $r_e$  está dado por  $r_e = (v'_e)^{1/3}$ .

Si  $[P\cdot]$  representa el número de moles de cadenas vivas por unidad de volumen en la mezcla, su inverso en unidades moleculares representaría el volumen asociado a las cadenas vivas y a partir del cual puede calcularse  $r_e$ :

$$[P\cdot]N_A = N \tag{63}$$

$$v'_e = \left(\frac{1}{N}\right) \tag{64}$$

$$r_e = (v'_e)^{1/3} \tag{65}$$

$$r_e = \left(\frac{1}{N}\right)^{1/3} \tag{66}$$

Ahora (segunda consideración), supóngase que el radical A se encuentra rodeado por otra serie de radicales que se encuentran de igual manera dentro de su propio cubo, por lo que existen 26 posibles direcciones a las cuales el radical pueda impactar (Figura 49).

El volumen asociado con la colisión, corresponde al volumen de los veintisiete cubos:

$$v_e = 27v'_e \tag{67}$$

Esto implica que la probabilidad de colisión total ( $\phi_e$ ) sea la probabilidad de colisión del radical con cualquiera de sus veintiséis vecinos:

$$\phi_e = 26\phi'_e \tag{68}$$

Ahora para calcular la probabilidad de colisión entre los radicales, realicemos una última

consideración geométrica, esta se muestra en la Figura 50, donde se realiza la estimación de la probabilidad de que exista colisión entre el radical A y el radical B. El modelo original considera el radio de movilidad segmental del radical B, que en este caso corresponde al tamaño de partícula o micela.

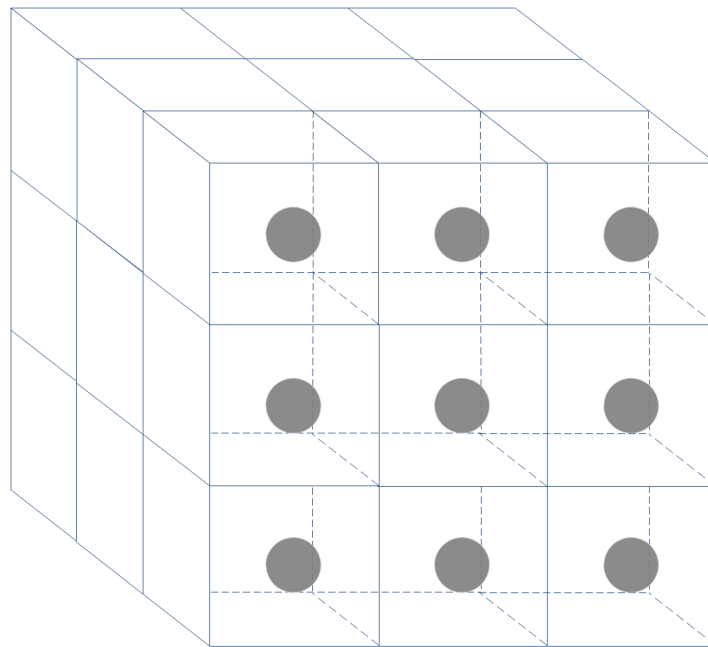


Fig. 49: Segunda consideración geométrica para el cálculo de la propagación de captura de radicales.

Considerando que el modelo es tridimensional, la probabilidad de colisión está dada por la relación de volúmenes del cono y la esfera:

$$\phi_e = \frac{v_{\text{cono}}}{v_{\text{esfera}}} = \left(\frac{1}{4}\right)\left(\frac{r}{r_e}\right)^2 \quad (69)$$

donde  $r$  es el radio de la especie coloidal donde va a entrar el radical ya sea una micela ( $r = r_m$ ) o partícula ( $r = r_p$ ). La idea conceptual detrás de esta expresión es que para que A colisione con B, es necesario que A siga una trayectoria dentro del cono mostrado en la Figura

50. La esfera imaginaria que rodea a A representa todas sus trayectorias posibles.

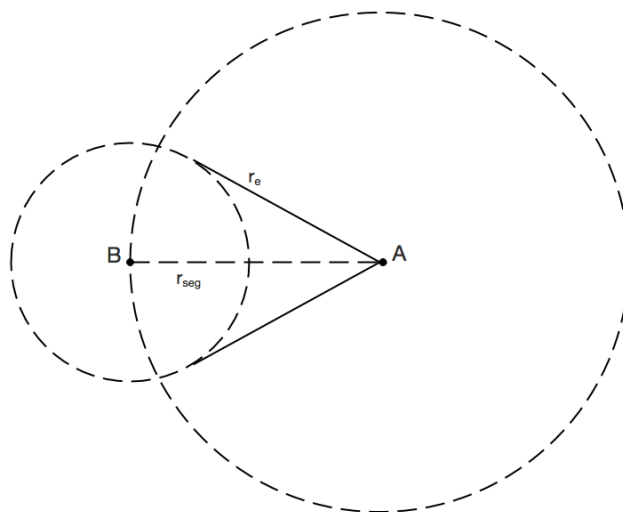


Fig. 50: Tercera y última consideración geométrica para el cálculo de la propagación de captura de radicales.

Tomando en cuenta todas las consideraciones; la frecuencia con la que el radical colisiona con una partícula o micela es igual al inverso del tiempo característico de colisión ( $1/t_c$ ) multiplicado por la probabilidad de colisión ( $\phi_e$ ). Esta nueva ecuación debe de ser igual a la frecuencia de colisiones de forma efectiva en términos de la ley de acción de masas; de esta igualdad se puede despejar el coeficiente de captura o entrada de radicales  $k_e$ :

$$\left(\frac{1}{t_c}\right)\phi_e = k_e \left(\frac{26}{v_e}\right) \Rightarrow k_e = \left(\frac{1}{t_c}\right)\frac{\phi_e v_e}{26} \quad (70)$$

Para estimar el tiempo, se utiliza la ecuación de difusión de Einstein:

$$r_e = \sqrt{6D_w t} = t_e = \frac{r_e^2}{6D_w} \quad (71)$$

Sustituyendo las expresiones que definen a cada uno de los parámetros que aparecen en el lado derecho de la ecuación (70), se obtiene que:

$$k_e = \left( \frac{6D_w}{r_e^2} \right) \left( \frac{26\phi'_e \cdot 27v'_e}{26} \right) = \left( \frac{162D_w}{r_e^2} \right) v'_e \phi'_e \quad (72)$$

$$k_e = \left( \frac{162D_w}{r_e^2} \right) \left( \frac{1}{N} \right) \left( \frac{1}{4} \right) \left( \frac{r^2}{r_e} \right) = 40.5 \frac{D_w r^2}{N r_e^2} = 40.5 \frac{D_w r^2}{N \left[ \left( \frac{1}{N} \right)^{1/3} \right]^4} \quad (73)$$

$$k_e = (40.5) r^2 D_w \left( \frac{1}{N} \right)^{2/3} \quad (74)$$

La ecuación (74), es el coeficiente general de captura de radicales siendo indistinta para radicales derivados del iniciador y para radicales monoméricos, tal que:

$$k_e = k_{e,m,I} = k_{e,m,O} \quad \text{y} \quad k_e = k_{e,p,I} = k_{e,p,O} \quad (75)$$

donde  $k_{e,m,I}$  es el coeficiente de captura de radicales en micelas derivados del iniciador,  $k_{e,m,O}$  es el coeficiente de captura de radicales monoméricos en micelas,  $k_{e,p,I}$  es el coeficiente de captura de radicales derivados del iniciador en partículas y  $k_{e,m,O}$  es el coeficiente de captura de radicales en partículas derivados del monómero. Considerando que en la ecuación (74), para micelas se utiliza  $r = r_m$  y para partículas se utiliza  $r = r_p$ .

#### 4.2.4 Coeficiente cinético de descomposición del iniciador

La obtención del parámetro cinético de descomposición del iniciador  $k_d$  a diferentes temperaturas, en este caso para el APS, es a través de la ecuación de Arrhenius y la obtención de su modelo lineal, que se observa en la ecuación (76) [167]; con los datos obtenidos de Kolthoff/Miller [168] y Vorsinova/Mikhaloiv [169], que se muestran en la Figura 51.

$$\ln(k_d) = \left( -\frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (76)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  es la constante universal de los gases ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $A$  se conoce como factor pre-exponencial o factor de frecuencia (esto debido a que indica la frecuencia con la que ocurren las colisiones) y  $T$  la temperatura en escala absoluta.

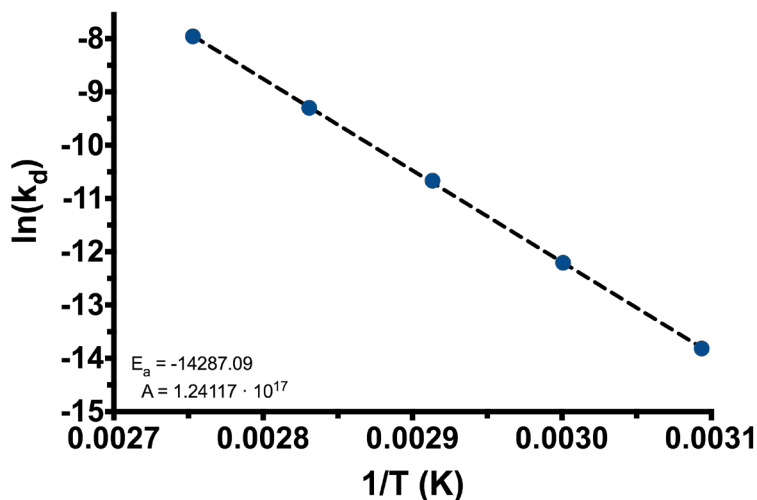


Fig. 51: Ajuste lineal realizado, con base en la ecuación de Arrhenius y datos en la literatura, para determinar el coeficiente cinético de descomposición del iniciador utilizado APS.

Adicionalmente, se realizó el modelo de cinética de descomposición del iniciador a diferentes temperaturas (Figura 52) siguiendo la ecuación (77), que corresponde a la descomposición del iniciador, esto para diferentes temperaturas.

$$\frac{[I]}{[I]_0} = e^{k_d \cdot t} \quad (77)$$

El valor de la constante de descomposición del APS a la temperatura de trabajo (50°C) es  $1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

Esto es una simplificación de la cinética de descomposición ya que se ha reportado que la descomposición para algunos iniciadores se ve acelerada por la presencia de moléculas de tensoactivo dispersas en la fase acuosa [170-174]; aunque también se han realizado estudios donde se observa una desaparición de este fenómeno de aceleración cuando se agrega una pequeña cantidad de monómero [171]. Por simplificación, se utilizará el valor obtenido a través del modelo lineal y posibles desviaciones del resultado del modelo con respecto a la

información experimental, se podrán atribuir a que el valor es una constante [94]. Cabe hacer notar que, como se aprecia en la Figura 52, a la temperatura a la que se efectuaron las polimerizaciones (50 °C) después de 1,200 min (20 h), más del 95% de iniciador inicial permanece sin descomponerse. Como se mostrará más adelante, las polimerizaciones realizadas en este trabajo tienen una duración de aproximadamente 80 min, por lo que bajo estas condiciones puede decirse que la concentración de iniciador permanece aproximadamente constante.

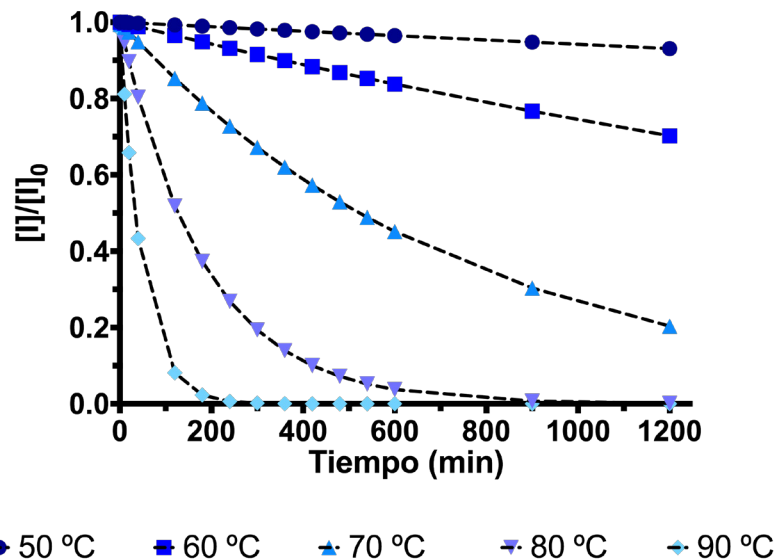


Fig. 52: Modelo cinético de descomposición del APS a diferentes temperaturas..

#### 4.2.5 Coeficiente de velocidad de coagulación

La coagulación de partículas hace referencia a dos partículas que colisionan y se fusionan. Esto conlleva a un aumento en el tamaño promedio de partícula y en la disminución en la concentración de las mismas.

La descripción de este fenómeno, se puede realizar a través de la ecuación del coeficiente de colisión de Smoluchowski, donde el coeficiente de difusión se puede calcular a través de la

ecuación de Stokes-Einstein (suponiendo esferas):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \Rightarrow k_c = 8\pi r D = \frac{4k_B T}{3\eta} \quad (78)$$

donde  $k_B$  y  $\eta$  son la constante de Boltzman ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) y la viscosidad del medio, respectivamente. Cabe aclarar que  $k_c$  es independiente al tamaño de partícula y al quitar las condiciones de estado estacionario, la ecuación se convierte en:

$$k_c = \frac{8k_B T}{3\eta} \quad (79)$$

A pesar de que existen grandes diferencias entre los valores teóricos y experimentales en los valores del coeficiente de coagulación obtenidos a través de esta última ecuación, su validación fue propuesta desde los años ochenta [175] y ha sido utilizada así durante las últimas décadas. Como ya se mencionó anteriormente, se ha cuestionado [166] el uso del coeficiente de colisión de Smoluchowski. En lugar de ésta se propone emplear la ecuación propuesta por Herrera-Ordóñez [166] que, en contraste con la de Smoluchowski, es capaz de predecir la dependencia de  $k_c$  con el tamaño de las partículas al menos para radios menores a 50nm. Su desarrollo es similar al mostrado para la captura de radicales en la *Sección 4.2.3*. Para el caso anteriormente descrito, la partícula objetivo se consideró fija; en este caso ambas partículas están en movimiento. A continuación, se explica su desarrollo.

Sea  $N$  el número de partículas por unidad de volumen, su inverso debe representar el volumen asociado para una partícula y considerando una geometría cúbica:

$$v' = \left(\frac{1}{N}\right) \Rightarrow \partial = \left(\frac{1}{N}\right)^{1/3} \quad (80)$$

Al igual que para el caso de los coeficientes de captura de radicales, se asume que está rodeado por otras partículas dentro de su propio cubo (Figura 49), por lo que el volumen total

sería:

$$v = 27v' \tag{81}$$

La probabilidad de colisión ( $\phi_{i,j}$ ) entre una partícula  $i$  con una partícula  $j$  se ilustra a través de la Figura 53.

La probabilidad ( $\phi_i$ ) de que la partícula  $i$  se dirija hacia el cubo que contiene la partícula objetivo, está dada por la relación que existe entre el volumen del tetraedro y el volumen del cubo (ver Figura 53):

$$\phi_i = \frac{v_{\text{tetraedro}}}{v_{\text{cubo}}} = \frac{1}{6} \tag{82}$$

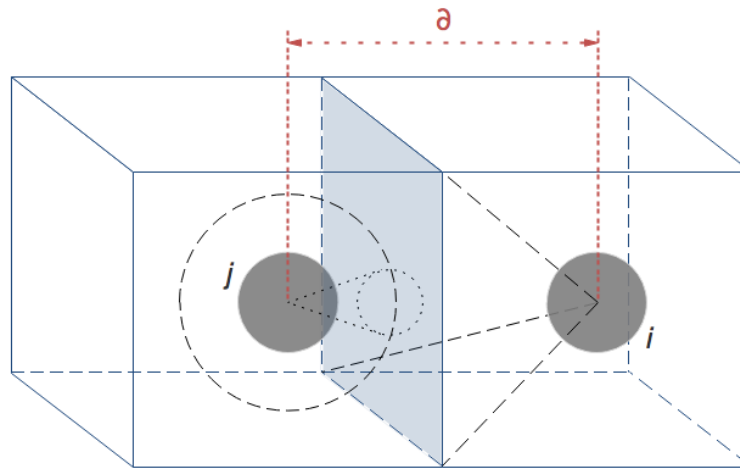


Fig. 53: Consideraciones geométricas para el cálculo del coeficiente de velocidad de coagulación de dos partículas en movimiento

En promedio, el lugar geométrico donde ocurre la colisión entre  $i$  e  $j$  es en el centro de la cara que divide ambos cubos, por lo que para que ocurra la colisión, la partícula  $j$  tiene que difundirse dentro de la trayectoria delimitada por el cono mostrada en la Figura 53 y recorrer



la distancia  $\partial/2$ . Bajo esta consideración, la probabilidad de que la partícula  $j$  colisione ( $\phi_j$ ), esta dada por la relación que existe entre el volumen del cono y el de la esfera imaginaria la cual representa todas las trayectorias posibles:

$$\phi_j = \frac{v_{\text{cono}}}{v_{\text{esfera}}} = \frac{r_j^2}{\partial^2} \quad (83)$$

Finalmente, la probabilidad de colisión entre las partículas  $i$  e  $j$  esta dada como:

$$\phi_{ij} = \phi_i \phi_j = \left(\frac{1}{6}\right) \left(\frac{r_j}{\partial}\right)^2 \quad (84)$$

La probabilidad de colisión entre una de las partículas con cualquiera de las veintiséis restantes será:

$$\phi_{ij} = 26\phi'_{ij} \quad (85)$$

Sí  $\tau$  es el tiempo que le toma a las partículas colisionar, entonces la frecuencia a la cual una partícula  $i$  colisiona con cualquiera de las veintiséis partículas restantes es igual a  $1/\tau$  multiplicado por la probabilidad de colisión  $\phi_{ij}$  y un factor  $\beta_{ij}$ , este último toma en cuenta las posibles interacciones de atracción-repulsión. Esta frecuencia debe ser igual a la frecuencia calculada por la ley de acción de masas, es decir:

$$\left(\frac{1}{\tau}\right) \phi_{ij} \beta_{ij} = k_c \left(\frac{26}{v}\right) \quad (86)$$

Realizando las sustituciones correspondientes y estimando  $\tau$  a través de la ecuación de difusión de Einstein (71):

$$k_c = 27 \left(\frac{1}{\tau}\right) \phi'_{ij} v \beta_{ij} \quad (87)$$

$$\tau = \frac{(\partial/2)^2}{D} \quad (88)$$

Omitiendo las interacciones electroestáticas ( $\beta_{ij}$ ) y sustituyendo una vez más:

$$k_c = 108Dr_j^2N^{1/3} \quad (89)$$

$$k_c = 108\left(\frac{k_B T}{\pi\eta}\right)r_jN^{1/3} \quad (90)$$

Esta es la ecuación del coeficiente de colisión análoga a la ecuación de Smoluchowski para la coagulación de partículas del mismo tamaño.

#### 4.2.6 Conversión de monómero y velocidad de polimerización

La conversión del monómero se puede calcular a través de la siguiente ecuación:

$$\chi = \frac{Nv_T\phi_p d_p}{[M]_0} \quad (91)$$

donde  $v_T$  es el volumen total de las partículas,  $\phi_p$  es la fracción volumen del polímero y  $d_p$  es la densidad del polímero. La rapidez de la polimerización ( $R_p$ ) se calcula mediante la ecuación:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M]\frac{\bar{n}}{N_A}N \quad (92)$$

donde  $\bar{n}$  es el número de radicales dentro de una partícula de polímero.

#### 4.2.7 Concentración de micelas y CMC

Sin tomar en cuenta el tensoactivo que se queda adsorbido en las gotas de monómero, la concentración de micelas se puede calcular como:

$$[m] = \left(\frac{S_0 - \text{CMC} - S_{ads}}{a_m}\right)\left(\frac{N_A}{MM_{\text{SDS}}}\right) \quad (93)$$

donde,  $S_0$  es la concentración de tensoactivo inicial,  $a_m$  es el número de agregación de la micela,  $MM_{\text{SDS}}$  es la masa molecular del tensoactivo y  $S_{ads}$  es el tensoactivo adsorbido por las partículas de polímero se puede calcular como:

$$S_{ads} = \frac{4\pi r_m^2 N}{N_A a_s} \quad (94)$$

donde  $a_s$  es el área superficial del tensoactivo,  $r_m$  es el radio de la micela.

Autores han medido la tensión interfacial entre el MMA y agua para casos de polimerización en mini-emulsión, obteniendo un valor para CMC de 5.5 g/L a través de un modelo de re-orientación y los valores de sus curvas de adsorción [176].

Idealmente, se debió realizar el experimento de tensión interfacial entre agua e isobutirato de metilo con diferentes concentraciones de SDS a 50°C en presencia de la sal iniciadora (APS), ya que se ha reportado que el valor de CMC cambia ligeramente con la presencia del monómero y la fuerza iónica del iniciador. Sin embargo, estos efectos sólo tienen un cambio ligeramente cuantitativo y no cualitativo al comportamiento esperado [160]. Por esta razón se decidió utilizar el valor reportado de CMC de 1.8 g/L, obtenido por mediciones de tensión superficial de soluciones acuosas de SDS.

#### 4.2.8 Volumen de las partículas de polímero

El volumen total de las partículas de polímero es el producto del volumen de cada partícula por el número de ellas:

$$v_T = vN \quad (95)$$

Tanto el valor del volumen y el número de partícula son funciones dependientes del tiempo por lo que:

$$\frac{dv_t}{dt} = N \frac{dv}{dt} + v \frac{dN}{dt} \quad (96)$$

de esta expresión, el cambio de volumen promedio por partícula se conoce también como factor de crecimiento de volumen ( $\mu$ ) y está dado de acuerdo a la teoría de Smith-Ewart como:

$$\mu = \frac{dv}{dt} = \frac{k_p(1-\phi_p)}{\phi_p} \left( \frac{\bar{n}}{N_A} \right) \frac{d_M}{d_p} \quad (97)$$

donde  $d_M$  es la densidad del monómero. Sustituyendo esta última expresión en la ecuación diferencial de cambio de volumen se tiene que:

$$\frac{dv_t}{dt} = N \frac{k_p(1-\phi_p)}{\phi_p} \left( \frac{\bar{n}}{N_A} \right) \frac{d_M}{d_p} + v_m \frac{dN}{dt} \quad (98)$$

donde  $v_m$  es el volumen que ocupa una micela.

#### 4.2.9 Número de radicales dentro de una partícula de polímero

Para la simulación, se utiliza el Caso 2 discutido por Smith-Ewarth ( $\bar{n}=0.5$ ) ya que es el caso que de forma general se conoce como la teoría de Smith-Ewart, debido a que fue el único caso al cual le dieron tratamiento de forma completa [4]. La solución para el caso es obvia siguiendo algunas consideraciones situacionales de una partícula aleatoria seleccionada. La condición para este caso es:

$$\chi a_s [S] \ll \rho_A \ll k_t / v \quad (99)$$

donde  $\chi$  es el coeficiente de desorción y  $\rho_A$  es el coeficiente cinético de pseudo-primer orden de entrada de radicales a las partículas. La ecuación indica que la velocidad de adsorción de radicales en las partículas de polímero es mucho más grande que la velocidad de desorción (por lo tanto, esta puede ser omitida) y mucho menor que la velocidad de terminación. Las condiciones cinéticas para este caso pueden ser deducidas con facilidad tomando en cuenta los procesos de adsorción y terminación en una sola partícula.

Cuando los radicales entran a una partícula inactiva ( $n=0$ ), esta se convierte en una partícula activa ( $n=1$ ) y la polimerización se realiza con el monómero que se encuentre presente en la misma. Esta situación se puede mantener hasta que otro radical entra ( $n=2$ ), pero debido

a que la terminación es alta, los dos radicales se nulifican de inmediato y la partícula vuelve a quedar inactiva ( $n=0$ ). Debido a la naturaleza aleatoria del proceso de adsorción (difusión), la partícula se activa e inactiva en intervalos aleatorios, pero en promedio, cada uno de los dos estados se encuentran presentes a la mitad del tiempo de residencia o se puede ver también como que la mitad de los radicales se encuentran presentes todo el tiempo. Por esta razón se tiene que  $\bar{n}=0.5$ . Este valor de  $\bar{n}$ , es considerado como sinónimo de la teoría de Smith-Ewart, cuando en realidad, sólo es un caso particular.

### 4.3 Implementación del modelo matemático propuesto

La implementación del modelo se realiza utilizando Python 3 como la plataforma para realizar la programación. La serie de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE, por sus siglas en inglés de *ordinary differential equation*) para  $dN/dt$ , se integraron de forma numérica a través del método numérica de Runge-Kutta de cuarto orden (RK04). Para cada uno de los pasos de evaluación de las derivadas, la concentración de las diferentes especies disueltas en la fase acuosa se calcula. Los datos restantes del modelo se obtuvieron de diversas referencias; se pueden encontrar en el Anexo 1.

La selección de Python 3 como plataforma de programación se debe principalmente a que es un lenguaje de alto nivel, como lo puede ser C, C++, Java, Pearl, entre otros [177]. Este tipo de programas deben de ser procesados antes de que puedan correr, este procesamiento extra requiere un poco de tiempo, lo que se puede convertir en una pequeña desventaja, pero en contraparte tiene enormes ventajas. La primera de ellas, corresponde a que es mucho más sencillo y toma menos tiempo escribir el programa, aunado a que son más cortos y sencillos de leer por lo que la corrección de errores es más sencilla. La segunda, es que los programas cuentan con portabilidad, es decir, se pueden correr en diferentes computadoras con pequeñas o nulas modificaciones [177].

La plataforma Python es ideal para proyectos que requieren de un desarrollo rápido ya que enmarca diferentes filosofías de programación, lo que lo hace ideal para aquellos programas que requieran flexibilidad. Los diversos paquetes y módulos con los que cuenta la dan versatilidad permiten ahorrar tiempo [178].

La mayoría de las plataformas de programación ofrecen diversas características de conveniencia, pero ninguna se jacta de la combinación y poder de las características que puede ofrecer Python y que a continuación se mencionan [178]:

- Puede ser embebido en otras aplicaciones y puede ser utilizado para crear macros.
- Es código libre por lo que puede ser usado y distribuido por diversas personas.
- Cuenta con una poderosa manipulación de texto y herramientas de búsqueda para aquellas aplicaciones que requieran manipulación de grandes cantidades de texto.
- Se pueden crear grandes aplicaciones, aunque no necesariamente chequea los programas antes de que corran.
- Incluye soporte para pruebas y chequeo de errores ya sea para módulos individuales o un programa completo.

La selección del método RK04 obedece principalmente a que es una generalización del método más sencillo de solución de ecuaciones diferenciales ordinarias, el método de Euler, el cual a pesar de tener diversas propiedades que lo hacen sencillo también tiene diversas limitaciones. El método de Euler se ilustra a continuación [179]:

$$y_{i+1} = y_i + f(t_i, y_i)h \tag{100}$$

donde  $f(t_i, y_i)$  es la ecuación diferencial evaluada en  $t_i$  y en  $y_i$ . El siguiente valor de  $y$  se puede predecir utilizando la pendiente (igual al valor de la primera derivada evaluada en el tiempo original  $t$ ) para extrapolar linealmente sobre el paso seleccionado  $h$ .

Debido a esto, se requieren generalizaciones, que conlleven un comportamiento número mejorado pero que mantengan, en la medida de lo posible, la característica de simplicidad. Los dos grandes objetivos que se requieren en un método de solución numérica, una mejor precisión y una mejor estabilidad numérica, deben de ser balanceados de tal manera que no se exceda tiempo de computo. Algunas de las aproximaciones que se han utilizado se mencionan a continuación [180]:

- Mayor número de cálculos en un paso (Multi-etapas). Esto se refiere principalmente en que en lugar de calcular la función objetivo ( $f$ ) una sola vez en cada paso de evaluación, se deben de buscar métodos que evalúen  $f$  (con diversos argumentos) dos o más veces en cada evaluación.
- Mayor dependencia con valores anteriores (Multi-valores). Posterior al primer paso de evaluación numérica, se pueden utilizar aproximaciones para el cálculo de  $y_n$ , no sólo para  $y(x_{n-1})$  y  $y'(x_{n-1})$ , si no también para  $y(x_{n-2})$  y  $y'(x_{n-2})$ , Después de varios pasos, existe una mayor cantidad de información disponible, por lo que en lugar de calcular el valor de  $y_n$  a través de formas muy complicadas utilizando sólo el valor de  $y(x_{n-1})$ , se puede considerar el uso de los valores anteriores obtenidos en pasos previos, conforme estos se van volviendo disponibles.
- Uso de derivadas de orden superior (Multi-derivativos). Para algunos problemas prácticos, es posible obtener las ecuaciones para la segunda y derivadas superiores de  $y$ , utilizando la expresión de  $y'$  dada por la ecuación diferencial. Esto abre la posibilidad de varias opciones a nivel computacional, que se pueden utilizar para mejorar los métodos de multi-etapas y los métodos de multi-valores. Si estas derivadas se encuentran disponibles, la opción más común para evaluarlas es a través del Teorema de Taylor.

En el esquema que se muestra en la Figura 54, se pueden observar cómo se organizan los

métodos numéricos de acuerdo a las aproximaciones mencionadas anteriormente.

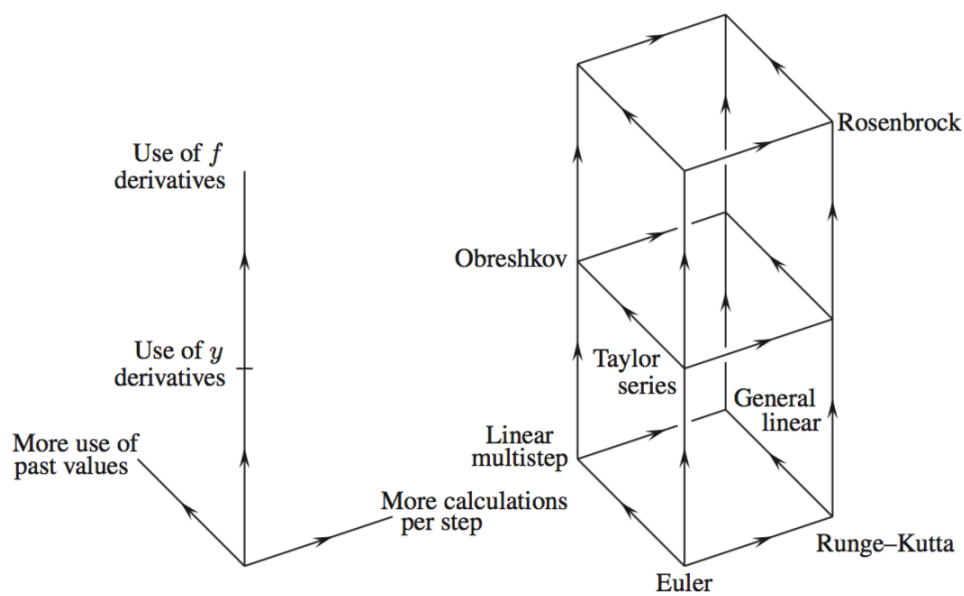


Fig. 54: Clasificación general de los métodos numéricos para la solución de ODE's [179].

Los métodos de Runge-Kutta (RK), pueden alcanzar la precisión de los métodos de Serie de Taylor (Multi-derivativos), sin la necesidad de realizar el cálculo de derivadas de orden superiores. Existen variaciones, pero de forma general se pueden calcular a través de la expresión [179]:

$$y_{i+1} = y_i + \phi h \tag{101}$$

donde  $\phi$  es llamada la función de incremento, que se puede interpretar como la pendiente representativa sobre el intervalo. Esta función se puede expresar de forma general como:

$$\phi = a_1 k_1 + a_2 k_2 + \dots + a_n k_n \tag{102}$$

donde  $a_n$  son constantes y  $k_n$  son el siguiente grupo siguientes ecuaciones:



$$\begin{aligned}
 k_1 &= f(t_i, y_i) \\
 k_2 &= f(t_i + p_1 h, y_i + q_{11} k_1 h) \\
 k_3 &= f(t_i + p_2 h, y_i + q_{21} k_1 h + q_{22} k_2 h) \\
 &\vdots \\
 k_n &= f(t_i + p_{n-1} h, y_i + q_{n-1,1} k_1 h + q_{n-1,2} k_2 h + \dots + q_{n-1,n-1} k_{n-1} h)
 \end{aligned}
 \tag{103}$$

donde  $p$  y  $q$  son constantes. Es de notar que el valor de  $k$ , se obtiene a través de relaciones de concurrencia, lo que hace el método muy eficiente en cálculos computacionales. El valor de las constantes  $a$ ,  $p$  y  $q$  dependen del orden ( $n$ ) del método de RK seleccionado, estos valores se obtienen a través de poner la ecuación (101) en términos de una serie de Taylor [179]. El método de RK04 es el más popular y se puede expresar a través de la ecuación de recurrencia:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)h
 \tag{104}$$

Se realizó el cálculo de la función modelo  $y' = -y + \sin(x)$  a través de los dos métodos numéricos mencionados con anterioridad y se probó adicionalmente el método de Heun. Este método mejora la estimación de la pendiente del método de Euler ya que involucra la determinación de dos derivadas en el intervalo de evaluación, una al principio y otra al final. Las dos derivadas se promedian para obtener un mejor valor estimado de la pendiente en el intervalo, esta ecuación se conoce como ecuación correctora [179]:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{f(t_i + y_i) + f(t_{i+1}, y_{i+1}^0)}{2} ; y_{i+1}^0 = y_i + f(t_i, y_i)h
 \tag{105}$$

En la Figura 55 se pueden mostrar la solución analítica y las aproximaciones realizadas por los modelos numéricos propuestos.

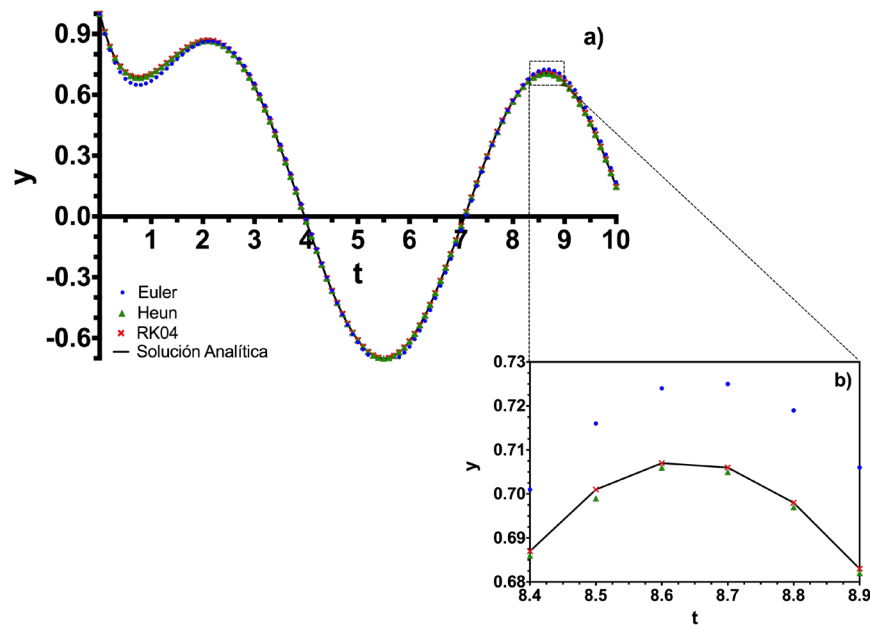


Fig. 55: Comparación de algunos métodos numéricos para la solución de ODE's. a) Se puede observar la comparación de la solución analítica de la ecuación con respecto a los métodos numéricos propuestos. b) Acercamiento que permite observar la precisión de los métodos numéricos utilizados.

Después de observar los resultados observados, se concluye que el método de RK04 es el que se aproxima más a la solución analítica de la ecuación propuesta, esto debido a la forma en cómo se realiza la aproximación numérica de la solución que es a través de ecuaciones de concurrencia entre las constantes  $k$  que al final es el cálculo de un promedio de cuatro pendientes que son ponderadas entre el intervalo de evaluación numérica, haciendo de este el más preciso en comparación con los otros dos métodos que se habían propuesto inicialmente.

# 5 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La sección de resultados se dividirá en tres diferentes secciones; la primera de ellas corresponde a la caracterización de las nano-partículas de sílice comerciales, la segunda de ellas a la caracterización físico-química de los látex obtenidos por polimerización en emulsión y la última corresponde al análisis de la cinética del polímero y el modelo matemático propuesto.

## 5.1 Caracterización de las nano-partículas de sílice comerciales

### 5.1.1 Caracterización de tamaño de partícula

Los resultados de la medición de DLS para la distribución en intensidad de las nano-partículas de sílice comerciales se pueden observar en la Figura 56.

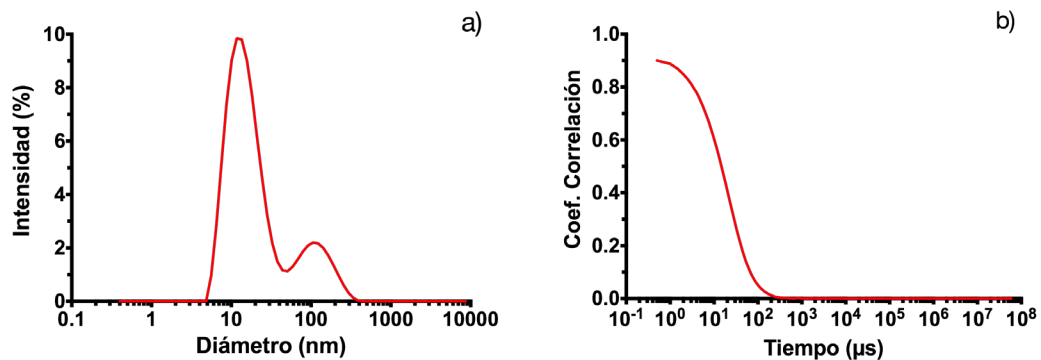


Fig. 56: Resultados del análisis de tamaño de partícula, a) muestra la relación entre la intensidad de luz y el diámetro de partícula, mientras que b) muestra el coeficiente de correlación de la luz dispersada.

De la gráfica (Figura 56.a), se puede ver que se tienen dos distribuciones de tamaño de partícula, una correspondiente a 25 nm y una a 130.2 nm. Si se comparan ambas distribuciones con la hoja de especificaciones del proveedor [181], se puede observar que cumple parcialmente, ya que sólo la primera distribución entra aproximadamente dentro del rango que es entre los 20 y 24 nm pero aun así es ligeramente más grande; la aparición de una segunda

distribución indica que no hay una homogeneidad total e indica la presencia de aglomerados de partículas dentro de la muestra; esto justifica realizar la caracterización para conocer las características reales del producto con el que se está trabajando.

Se puede también, observar el coeficiente de correlación de la intensidad de luz dispersada por las partículas de  $\text{SiO}_2$  (Figura 55.b). El punto en el que la correlación de la señal empieza a decaer proporciona información acerca del tamaño promedio de las partículas y el gradiente de caída proporciona información acerca de la polidispersidad de la distribución de tamaño dentro de la muestra [182]. En este caso, se obtiene el decaimiento a bajos tiempo de correlación, que ajusta bien con el tamaño de partícula obtenido que es pequeño y el gradiente de caída sin cambios, con una línea base obtenida a bajos tiempos, permite inferir baja polidispersidad en la muestra y se observa al tener sólo dos distribuciones de tamaño en las mediciones.

Es de notar que en la literatura existen diversos trabajos [183-186] que reportan que la estabilización de emulsiones utilizando partículas de sílice entre 10 y 20nm, pero las entidades realmente involucradas en la estabilización no son partículas individuales, sino agregados que cuentan con un tamaño promedio entre 100 y 200 nm; esto da pie a que la segunda distribución de tamaño tome relevancia al momento de realizar la estabilización Pickering en la polimerización.

### 5.1.2 Caracterización morfológica

Las imágenes obtenidas en SEM de las nano-partículas de sílice comerciales se muestran en la Figura 57.

En las imágenes se aprecian las nano-partículas de sílice con diversas ampliaciones y conforme se acercan, se aprecia que las nano-partículas no tienen una morfología bien definida, es decir no son completamente esféricas y su superficie es completamente irregular entre ellas mismas. Se realizó un análisis del tamaño de partícula mediante tratamiento de las im-

ágenes de SEM contando al menos 500 partículas para obtener una distribución estadísticamente sin variancia. La distribución se muestra en la Figura 58, la cual presenta un valor mínimo de 12.08nm, un valor máximo de 38.63nm y una desviación estándar de 2.79nm; el diámetro promedio en número es de 18.41nm. , esto no exime que existan partículas más pequeñas o más grandes dentro la muestra de nano-partículas de sílice.

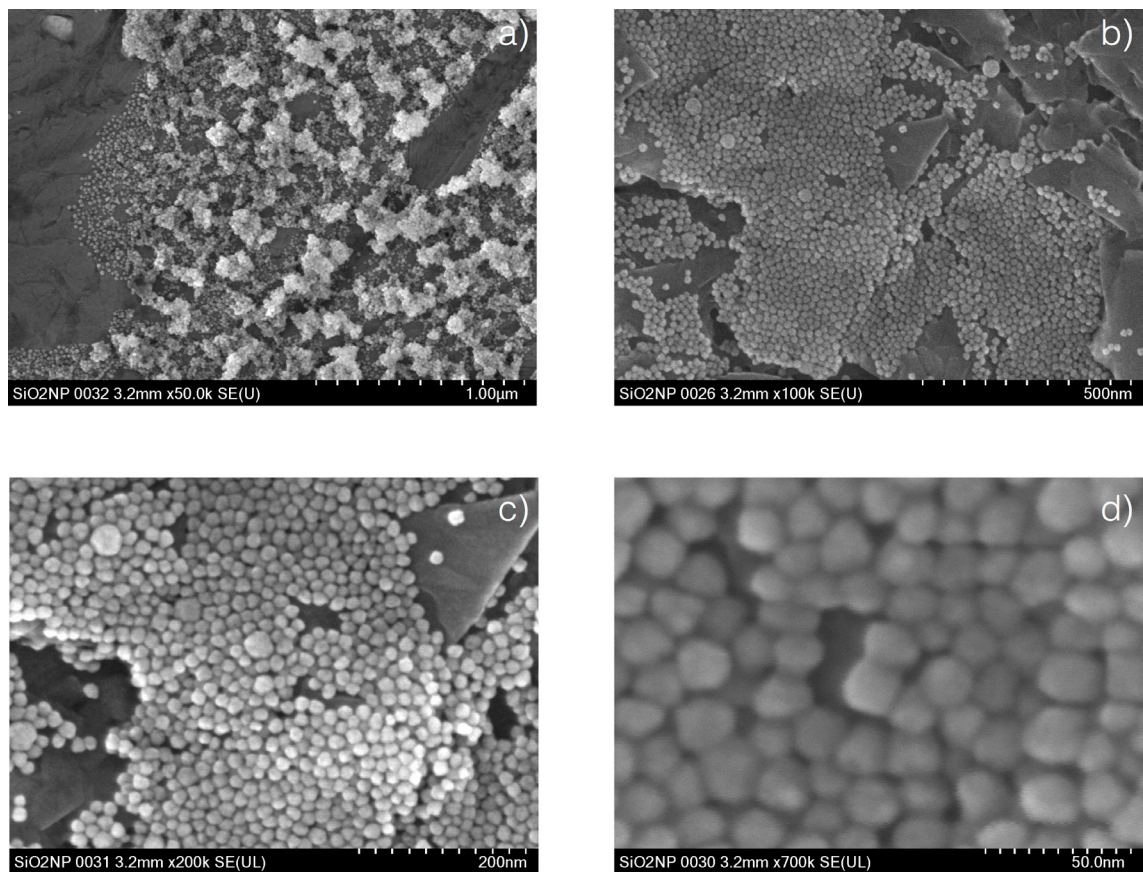


Fig. 57: Imágenes SEM de las nano-partículas de sílice a diversas ampliaciones: a) x50, b) x100, c) x200 y d) x700.

Cabe resaltar que existe una diferencia con los resultados obtenidos por DLS ya que el tamaño de partícula obtenido es de 25nm contra los 18.41nm del análisis de imágenes, una

explicación razonable para la diferencia que existe entre ambos resultados es que DLS mide el tamaño hidrodinámico de las partículas y este tiende a ser más grande que el tamaño obtenido a través del análisis de imágenes [187], además la segunda distribución que aparece en DLS, debida a los aglomerados formados en la muestra, se observa en la Figura 56.a y aparece debido a que dominan al momento de realizar la medición en el equipo de dispersión. Esta explicación se suma a que el análisis de imágenes da un promedio ponderado en número, a diferencia del de DLS es un promedio ponderado por intensidad y como se menciono, el promedio es mayor porque las partículas más grandes dispersan más luz que las pequeñas, por lo que ambos resultados no pueden ser directamente comparables.

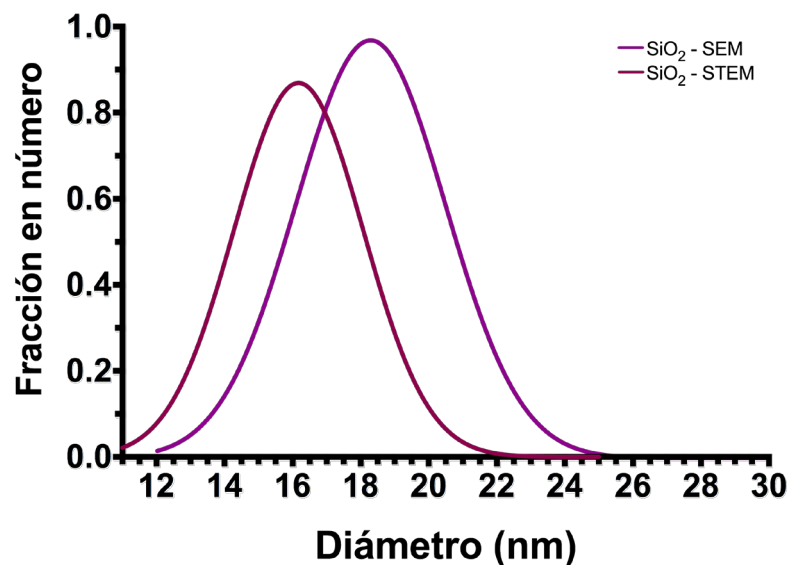


Fig. 58: Distribución normalizada del diámetro promedio ponderado en número de las nano-partículas de SiO<sub>2</sub>, obtenida de las imágenes de SEM y BFSTEM.

Se realizó un análisis adicional de las mismas nano-partículas de sílice comerciales a través de la técnica BFSTEM, se observan en la Figura 59.

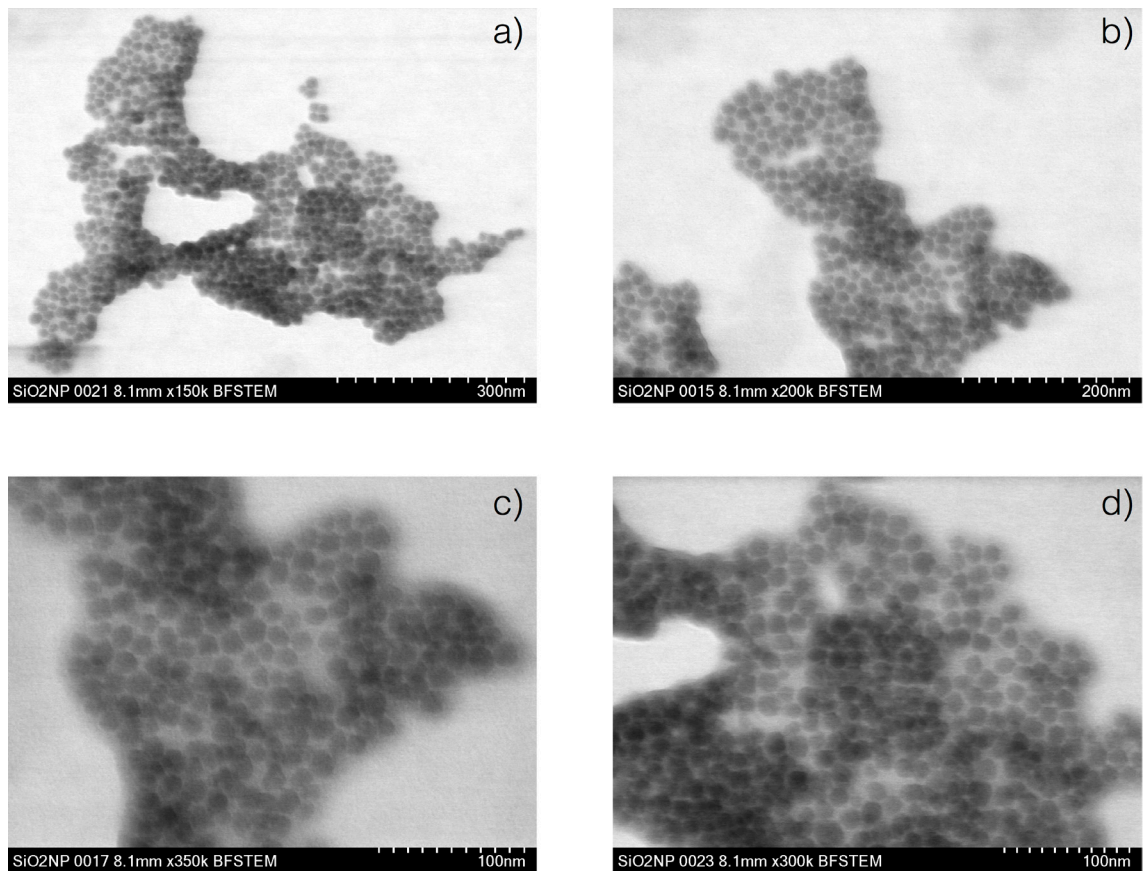


Fig. 59: Imágenes BFSTEM de las nano-partículas de sílice a diversas ampliaciones: a) x150, b) x200, c) x350 y d) x300.

Se puede seguir observando la morfología esférica irregular que presentan las partículas con la que se va a trabajar, pero adicionalmente se observa que alrededor de ellas existe un pequeño recubrimiento, este puede ser del contra anión que se utiliza para estabilizar las partículas y estas puedan estar disueltas en medio acuoso, para el LUDOX AS-40 es de amonio como se indica en su hoja de especificación [181].

Al igual que con las imágenes SEM, se realiza un análisis de tamaño de partícula (Figura 58) a través de las imágenes de BFSTEM, obteniendo una distribución con un diámetro promedio de 16.34nm, un diámetro mínimo de 11.84nm, un diámetro máximo de 24.19 y una desviación

estándar de 1.97nm. La diferencia de que este valor sea más pequeño con respecto al análisis de imágenes SEM y de DLS, es debido al recubrimiento de amonio antes descrito, que en DLS influye en el tamaño hidrodinámico reportado y que a través de SEM no se muestra, pero es visible a través de BFSTEM, indicando que el tamaño real (es decir, sin estabilizante) de las nano-partículas de sílice compradas es de 16.34nm.

### 5.1.2 Caracterización estructural

El resultado de la caracterización morfológica de las partículas de sílice comerciales se puede observar en la Figura 60.

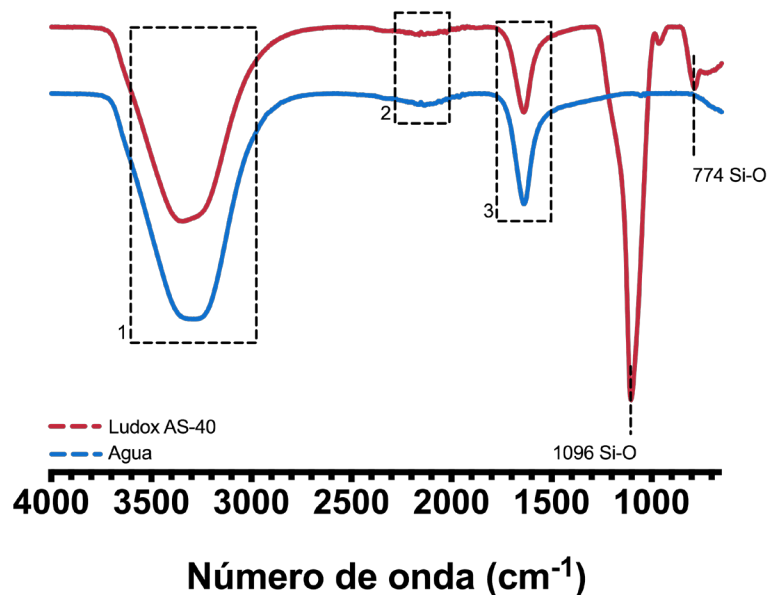


Fig. 60: Resultados de FTIR correspondiente a la muestra de las nano-partículas de sílice comerciales y su comparación con un espectro de agua destilada.

Como se muestra en la Figura 60 se tienen dos espectros, uno correspondiente a la muestra de las nano-partículas de sílice y otro correspondiente a una muestra de agua destilada; este último se toma con la finalidad de realizar una comparación ya que las nano-partículas de sílice



vienen disueltas en este medio y se encuentran en una determinada proporción en peso como lo muestra su hoja de especificaciones del proveedor [181].

Se pueden observar las bandas de vibración características del agua en las regiones marcadas como 1, 2 y 3 del espectro, que corresponden a vibraciones de  $\nu_1$  ( $3302\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_2 + L_2$  ( $2074\text{cm}^{-1}$ ) y  $\nu_2$  ( $1625\text{cm}^{-1}$ ) respectivamente. Dichas vibraciones se pueden atribuir a las diferentes interacciones del enlace H-O, siendo  $\nu_1$  una vibración de estiramiento simétrico,  $\nu_2$  una vibración de flexión y  $L_2$  una vibración de balanceo [188].

En ambos espectros se pueden encontrar las vibraciones antes mencionadas, pero en el espectro de la muestra de sílice se encuentran dos bandas de vibración adicionales correspondientes al enlace Si-O:  $\nu_1$  ( $1096\text{cm}^{-1}$ ) y  $\nu_2$  ( $774\text{cm}^{-1}$ ), éstas corresponden a una vibración de estiramiento asimétrico y de estiramiento simétrico respectivamente [187, 189]. Esto indica que el producto comprado es nano-partículas de sílice disueltas en agua como lo marca la hoja de especificaciones del proveedor y no existe ningún tipo de contaminación dentro del mismo.

### 5.1.3 Resultados de tensión interfacial

Cuando la concentración de agente emulsificante es baja y las interacciones electroestáticas son fuertemente suprimidas, las gotas que se forman inicialmente, en una suspensión de aceite en agua, tienden a la coalescencia rápidamente hasta que la superficie es protegida por una capa de partículas o moléculas. Esto generalmente es acompañado por floculación de puente debido a que se comparten las partículas o moléculas adsorbidas con gotas vecinas. Cuando la concentración del agente emulsificante es alta y las condiciones hidrodinámicas de emulsificación son adecuadas, el tamaño de la gota final depende principalmente de la tensión interfacial; por ello es importante realizar este tipo de mediciones [155].

En la Figura 61 se muestran los resultados de medición interfacial. Cabe aclarar que, debido

a las limitantes del método, los resultados se deben tomar con cierta reserva [190], también se ha demostrado que pueden existir variaciones debido al ángulo de contacto que existe entre las fases de aceite-agua que dependen principalmente de la técnica de medición y el tamaño y forma de la nano-partícula [121]. Adicionalmente las gráficas representan un promedio de al menos tres mediciones con su respectivo error.

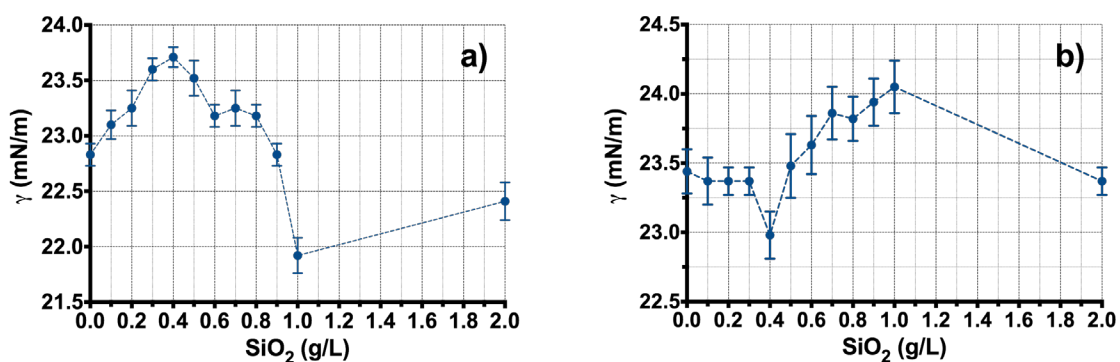


Fig. 61: a) Mediciones de tensión interfacial para la muestra de isobutirato de metilo con  $\text{SiO}_2$  en agua a 50 °C.  
b) Mediciones de tensión interfacial para la muestra de isobutirato de metilo con  $\text{SiO}_2$  en agua con presencia de APS a 2.5 g/L.

La tendencia convencional de los tensoactivos es que la tensión disminuye rápidamente al incrementar su concentración y al llegar a un cierto valor ya no disminuye tan rápido; esto es, antes del valor de la CMC existe un cambio notable de la pendiente negativa de los datos como se ilustra en la Figura 62. De la Figura 61 se observa que la sílice no sigue esta tendencia; más aún, es opuesta ya que en ciertos intervalos de concentración la tensión se incrementa.

Es de notar la disminución de tensión en ambos sistemas respecto a las condiciones iniciales ( $[\text{SiO}_2]=0$ ), es de  $\sim 0.6$  mN/m, lo cual es poco si comparamos directamente con surfactantes convencionales como se muestra en la gráfica de SDS (Figura 62).

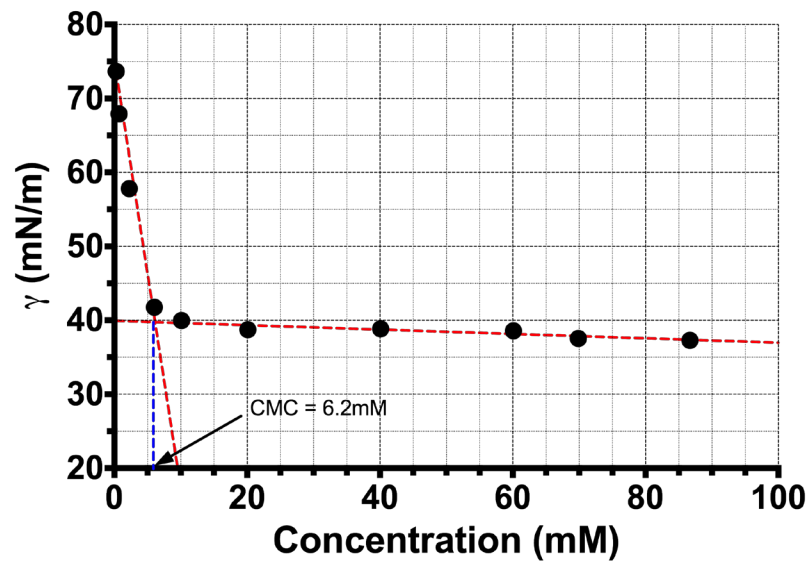


Fig. 62: Reducción de la tensión superficial del SDS en agua [191]. El valor obtenido para la CMC es de 6.2 mM y se observa una disminución de  $\sim 40$  mN/m con respecto al valor inicial de la tensión superficial en el agua.

Se ha demostrado que cuando se tienen nano-partículas (solas), actuando como agente tensoactivo, la tensión interfacial más relevante es la del valor que presenta la interface aceite-agua sola, es por ello que es complicado realizar emulsiones estabilizadas por partículas de tamaño pequeño [64, 155]; por esto mismo es que probablemente no exista un cambio significativo en los valores de tensión presentados en la Figura 61, aunado a que la medición que se realiza es de forma estática y que la temperatura de medición es de  $50^{\circ}\text{C}$  y se ha demostrado que arriba de  $30^{\circ}\text{C}$  puede existir desestabilización para algunos agentes estabilizantes Pickering [192].

Aunado a esto, existe un aumento en la cobertura de las partículas cuando existe separación de fases, que se espera que se detenga cuando la presión superficial ejercida (anillo de Du Noüy en el tensiómetro para nuestro caso) sobre la interfase líquido-líquido alcanza un valor

igual al de su tensión interfacial. Esto es de consideración en las emulsiones Pickering ya que el cambio en la tensión interfacial aparente es de cero (debido a esto no hay un gran cambio en la tensión interfacial en la interfase entre agua e isobutirato de metilo) cuando la presión ejercida tiene el mismo valor que la tensión interfacial, lo indica que las fuerzas que ocasionan aglomerados a través de coalescencia y *Ostwald ripening* desaparecen [121, 193], sustentando el comportamiento observado en la Figura 61.a donde el cambio en la tensión no es tan significativo como en los surfactantes convencionales.

Como se mencionó anteriormente, las gotas en una emulsión Pickering pueden compartir partículas a través de un fenómeno conocido como puenteo (o en inglés *bridging*) y se ha demostrado que pueden desprenderse a través de muy pequeñas fuerzas de corte y lo que permite que se puedan separar hacia la fase acuosa demostrando que la adsorción de las partículas no es irreversible [194], quitando un dogma que se tenía en las emulsiones Pickering y se ha estudiado su remezclado durante estas fuerzas de corte [195]. En este mismo trabajo [195], se observó que a través del estudio de emulsiones Pickering coloreadas, que existe un cambio en las partículas que se encuentran en la superficie que está dado no por coalescencia de partículas sino principalmente por un proceso de re-puenteo y des-puenteo que puede ser desactivado a través de la presencia de sales y esto ocasiona que no exista un intercambio adecuado de partículas entre las fases sin suprimirlo de forma completa; sustentando lo observado en la Figura 61.b, donde sólo existe un punto de disminución y en general hay un aumento en la tensión interfacial dado tanto por la separación de las partículas en la interfase debido a la fuerza ejercida por el anillo de Du Noüy y que no puedan volver a mezclarse de forma adecuada debido a la presencia de la sal de amonio APS, ocasionando una desestabilización en las fuerzas de cohesión y por lo tanto se refleje en el aumento mostrado.

Otra explicación consiste en que las partículas no se encuentran en ambas fases (es decir,

no se humedecen), están cargadas y completamente inmersas en la fase de aceite a través de un balance de carga inducida de atracción y repulsión ocasionado por fuerzas de Van der Waals, estabilizando así la emulsión. Las implicaciones de este tipo de mecanismo es que las partículas también se puedan desprender de la interface [196]. Esto se observa en los resultados de la Figura 61.b, ya que debido a la presencia de la sal existe un cambio en la tensión que aumenta y posteriormente regrese a un valor parecido al de la interfase con la presencia de sal, sin embargo, existe un punto donde las fuerzas de atracción y repulsión de las partículas permiten que exista un punto de disminución en la tensión interfacial antes de desprenderse de la interfase y se observe el aumento antes mencionado.

Debido a la complejidad de las técnicas que se requerirían utilizar para explicar claramente los resultados obtenidos y dado que existe más de una propuesta para su explicación, éstos cumplen con la función de dar una idea aproximada de la cantidad de  $\text{SiO}_2$  en g/L, que se debe de utilizar en los sistemas de polimerización, los cuales corresponden al valor mínimo de ambas curvas, siendo de  $[\text{SiO}_2]=1$  g/L y  $[\text{SiO}_2]=0.4$ g/L de la curva en ausencia y presencia de APS respectivamente.

## **5.2 Caracterización de las nano-partículas de polímero**

### 5.2.1 Caracterización estructural

Los resultados de la caracterización estructural de las nano-partículas de polímero se pueden observar en las Figura 63 y en la Figura 64, correspondientes a la comparación del monómero contra el polímero con tensoactivo para confirmar que se llevó a cabo la reacción de polimerización y a la comparación de las muestras conforme incrementa el contenido de sílice en las mismas, respectivamente. Cabe recordar que las mediciones se realizaron por la técnica de ATR lo que implica que el análisis de las muestras es superficial.

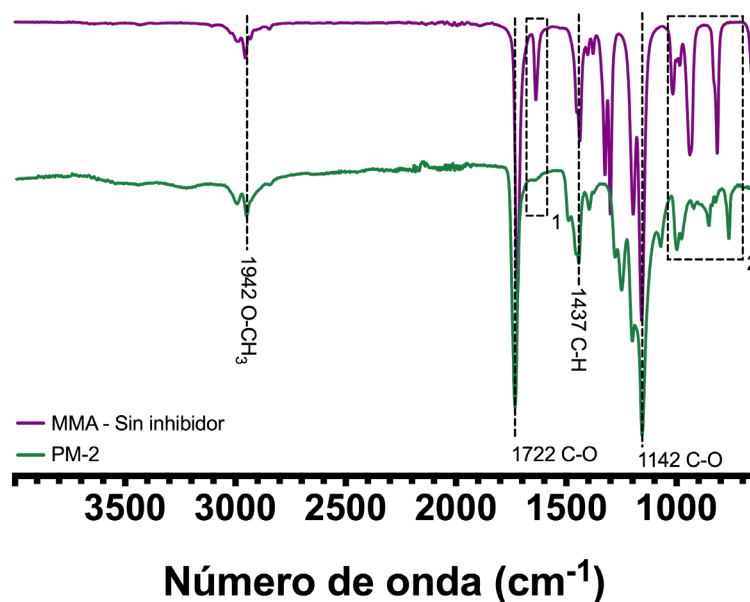


Fig. 63: Resultados de FTIR correspondiente a la muestra de las nano-partículas de polímero con tensoactivo y su comparación con un espectro de monómero.

De la Figura 63, se puede observar las vibraciones  $\nu_1$  ( $2953\text{cm}^{-1}$ ) de un metóxido ( $\sim\text{O}-\text{CH}_3$ ) en estiramiento simétrico,  $\nu_2$  ( $1722\text{cm}^{-1}$ ) y  $\nu_2$  ( $1142\text{cm}^{-1}$ ) de C-O en flexión y  $\nu_3$  ( $1437\text{cm}^{-1}$ ) de C-H en flexión [34, 197, 198]; que corresponden tanto al monómero como al polímero, ya que como se ha mencionado, tienen la misma composición del monómero al ser reacciones de adición [65, 66, 75]. Se observan dos zonas de comparación marcadas como 1 y 2; la zona 1 corresponde a la desaparición de la vibración  $\nu$  ( $1636\text{cm}^{-1}$ ) del enlace C=C en estiramiento y la zona dos corresponde a una vibración  $\nu$  ( $932\text{cm}^{-1}$ ) fuera del plano característica de los acrilatos ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ) que se ve disminuida al momento de realizar la reacción y es modificada por una vibración  $\nu$  ( $747\text{cm}^{-1}$ ) correspondiente a la formación de moléculas insaturadas ( $\text{CH}_{2n}$  con  $n>4$ ) [199]. La comparación de estas dos últimas zonas, indican que la reacción de polimerización se llevó a cabo y el producto obtenido es poli(metil metacrilato) y no poli(ácido metacrílico), otro producto de la reacción de polimerización de MMA, debido a la aparición

de la vibración del grupo metóxido ( $2953\text{ cm}^{-1}$ ) que indica que no existió la hidrólisis del éster presente en el monómero MMA o en el polímero de PMMA.

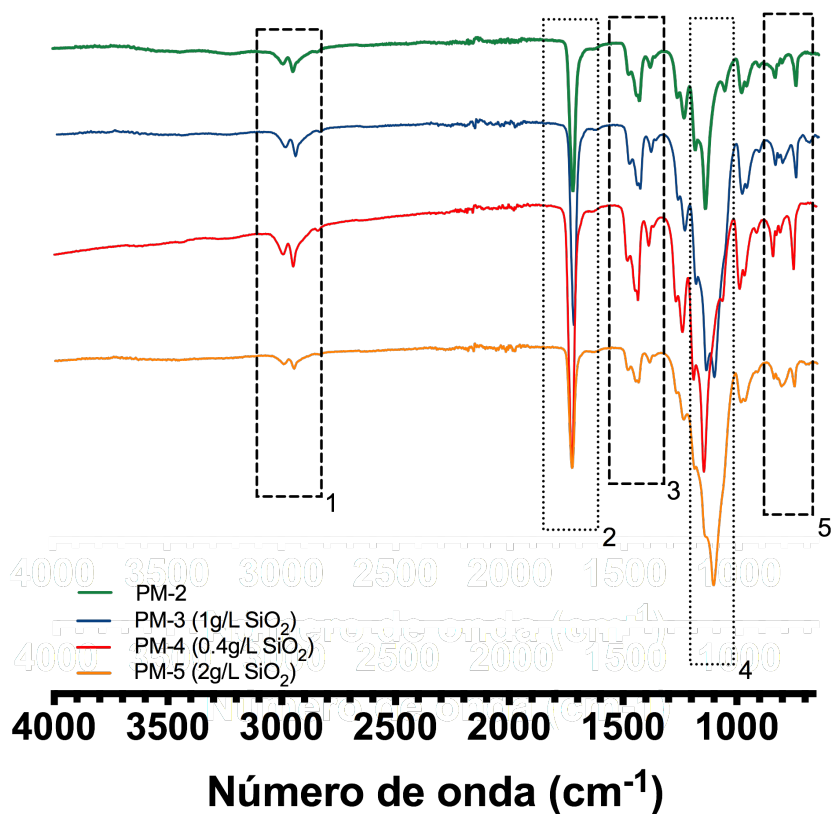


Fig. 64: Resultados de FTIR correspondiente a las muestras de las nano-partículas de polímero con tensoactivo y con diferentes concentraciones de  $\text{SiO}_2$ .

En la Figura 64 se aprecian todas las síntesis realizadas para las nano-partículas de polímero y se pueden observar cinco diferentes zonas de comparación. La zona 1 corresponde a la vibración  $\nu_1$  ( $2953\text{ cm}^{-1}$ ) de un metóxido ( $\sim\text{O-CH}_3$ ) en estiramiento simétrico, la zona 2 corresponde a la vibración  $\nu_2$  ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) de C-O en flexión y la zona 3 corresponde a la vibración  $\nu_3$  ( $1437\text{ cm}^{-1}$ ) de C-H en flexión [34, 197, 198]. En las últimas dos zonas (zona 4 y zona 5) se pueden observar cambios en el espectro conforme se aumenta la cantidad de sílice dentro de

la polimerización; para la zona 4, la vibración  $\nu_2$  (1142cm<sup>-1</sup>) correspondiente a C-O en flexión, se ve recorrida a  $\nu$  (1096cm<sup>-1</sup>) que corresponde a una vibración de Si-O en estiramiento asimétrico, este efecto se observa de forma clara en la muestra PM-3 (1g/L de SiO<sub>2</sub>), donde existe la aparición de ambos picos, pero conforme aumenta la cantidad de sílice, la vibración de Si-O domina y se observa de forma más clara e incluso se ensancha y se vuelve predominante en la muestra PM-5, para la zona 5 se ve conforme aumenta la cantidad de sílice una disminución en la vibración  $\nu$  (747cm<sup>-1</sup>) correspondiente a moléculas insaturadas (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> y un aumento en la vibración de  $\nu$  (774cm<sup>-1</sup>) correspondiente a Si-O en estiramiento simétrico.

Estos resultados pueden indicar dos cosas, la primera es que conforme aumenta la cantidad de sílice en la muestra, aumenta la cobertura del polímero formado y por lo tanto esto se puede ver reflejado en la estabilidad del látex formado y así en el aumento de las bandas del espectro de FTIR; o que conforme se aumenta la cantidad de sílice en la muestra, hay una menor formación de partículas de polímero debido al fenómeno de coagulación y que exista una mayor cantidad de partículas de SiO<sub>2</sub> en el medio y esto se vea reflejado en el aumento de las bandas en el espectro FTIR.

### 5.2.2 Caracterización morfológica

El análisis morfológico de las muestras se realizará conforme se va aumentando la concentración de SiO<sub>2</sub> en la muestra, es decir, primero se analizará la muestra PM-4 (0.4 g/L de SiO<sub>2</sub>, Figura 67), después la muestra PM-3 (1.0 g/L de SiO<sub>2</sub>, Figura 68) y finalmente la muestra PM-5 (2.0 g/L de SiO<sub>2</sub>, Figura 69).

De igual forma que lo realizado por las nano-partículas de sílice, se realiza un análisis de imágenes, midiendo un número pertinente de partículas (alrededor de 300) dentro de la imagen para poder obtener una estadística confiable. Este análisis para todas las muestras se puede observar en la Tabla 2; las distribuciones correspondientes se muestran en la Figura 65.



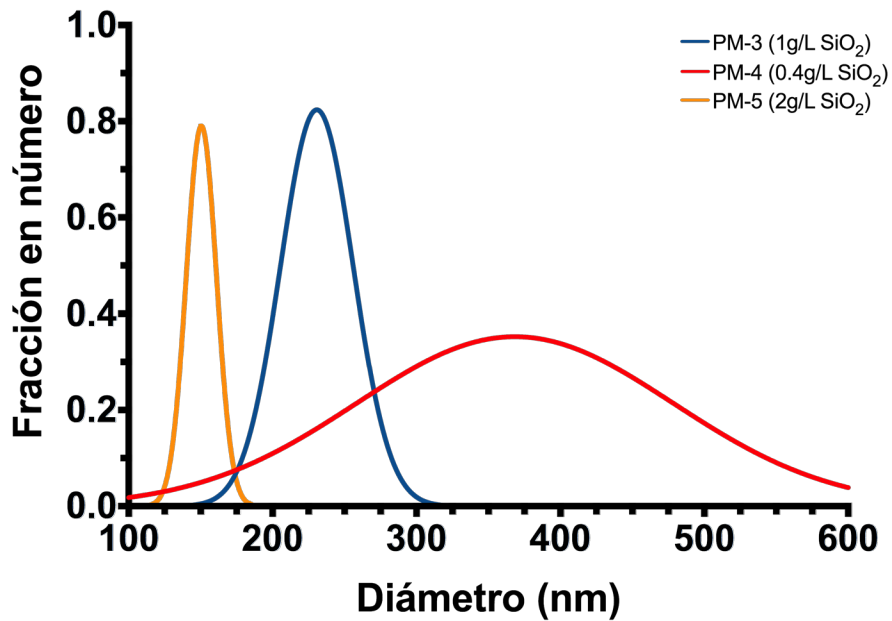


Fig. 65: Distribución normalizada del diámetro promedio ponderado en número de las nano-partículas de polímero, obtenida del análisis de imágenes de SEM.

Tabla 2. Resultados del tamaño de partícula, para los látex sintetizados, a través del análisis de imágenes

Muestra	Mínimo	Máximo	Promedio	Desviación estándar
PM-4	225.27	493.70	372.03	74.71
PM-3	163.07	331.27	233.29	28.44
PM-5	133.78	182.45	151.97	10.92

\* Todas las unidades que se presentan se encuentran en [nm]

De primera instancia a través del análisis del tamaño de partícula, queda una tendencia muy clara: conforme aumenta el contenido de sílice en la muestra, disminuyen tanto el tamaño de partícula como la amplitud de la distribución medida como la desviación estándar. Esto se puede explicar de forma más clara al observar las imágenes de SEM que a continuación se

muestran. Esto puede ser indicativo de que al tener mayor contenido de sílice, se favorece la nucleación de partículas por encima del crecimiento de las mismas, dando así una mejor distribución de tamaño y por lo tanto una menor dispersión [10].

Para las muestra de referencia, se pueden observar sus imágenes en la Figura 66; de éstas, se puede ver que no existe ninguna partícula de polímero como se esperaba, en cambio, se pueden observar como si existiera una red polimérica. La formación de esta red, se puede atribuir al efecto del tensoactivo libre (que no fue absorbido por las partículas de polímero en crecimiento) que haya quedado en la muestra, que al momento de irse secando, haya migrado a la superficie y cree una película que no permita observar las nano-partículas de polímero de forma adecuada y de la impresión de formación de una red polimérica como se mencionó.

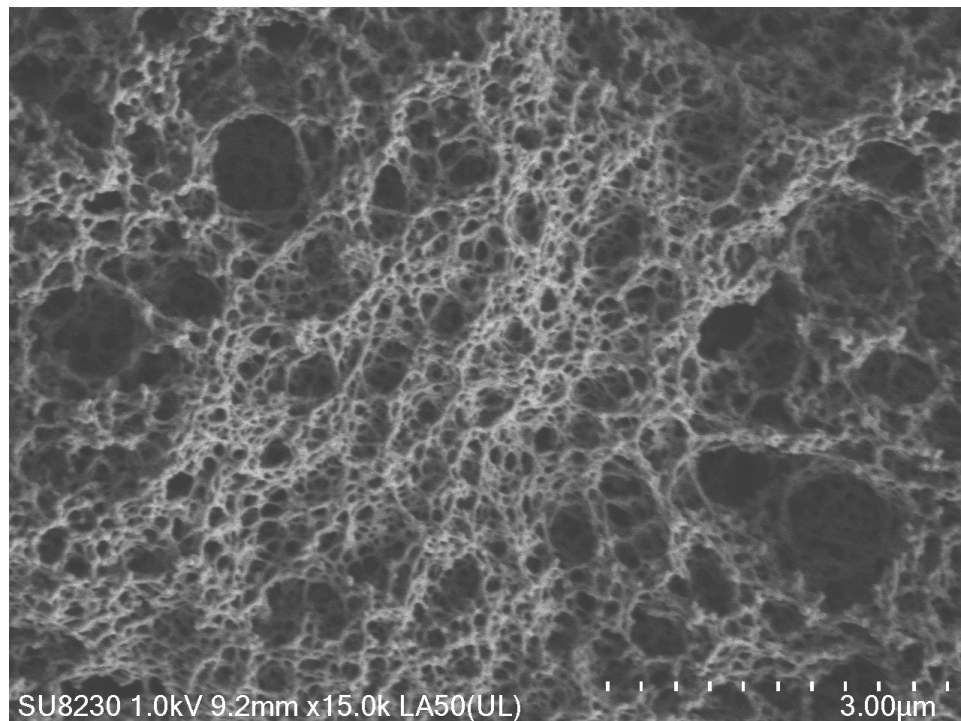


Fig. 66: Imágenes de SEM para las muestras de nano-partículas de polímero sintetizadas con SDS a diversas ampliaciones: a) x30 y b) x50.

De la Figura 67 podemos observar las partículas de polímero sintetizadas con bajo contenido de sílice (PM-4). Se observa que, de forma mayoritaria, las partículas se encuentran aglomeradas (Figura 67.b, Figura 67.c y Figura 67.d), algunas con nula estabilidad ya que incluso se encuentran huecas y semi-colapsadas (Figura 67.a) y en algunas se observa que junto a las partículas de polímero se encuentran aglomerados de las partículas de sílice pero sin formar ningún tipo de recubrimiento en las partículas del látex sintetizado (Figura 67.c y Figura 67.d).

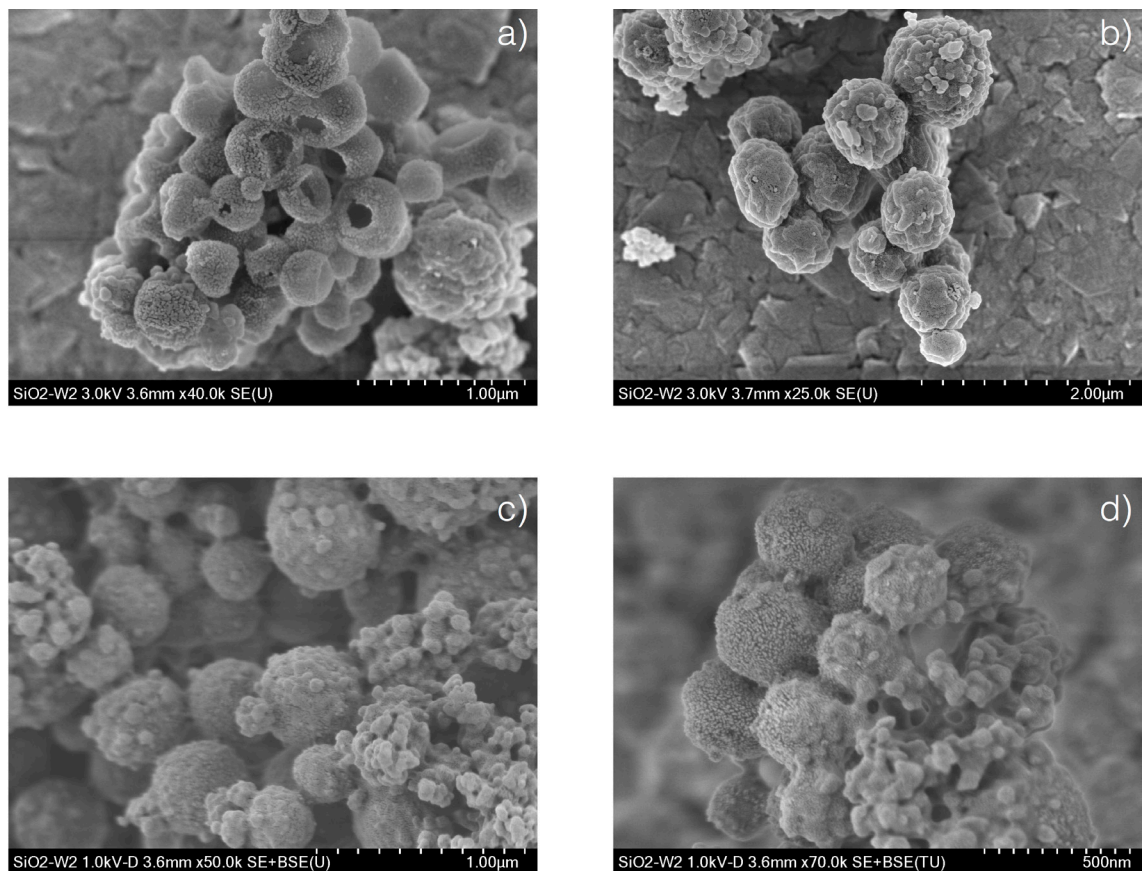


Fig. 67: Imágenes SEM de la muestra PM-4 (0.4 g/L de  $\text{SiO}_2$ ), a diversas ampliaciones: a) x40, b) x25, c) x50 y d) x70.

Los resultados confirman lo reportado en la literatura para bajos contenidos de sílice en la síntesis de PMMA en el sentido de que los experimentos tienden a fallar debido al fenómeno de coagulación como se observa [9, 10]. Este resultado es importante ya que dependiendo del tipo de estabilizador en las nano-partículas de sílice (el reportado en la literatura es LUDOX TM-40 y su contra-anión es de sodio), el fenómeno que se observa es similar, ya que en nuestro caso hay adherencia de nano-partículas en forma de aglomerados.

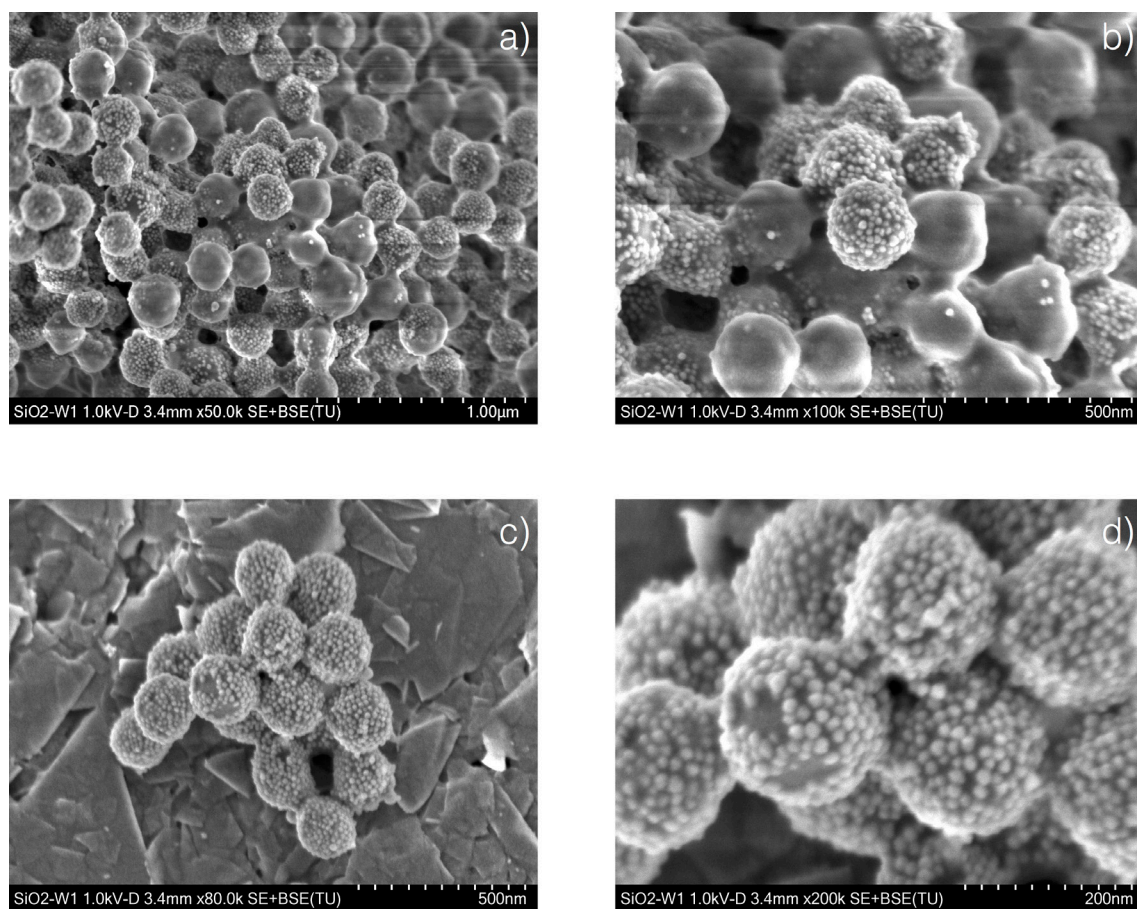


Fig. 68: Imágenes SEM de la muestra PM-3 (1.0 g/L de SiO<sub>2</sub>), a diversas ampliaciones: a) x50, b) x100, c) x80 y d) x200.

En la Figura 68, se pueden observar las partículas de polímero sintetizadas con la concen-

tración de menor tensión interfacial en presencia del iniciador (PM-3). A diferencia de bajos contenidos de sílice, se pueden observar partículas que se encuentran recubiertas y otras que no (Figura 68.a y Figura 68.b). Aquellas que tienen el recubrimiento, se puede observar que no es de forma completa ya que hay secciones que no contienen nano-partículas y esto permite que las partículas se encuentren unidas unas con otras mediante “puentes” de polímero, formando agregados (Figura 68.c y Figura 68.d).

Adicionalmente los huecos observados en estas partículas de polímero, se pueden atribuir a la humectabilidad entre el polímero/monómero con las nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  y con las repulsiones electrostáticas ocasionadas entre las nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  y la superficie de la partícula de polímero [9]

En la Figura 69, se pueden observar las partículas de polímero sintetizadas con la concentración parecida a la reportada en un estudio cinética en la literatura [200], que corresponde a la muestra PM-5. A diferencia de las muestras anteriores, en esta ocasión se puede observar en todas las imágenes un recubrimiento completo de las nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  en las partículas de polímero e incluso se pueden observar partículas individuales (Figura 69.d), que a pesar de estar juntas no se aprecia que se encuentren fusionadas en cierto grado (unidas por “puentes” de polímero).

De lo expuesto hasta aquí en relación a las Figuras 67, 68 y 69, resulta evidente que al tener mayor contenido de  $\text{SiO}_2$ , se tiene mayor disponibilidad del mismo y por lo tanto mayor cobertura de las partículas de polímero con las partículas de  $\text{SiO}_2$ . La Figura 69.c y Figura 69.d, son un indicativo claro de que se ha logrado una cobertura completa y se ha evitado la fusión parcial entre partículas de polímero ya que no se observan “puentes” de unión entre ellas. Esto es un indicativo de que su estabilidad pueda ser comparable a las partículas de látex formado de forma convencional.

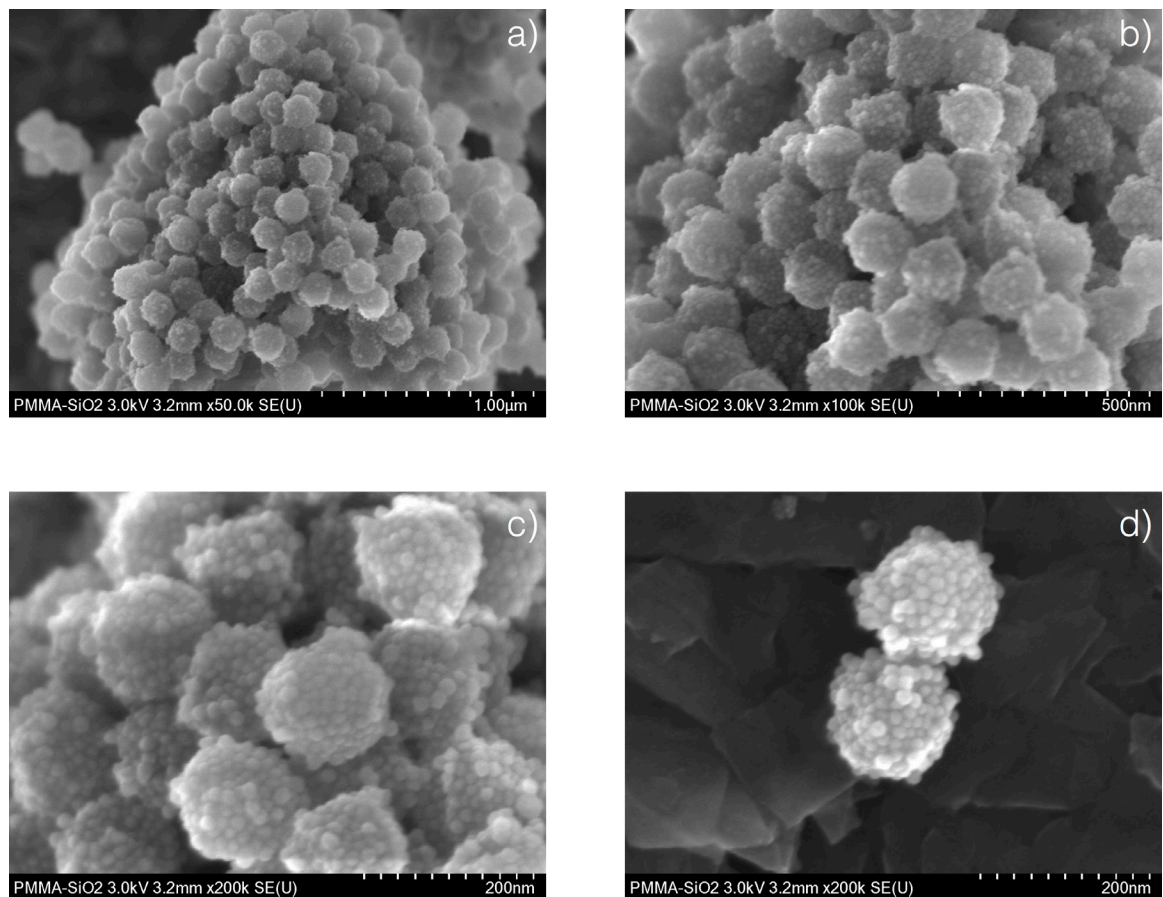


Fig. 69: Imágenes SEM de la muestra PM-5 (2.0 g/L de  $\text{SiO}_2$ ), a diversas ampliaciones: a) x50, b) x100, c) x200 y d) x200.

También se puede observar, que a diferencia de las imágenes de la muestra PM-3 (Figura 68), al no existir huecos, es indicativo de que en esta concentración las fuerzas de repulsión entre las nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  y la superficie del polímero son nulas y permite que el recubrimiento sea completo.

Estos resultados son consistentes con los obtenidos del análisis estructural, ya que conforme aumenta la cantidad de sílice, aumenta la cobertura de  $\text{SiO}_2$  en las nano-partículas de polímero e incluso para PM-5, existe mayor cantidad de  $\text{SiO}_2$  superficial que de polímero, esto refleja el aumento de las bandas de Si-O en comparación con las bandas de C-H y de

carbonos insaturados  $\text{CH}_2$  que se ven disminuidas en los espectros de FT-IR de la Figura 64.

### 5.2.3 Caracterización elemental

Se realizó la caracterización elemental por la técnica de EDS al mismo momento que se tomaban las imágenes de SEM para la muestra PM-5 y se observa la Figura 70.

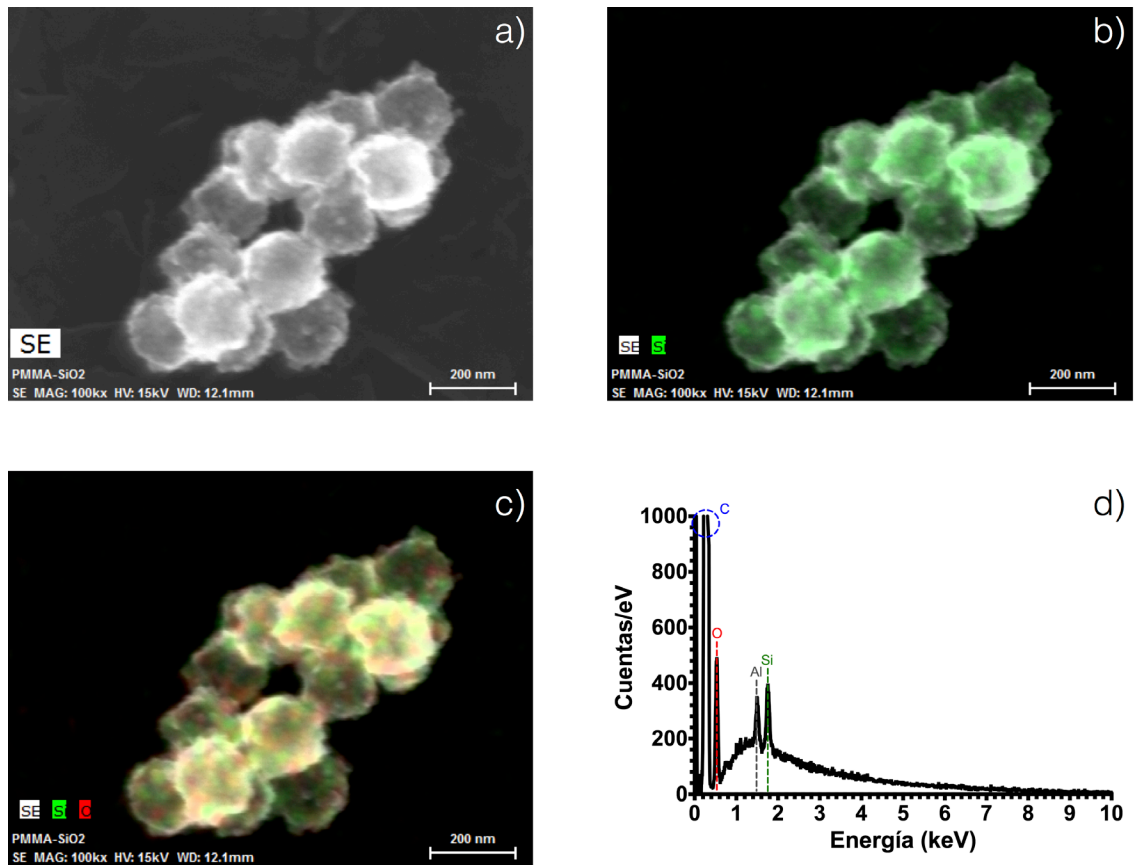


Fig. 70: Análisis elemental de la muestra PM-5 (2.0 g/L de  $\text{SiO}_2$ ), se puede observar a) el canal de electrones secundarios, b) el canal de silicio, c) el canal de Si + O y d) el espectro de energía dispersiva obtenido, donde se observan todos los elementos en la muestra.

De las imágenes obtenidas (Figura 70.b y Figura 70.c), se puede observar que el recubrimiento, que es lo que le da forma de frambuesa a la muestra (Figura 70.a), es prácticamente  $\text{SiO}_2$

debido a la aparición de los elementos constituyentes de las nano-partículas, que al momento de realizar la observación sólo a través de estos canales se aprecia su aparición en la superficie. Esto confirma que las partículas de polímero se encuentran efectivamente recubiertas en su totalidad por las nano-partículas de  $\text{SiO}_2$ .

Esto se ve reafirmado a través del espectro de emisión obtenido (Figura 70.d), donde se puede observar todos los elementos constituyentes de la muestra. La aparición de carbono (C) es debido a la tintura utilizada para soportar la muestra y parte de la misma naturaleza del polímero sintetizado. El pico de aluminio (Al) se debe al uso del porta-muestras para la observación. El oxígeno (O) tiene dos contribuciones, una debido a la naturaleza de la cadena del polímero (grupo éster del ion metacrilato de la molécula de monómero) y la segunda debido a la presencia de las nano-partículas de  $\text{SiO}_2$ . Finalmente, la aparición del pico Si se puede atribuir totalmente a las nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  ya que es la única fuente de este elemento en la muestra.

#### 5.2.4 Caracterización de propiedades térmicas

##### *5.2.4.1 Termogravimetría*

En la Figura 71.a, se puede observar los resultados de las curvas de TGA para todas las muestras sintetizadas. Se puede observar que las muestras presentan una descomposición térmica alrededor de los  $390^\circ\text{C}$  y la muestra de mayor contenido de  $\text{SiO}_2$  (PM-5) se encuentra ligeramente recorrida y comienza en  $\sim 400^\circ\text{C}$  como lo indica el diagrama de DTGA (Figura 71.b).

Para la polimerización por radicales libres de PMMA puro, se deben observar tres etapas de pérdida de masa características. La primera de ellas corresponde a la escisión de enlaces peróxidos o hidroperóxidos formados por la combinación del monómero con oxígeno resid-



ual dentro del reactor. Adicionalmente, esta descomposición se debe a los enlaces formados debido a terminación por combinación; estos se rompen a muy bajas temperaturas produciendo radicales libres los cuales pueden actuar en un proceso de des-polimerización por transferencia de cadenas cuando se aumenta la temperatura. La segunda pérdida corresponde a una ruptura de las terminaciones insaturadas creadas a partir de la terminación por desproporción, este proceso involucra la ruptura homolítica del enlace C-C del grupo vinílico. La última etapa se debe a una combinación de procesos aleatorios de descomposición en toda la cadena del polímero [201].

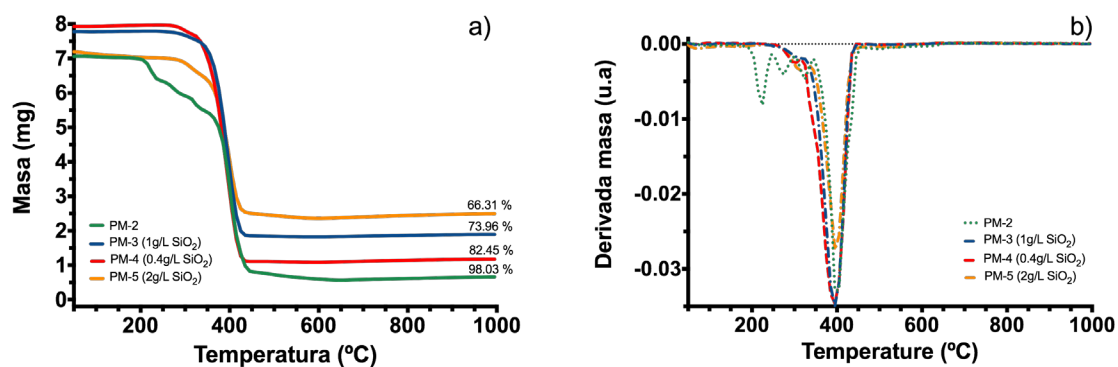


Fig. 71: Curvas de a) TGA y b) DTGA para todas las muestras poliméricas sintetizadas.

Para las muestras que poseen SiO<sub>2</sub> (de PM-3 a PM-5), se puede observar sólo un paso de degradación, correspondiente a escisiones aleatorias sobre la cadena polimérica. Esto indica principalmente dos cosas, la primera de ellas es que la reacción dentro del reactor se realizó completamente bajo una atmósfera inerte, es decir, el flujo de nitrógeno dentro del reactor al momento de realizar la reacción fue adecuada y, segunda, es que la terminación del PMMA se da principalmente por desproporción [78]. Es por esto que no se puede observar el primer pico de descomposición; adicionalmente, esto se aúna a que la presencia de las partículas de SiO<sub>2</sub>,

afecta esta estabilidad comparándose a la estabilidad del polímero utilizando un tensoactivo y causando las desviaciones con respecto a la polimerización de PMMA puro, suprimiendo así la degradación térmica de los enlaces más débiles y ocasionando una descomposición hasta los 395°C y a mayor contenido un ligero corrimiento hasta los 400°C.

Se puede atribuir el aumento de la estabilidad térmica, no sólo a la estructura que adquiere el polímero, sino también a una serie de factores estéricos que juegan un papel importante en el movimiento térmico de las cadenas poliméricas. También este aumento en la estabilidad térmica se puede observar por el hecho de que conforme se aumenta la cantidad de sílice, hay una disminución en la degradación de la muestra, lo cual se puede interpretar como una mayor cantidad de residuo de  $\text{SiO}_2$  en el rango de temperatura estudiado, esto se puede ver como un aumento en la resistencia del polímero en contra de la inflamabilidad [202].

Adicionalmente, se puede observar que conforme se aumenta la cantidad de sílice, también en la gráfica de DTGA se observa una disminución en el pico mínimo de la derivada, lo que indica que se la degradación se presenta a menor masa del polímero y refleja una vez más que existe una mayor cantidad de  $\text{SiO}_2$  dentro de la muestra.

#### 5.2.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

En la Figura 72 se pueden apreciar los resultados obtenidos para las curvas de DSC de todas las muestras sintetizadas.

Es de destacar que estos resultados, que a continuación se presentan, se deben de tomar con cierta precaución, debido a que el equipo es un TGA que tiene un DSC acoplado, por lo que los resultados mostrados son transiciones cualitativas que complementan de los resultados mostrados para TGA. Para realizar de forma más precisa y completa un análisis de calorimetría diferencial, se deben de realizar en un equipo específico y con otras técnicas que permitan obtener resultados completos de todas las transiciones térmicas que sufre la muestra

y relacionarlo incluso con propiedades físicas como la cristalinidad del polímero para calcular la sección amorfa rígida y móvil y a través de esto incluso conocer la cantidad de  $\text{SiO}_2$  depositada en la superficie del polímero [203,204].

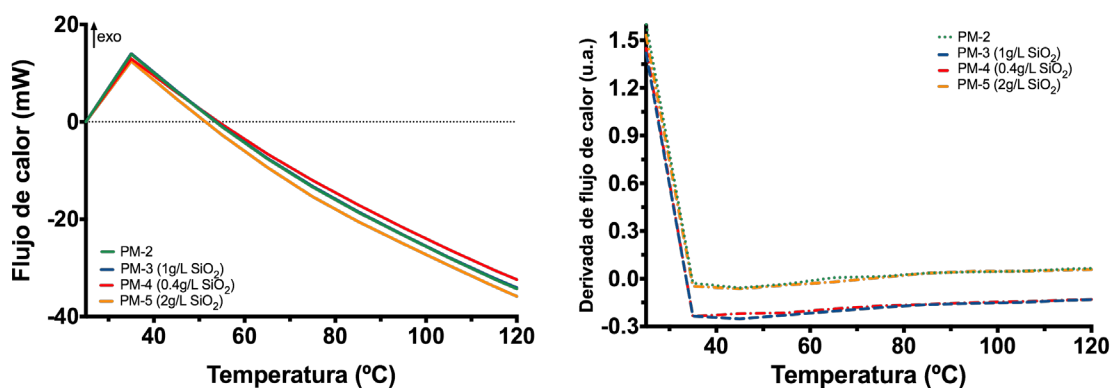


Fig. 72: Curvas de a) DSC y b) DDSC para todas las muestras poliméricas sintetizadas.

Cabe destacar adicionalmente, que el equipo no ofrece una corrección de línea base adecuada, por lo que las curvas se pueden observar con una tendencia decauyente. Como se puede observar en la Figura 72.a, sólo se puede observar una transición exotérmica alrededor de los 35 °C y se puede atribuir a un proceso de homogeneización del flujo de calor dentro de la muestra antes de observar las transiciones térmicas deseadas (principalmente la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ ), de las cuales no se puede observar ninguna en la gráfica presentada.

El que no se pueda observar de forma clara ninguna de las transiciones térmicas esperadas se debe principalmente a la velocidad de calentamiento que es de 20 °C/min, ya que lo que se deseaba observar era la degradación del polímero por TGA; esto fue a costa de perder resolución en DSC. Para confirmar, se decidió obtener la derivada del flujo de calor (Figura 72,b) y en esta nuevamente sólo se puede observar el pico de transición inicial que es la homogeneización del flujo de calor dentro de la muestra, sin que se pueda observar ninguna otra

transición de forma clara.

Es recomendable realizar nuevamente las mediciones, pero utilizando una velocidad de calentamiento adecuada (entre 1 y 5 °C/min) para que no se enmascaren las transiciones y se pueda realizar un análisis térmico de las muestras de forma adecuada y completa.

### 5.2.5 Conversión final por gravimetría

Antes de presentar los resultados de conversión por gravimetría, se presenta en primera instancia, el esquema específico de reacciones de la polimerización en emulsión del PMMA, utilizando como iniciador APS en la Figura 73.

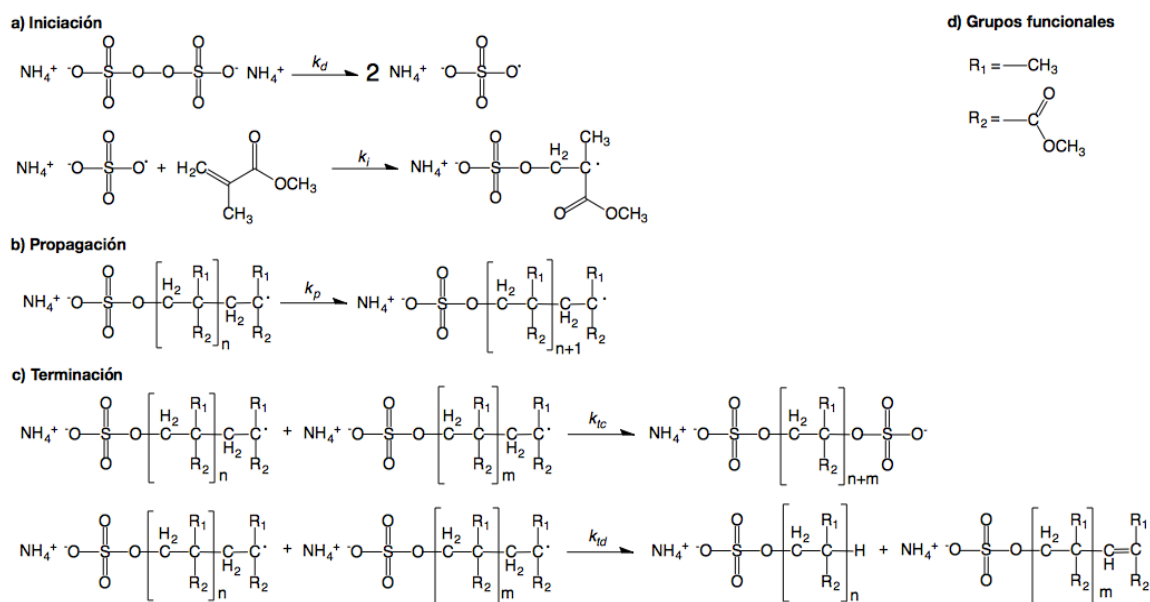


Fig. 73: Reacción de polimerización de radicales libres del MMA en presencia de APS; se muestran los pasos que se llevan en la reacción como a) iniciación, b) descomposición y c) terminación con sus respectivas constantes cinéticas. Los grupos funcionales en d), corresponden a un metil y a un metoxi-carbonil, en el resto de reacciones se muestran como R1 y R2 respectivamente, por simplicidad del esquema.

En el esquema se observa en el paso a), la descomposición homolítica del APS generando

así dos radicales libres, los cuales pueden interactuar de forma individual con una molécula de MMA, ocasionando la ruptura del doble enlace y la generación de un nuevo radical formado por una molécula de iniciador y una molécula de monómero. En el paso b) se observa un radical formado por una molécula de iniciador y una cadena de tamaño  $n$  de unidades de monómero que han reaccionado unas con otras para dejar una al final como radical, la cual reacciona con una nueva molécula de monómero y así forma una nueva cadena de tamaño  $n+1$  con una nueva unidad al final que posee la actividad de radical. Finalmente en el paso c), se observa la reacción entre dos unidades monoméricas de tamaño  $n$  y  $m$  que reaccionan uno con otra para dar paso a la terminación ya sea por combinación o por desproporción, siendo esta última la principal para el PMMA [78].

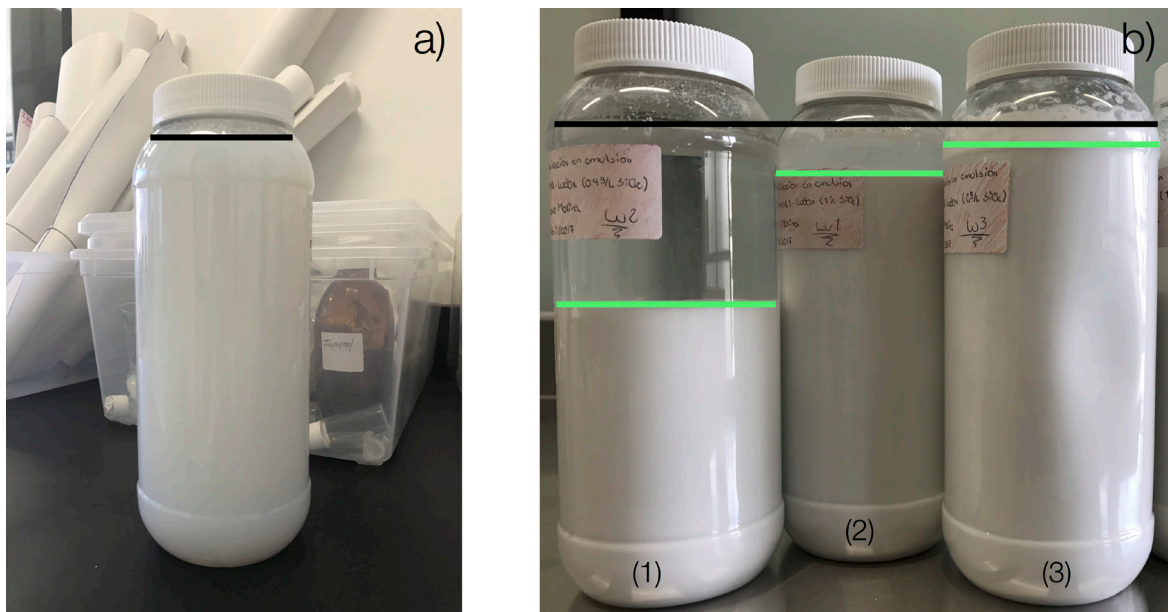


Fig. 74: Muestras del látex de PMMA y el material compuesto PMMA-SiO<sub>2</sub>. a) Muestran que contienen tensoactivo por polimerización en emulsión convencional; b) Muestras del material compuesto que después de un determinado tiempo, se observan dos fases, una superior transparente/translúcida y una inferior lechosa. Las muestras se encuentran ordenadas en orden ascendente con respecto al contenido de SiO<sub>2</sub>.

En segunda instancia se presenta una imagen en la Figura 74 de los látex sintetizados para el polímero de PMMA y los materiales compuestos. Las líneas horizontales negras indican el nivel de líquido dentro de los recipientes y las verdes la interfase en los casos en los que se presentan dos fases.

Se puede ver de forma rápida y cualitativa en la Figura 74.b que después de un tiempo se forman dos fases, la superior transparente y la inferior lechosa de flóculos macroscópicos. Esto se atribuye a que ocurrió coagulación limitada que dio lugar a partículas relativamente grandes que sedimentaron. Se observa que la muestra PM-5 (2.0 g/L de  $\text{SiO}_2$ , Figura 74.b.3) es la más estable y la muestra PM-3 (0.4 g/L de  $\text{SiO}_2$ , Figura 74.b.1) la de menor estabilidad a juzgar por la mayor separación de fases.

Respecto a la Figura 70.a, se puede observar que la muestra de la polimerización efectuada con tensoactivo, presenta una muy buena estabilidad coloidal ya que se muestra una sola fase.

Para explicar estas imágenes junto con lo observado en las imágenes de SEM, se propone que la coraza de partículas de  $\text{SiO}_2$  que se observa en las micrografías de SEM mostradas anteriormente, constituyen una barrera que dificulta la entrada de radicales a las partículas de polímero lo que ocasiona que su crecimiento sea lento. Puesto que la entrada de radicales y la nucleación son procesos en paralelo, este escenario favorece mayor formación de partículas de polímero con respecto al crecimiento [10], con esto se explica también porque a mayor contenido de  $\text{SiO}_2$  se obtiene un tamaño menor de partícula y al dar la suficiente estabilidad coloidal impide que se favorezca la coagulación limitada como se observa en la Figura 71.b.3.

Finalmente se muestra en la Tabla 3 los resultados de conversión final obtenida por gravimetría (última columna) . La penúltima columna muestra el % de polímero en la muestra seca, obtenido por termogravimetría (Figura 71.b). Este dato permitió descartar la contribu-

ción de la sílice al peso de la muestra seca y poder así calcular la conversión de monómero a polímero mediante la ecuación (51).

Tabla 3. Datos y resultados obtenidos del análisis de conversión final por gravimetría

Muestra	Descomposición de PMMA (% peso)	Conversión final
PM-2*	98.03	0.6761
PM-4	82.45	0.5989
PM-3	73.96	0.5645
PM-5	66.31	0.6547

\* Muestra que corresponde a la corrida de referencia

De la Tabla 3 se puede apreciar claramente la tendencia de que conforme aumenta el contenido de  $\text{SiO}_2$  en la muestra, disminuye la descomposición porcentual del PMMA; esto es consistente con la composición de las formulaciones de las diferentes polimerizaciones.

Con respecto a la conversión final se toma como referencia la muestra PM-2, aquella que fue estabilizada por tensoactivo; adicionalmente se puede observar que la conversión es de alrededor del 70%, lo cual es bajo para una polimerización en emulsión. Esta disminución se puede atribuir al arrastre de monómero en el reactor al momento de realizar la atmósfera inerte a través de burbujeo de  $\text{N}_2$ .

Para el resto de muestras, de PM-3 a PM-5, se observa que al aumentar la cantidad de sílice se aumenta la conversión del material compuesto e incluso para la muestra PM-5, su valor es muy cercano al de la muestra de referencia (PM-2). Este aumento en la conversión se puede atribuir principalmente a la estabilidad lograda en las partículas de polímero debido a la presencia de  $\text{SiO}_2$ . Recordando las imágenes de SEM (Figura 67 y Figura 68), las partículas de polímero no se encuentran recubiertas totalmente lo que permite que exista mayor coagulación, esto hace que la partícula de polímero sea más grande y por lo tanto su área su-

perficial menor para permitir la entrada de radicales. Además, al ser un sistema pseudo-masa más grande, ocasiona que la movilidad de las cadenas de polímero/oligómeros dentro de la partícula sea menor, aumento la viscosidad local y reflejándose en una menor conversión final.

### 5.3 Cinética de polimerización en emulsión

Para poder graficar los datos de conversión, obtenidos del análisis de calorimetría por PCC del reactor, hace falta conocer la entalpía de polimerización esperada al final de la reacción y compararla con los datos obtenidos del reactor para así realizar la mencionada gráfica.

En la Tabla 4 se presentan los datos de la cantidad de monómero utilizada en cada reacción en gramos, así como la entalpía de polimerización por mol del PMMA [206], la masa molecular del MMA [207] y finalmente el cálculo realizado a través de la ecuación (106) para obtener la entalpía de reacción específica para cada una de las polimerizaciones realizadas.

$$\Delta H_p = \Delta H_{pT_{\infty}} \left( \frac{m_{MMA}}{MM_{MMA}} \right) \quad (106)$$

donde  $m_{MMA}$  es la masa en gramos de MMA,  $MM_{MMA}$  es la masa molecular del MMA en g/mol,  $\Delta H_{pT_{\infty}}$  es la entalpía de polimerización del MMA por mol de reacción y  $\Delta H_p$  es la entalpía de polimerización específica para la reacción calculada.

Tabla 4. Datos y resultados obtenidos del análisis para calcular la entalpía de polimerización

Muestra	MMA (g)	Masa molecular MMA (g·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_p$ MMA (J·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_p$ MMA (J)
PM-2	45.23	100.12	56 929.60	25 718.39
PM-4	45.27			25 741.14
PM-3	45.72			25 997.01
PM-5	45.41			25 820.74

Las gráficas obtenidas a través del análisis de resultados entregados por el reactor y con el



uso de las ecuaciones (52) y (53) se muestran en la Figura 75.

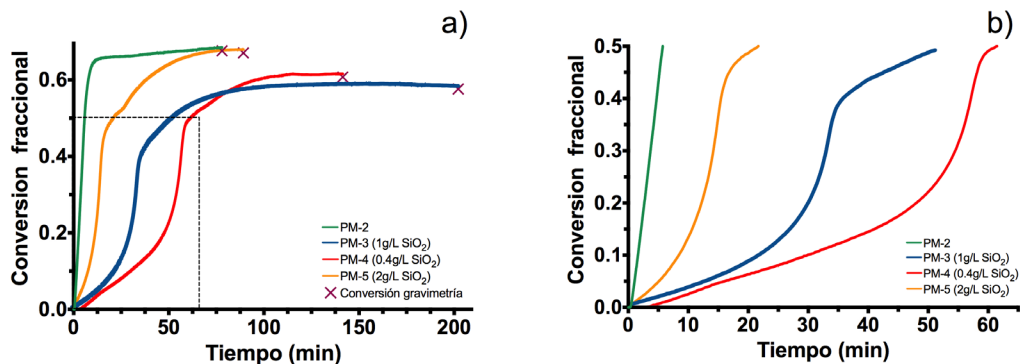


Fig. 75: Curvas de conversión fraccional contra el tiempo: a) intervalo de tiempo completo hasta conversión final y b).acercamiento de la conversión durante los primeros 60min para observar los diferentes comportamientos que se tienen en función del contenido de  $\text{SiO}_2$ .

Se puede observar a través de la Figura 75.a y de los datos obtenidos de la Tabla 3, que no existe una tendencia clara en la tasa, ni en el tiempo de conversión. Esto se debe principalmente a que como se menciono con anterioridad, existe arrastre de monómero debido al burbujeo de  $\text{N}_2$  para crear una atmósfera libre de  $\text{O}_2$  que pueda inhibir la reacción. Por esto se decide realizar un acercamiento a los primeros sesenta minutos de conversión para observar de forma más clara el comportamiento que se presenta.

De la Figura 75.b se puede observar el papel que el contenido de nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  podría estar jugando en el mecanismo de la reacción. Es evidente que su presencia está afectando la cinética, ya que las curvas  $\chi$  vs.  $t$ , tienen forma de “s” más marcada que cuando las polimerizaciones se efectúan en ausencia de  $\text{SiO}_2$ . Esto sugiere un crecimiento lento de partículas de polímero que posteriormente se acelera rápidamente manifestándose como un máximo en la  $R_p$  (Figura 76). Esto se puede deber a que la adsorción de las nano-partículas

de  $\text{SiO}_2$  sobre las partículas de polímero están formando una barrera (como se observa en las Figuras 67,68,69) lo que dificulta la entrada de radicales a las partículas de polímero que constituyen los principales sitios de polimerización y favorece el crecimiento de las mismas lo que implica tener una mayor área superficial y por lo tanto una menor nucleación, haciendo que el comportamiento cada vez sea más parecido al de una polimerización en emulsión libre de tensoactivo.

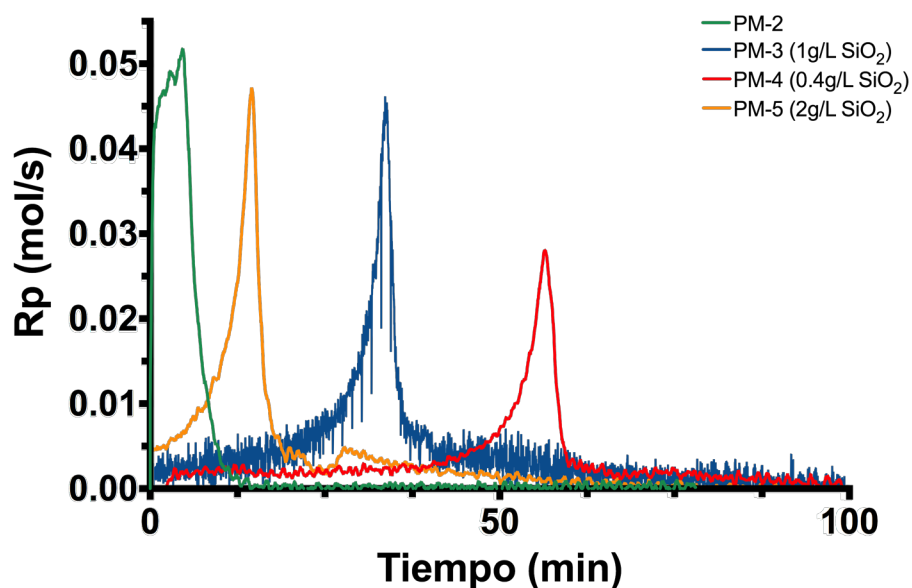


Fig. 76: Curvas de rapidez de polimerización ( $R_p$ ), con respecto al tiempo

Con respecto a las velocidades de polimerización, se puede observar una tendencia de disminución en el tiempo de aparición del pico máximo de transformación de monómero conforme aumenta el contenido de  $\text{SiO}_2$ ; para la muestra PM-4 se observa a ~57 min, para PM-3 a ~38 min y para PM-5 a ~15min; esto se puede explicar a que existe al principio de la polimerización existe una transferencia de radicales rápida, pero al crecer el tamaño de las partículas

de polímero, las nano-partículas (con respecto a su contenido) van actuando como un mejor agente estabilizante, ocasionando que conforme aumenta el tiempo la entrada de radicales se vea dificultada debido a su presencia en la superficie, hasta que los radicales terminando polimerizando las gotas de polímero ocasionando el cambio de pendiente en la curva de conversión. Adicionalmente, se observa que no sólo existe un cambio en el tiempo, también conforme se disminuye el contenido de  $\text{SiO}_2$  en la polimerización, la intensidad del pico de  $R_p$  se ve disminuido, lo que implica que se tiene un menor número de partículas de polímero sintetizadas o partículas de mucho mayor tamaño (como se observa en las Figuras 67,68,69).

#### 5.4 Resultados del modelo matemático

Con respecto a los resultados del modelo matemático planteado, los resultados de las primeras simulaciones (polimerización en emulsión con tensoactivo) para el número de partículas ( $N$ ), con diferentes pasos de integración y tiempo simulado (Tabla 5).

Tabla 5. Resultados del tiempo de ejecución contra el tiempo de simulación del programa en Python 3

Simulación	Paso de integración	Tolerancia de radicales	Tiempo de simulación (s)	Tiempo de ejecución (h)
1	0.001	0.001	60	3.9
2	0.01	0.001	60	3.6
3	0.002	0.001	60	6.9
4	0.001	0.01	300	87.25

Estos resultados muestran que se tienen simulaciones que llegan a tardar un tiempo considerable cuando se requiere simular al menos 5 minutos (300 segundos), esto principalmente a las limitaciones computacionales que se tienen y junto a la limitación de tiempo para terminar el presente trabajo; se decide realizar una simplificación del modelo propuesto a través de una

hoja de calculo de Excel, utilizando el método de Euler para resolver la ecuaciones diferencial del número de partículas propuesta inicialmente, la ecuación (54); con algunas simplificaciones y modificaciones en el modelo que a continuación se mencionan:

- El número de partículas

La nueva ecuación diferencial que describe el cambio en el número de partículas de polímero, se describe a través de un término de nucleación micelar en el que se considera que la entrada de radicales en micelas es proporcional a la fracción de área de éstas:

$$\frac{dN}{dt} = (\rho_i + \chi \bar{n}N) \left( \frac{A_m}{(A_m + A_p)N} \right) \quad (107)$$

donde  $\rho_i$  es el coeficiente cinético de captura de radicales derivados del iniciador y  $\chi$  es el coeficiente de desorción. Es decir, el primer término entre paréntesis representa la rapidez de generación de radicales por descomposición térmica del iniciador y por desorción de radicales monoméricos en las partículas; el segundo entre paréntesis representa la fracción de área de las micelas.

Para el caso de polimerización en emulsión Pickering ( $[S]_0 = \text{CMC}$ ), la ecuación se describe a través de un término de nucleación homogénea:

$$\frac{dN}{dt} = (\rho_i + \chi \bar{n}N) \left( \frac{k_{p0} [M]_w}{k_{p0} [M]_w + \rho_p N} \right) \quad (108)$$

donde  $k_{p0}$  es el coeficiente de propagación en ausencia de efectos difusionales,  $[M]_w$  es la concentración de monómero que se encuentra en la fase acuosa y  $\rho_p$  es el coeficiente cinético de captura en partículas de radicales derivados del iniciador.

- Conversión

La conversión se puede obtener directamente de la solución numérica de la ecuación dif-

erencial que a continuación se presenta y requiere la solución numérica simultánea de  $dN/dt$  para cualquiera de los dos casos mencionados con anterioridad:

$$\frac{d\chi}{dt} = k_p [M]_p \bar{n} N \left( \frac{MM_{MMA}}{N_A} / [M]_0 \right) \quad (109)$$

donde  $[M]_p$  es la concentración de monómero en las partículas,  $MM_{MMA}$  es la masa molecular del metil metacrilato y  $[M]_0$  es la concentración inicial de metil metacrilato en la reacción (Tabla 1).

Con esto podemos realizar una comparación directa con los resultados experimentales que se tienen tanto para la rapidez de polimerización ( $R_p$ ) como para la conversión ( $\chi$ ).

- Coeficiente cinético de terminación

Como se ha explicado con anterioridad, la forma en como se calcula el coeficiente cinético de terminación juega un papel muy importante dentro del modelo de la polimerización en emulsión. Se ha mencionado que este se calcula a través de la ecuación de Smoluchowski lo cual no es correcto ya que sobreestima el valor experimental como se puede observar en el trabajo de Victoria-Valenzuela [164].

Por ello se decidió obtener una ecuación empírica para estimar  $k_t$ , en función de la fracción peso de polímero ( $w_p$ ) utilizando los valores experimentales reportados tanto para polimerización en masa, como en polimerización emulsión (Figura 77) [208,209].

Se propone que la ecuación empírica sea de la forma:

$$k_t = C * e^{-x} \quad (110)$$

donde  $C$  es una constante dividida entre el número de Avogadro y  $-x$  sea un polinomio de tercer orden:

$$-x = k_0 + k_1x + k_2x^2 + k_3x^3 \quad (111)$$

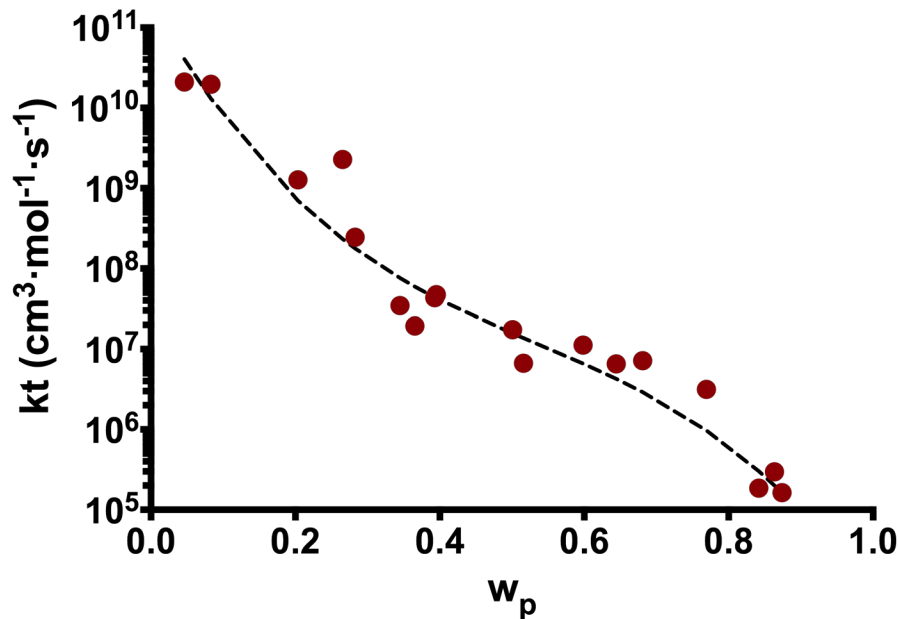


Fig. 77: Valores experimentales del coeficiente cinético de terminación con respecto a la fracción volumen de polímero y su ajuste a través de la Ec. (108)

Una vez que se obtiene el ajuste a través del modelo propuesto (Figura 77), la ecuación final que se obtiene y se utiliza es la siguiente:

$$k_t = \frac{0.91}{N_A} e^{(26.14 - 37.46w_p + 53.79w_p^2 - 33.55w_p^3)} \quad (112)$$

- Rapidez de generación radicales derivados del iniciador

Como se observa en la nueva ecuación diferencial para el número de partículas, se debe de considerar la rapidez de generación de radicales por descomposición térmica del iniciador, esta nueva ecuación esta dada por:

$$\rho_i = \frac{2fk_d[I]N_A}{MM_{APS}} \quad (113)$$

donde  $MM_{APS}$  es la masa molecular del iniciador que es persulfato de amonio y corresponde a 228.18 g·mol<sup>-1</sup>. La concentración de iniciador con respecto al tiempo  $[I]$ , se obtiene de despe-

jar el valor de la ecuación (77).

- Coeficiente de captura de radicales derivados del iniciador en partículas

Se realiza el calculo de captura de radicales en partículas que se encuentran en crecimiento a través de la ecuación utilizada por Gilbert [126]:

$$\rho_p = \left(\frac{\rho_I}{N}\right) \left(2 \frac{k_{t_i}}{k_{t_0}} [R^\cdot] / k_p [M]_w + 1\right)^{1-z} \quad (114)$$

donde  $z$  es el tamaño crítico de captura de radicales, que como se menciono con anterioridad para el MMA tiene un valor de 4 [126].

Para los casos simulados para polimerización en emulsión Pickering, se agrega un término que hace referencia al área intersticial que dejan las nano-partículas de sílice absorbidas en la superficie de las partítuclas (el cual se le llamará  $A_\phi$  y se discutirá más adelante) y es el área a través de la cual los radicales pueden entrar en las partículas:

$$\rho_p = A_\phi \left(\frac{\rho_I}{N}\right) \left(2 \frac{k_{t_i}}{k_{t_0}} [R^\cdot] / k_p [M]_w + 1\right)^{1-z} \quad (115)$$

- Coeficiente de captura de radicales en micelas

Se calcula la captura de radicales en micelas, para el caso de una polimerización por encima de la CMC, a través de la ecuación:

$$\rho_m = \frac{A_m}{A_T} \quad (116)$$

donde  $A_T$  es el área total cubierta por el tensoactivo (SDS) y  $A_m$  es el área de las micelas en función de su concentración  $[m]$  que esta dada por la ecuación (93).

- Concentración de monómero en gotas

La concentración de monómero en gotas se estima a través de la ecuación:

$$[M]_{gotas} = [M]_0(1 - \chi) - [M]_p v_p MM_{MMA} N \quad (117)$$

donde  $[M]_p$  es la concentración correspondiente al hinchamiento en equilibrio; su valor es aproximadamente constante y  $v_p$  es el volumen de las partículas.

- Concentración de monómero en partículas en el intervalo III

En ausencia de gotas de monómero (intervalo III), la concentración de monómero que se encuentra dentro de las partículas se estima a través de la fracción peso de polímero inicial ( $w_{p0}$ ) y con la concentración de monómero en las partículas inicial ( $[M]_{p0}$ ), a través de la ecuación:

$$[M]_p = -\left(\frac{[M]_{p0}}{1 - w_{p0}}\right)(\chi - w_{p0}) + [M]_{p0} \quad (118)$$

- Concentración de monómero en la fase acuosa

Para el cálculo de la concentración de monómero en la fase acuosa se hace uso del valor de concentración de monómero en las partículas y se utiliza la ecuación:

$$[M]_w = \frac{[M]_p}{a} \quad (119)$$

donde  $a$  es un valor del coeficiente de partición entre el polímero y la fase acuosa; para el caso del MMA posee un valor de 44 [95].

- Volumen total y volumen de partículas

El volumen total de las partículas se obtiene a través de la ecuación:

$$v_T = \frac{[M]_0 \chi}{d_p \phi_p} \quad (120)$$

donde la fracción volumen de polímero se calcula a través de la siguiente ecuación:



$$\phi_p = 1 - \frac{[M]_p MM_{MMA}}{d_m} \quad (121)$$

Respecto al volumen de partícula ( $v$ ), se obtiene a través de despejar su valor de la ecuación (95), tomando en cuenta el valor de número de partículas y el valor del volumen total para un tiempo dado.

- Fracción peso de polímero en partículas

La fracción peso de polímero se puede obtener a través de la fracción volumen haciendo uso de la ecuación que se presenta a continuación:

$$w_p = \frac{\phi_p d_p}{\phi_p d_p + (1 - \phi_p) d_m} \quad (122)$$

La ecuación que se presenta es una relación volumen/densidad que nos da la masa entre una relación de la masa del monómero que se encuentra convertido en polímero y lo que aún se conserva como monómero. Se consideran volumen aditivos.

- Concentración de radicales en la fase acuosa

La concentración de los radicales en la fase acuosa se calcula a través de la relación que existe entre el coeficiente de captura de radicales derivados del iniciador (los únicos que para este modelo simplificado se están tomando en cuenta) y del la constante de terminación inicial de la siguiente manera:

$$[R^*] = \sqrt{\frac{\rho_I}{k_{t0}}} \quad (123)$$

- Coeficiente cinético de propagación

El coeficiente cinético de propagación, se calcula a través de la expresión dada por Gilbert y Ballard [210], en función de la fracción peso de polímero, cuya expresión está dada de la

siguiente manera;

$$k_p = \begin{cases} k_{p0} & ; 0.33 \leq w_p \leq .084 \\ k_{p0} e^{-29.8(w_p-0.84)} & ; 0.84 > w_p \geq 0.99 \end{cases} \quad (124)$$

donde  $k_{p0}$  es el coeficiente cinético de propagación al tiempo inicial.

- Coeficiente cinético de desorción

El coeficiente cinético de desorción, es la velocidad de transferencia de cadena al monómero multiplicada por la probabilidad (el término entre paréntesis) de que el radical monomérico producido se desorba en la fase acuosa; esta dado por la expresión:

$$\chi = k_{tr} [M]_p \left( \frac{k_0}{k_0 + k_{p1} [M]_p} \right) \quad (125)$$

donde  $k_{tr}$  es el coeficiente cinético de transferencia de cadena y  $k_0$  es la rapidez de desorción que esta dada por la ecuación:

$$k_0 = \frac{4\pi r_p D_{eff}}{v_p} \quad (126)$$

donde  $D_{eff}$  es el coeficiente de difusividad efectiva.

- Área intersticial entre nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  adsorbidas sobre las partículas de polímero

Como se ha mencionado con anterioridad, a esta variable se le ha llamado  $A_\phi$ . Para los casos de polimerización en emulsión Pickering, debido a que no se tiene tensoactivo y las nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  cumplen esta función, pero a la vez que dificultan la coalescencia de partículas de polímero también dificultan la entrada de radicales. Ésta se da a través de los huecos intersticiales que se forman entre las nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  adsorbidas sobre las partículas de polímeros. Se considera que la captura de radicales es proporcional a  $A_\phi$  que representa la fracción de área intersticial. Esta variable se calcula como:

$$A_\phi = \frac{A_p N - A_{SiO_2} N_{SiO_2}}{A_p N} \quad (127)$$

donde  $A_p$  es el área de una partícula y se puede obtener fácilmente a través del radio de partículas ( $r_p$ ), que a su vez se puede obtener de la ecuación que relaciona el volumen con el radio. El área que recubre una partícula de  $SiO_2$  esférica corresponde a su proyección sobre una superficie, es decir, el área de un círculo con diámetro promedio de 25nm.  $N_{SiO_2}$  hace referencia al número de partículas presentes, de acuerdo a la concentración utilizada en cada una de las polimerizaciones.

- Número de radicales dentro de una partícula

A diferencia de lo que se había planteado inicialmente, se decidió utilizar ecuaciones para describir sin restricciones el número de radicales dentro de una partícula de polímero. Dependiendo del caso que se desee simular es la ecuación que se utiliza; es decir, si se desea simular los datos para la polimerización en emulsión convencional (>CMC) se utiliza la ecuación para Sistema 0-1, ecuación (128) y para el caso de la polimerización en emulsión Pickering (<CMC) se utiliza la ecuación de pseudo-masa, ecuación (129):

$$\bar{n} = \frac{\rho_p}{\chi + 2\rho_p} \quad (128)$$

$$\bar{n} = \chi - \sqrt{\frac{\chi^2 + 8(k_t/v_p)\rho_p}{-4(k_t/v_p)}} \quad (129)$$

- Cobertura de  $SiO_2$  en las partículas de polímero

Adicionalmente se calcula la cobertura ( $\theta$ ) de las nano-partículas de  $SiO_2$  sobre las partículas de polímero en función del número de partículas, a través de la expresión:

$$\theta = \frac{A_{SiO_2} N_{SiO_2}}{A_p N} \quad (130)$$

Esto nos da pauta para observar el comportamiento de las nano-partículas de sílice sobre la superficie de las partículas de polímero conforme éstas van creciendo.

Una vez con la descripción completa, se discuten los resultados del modelo obtenido. Tanto para la conversión, como para la rapidez de polimerización y su comparación con los resultados experimentales se muestran en las Figuras 78 y 79, respectivamente.

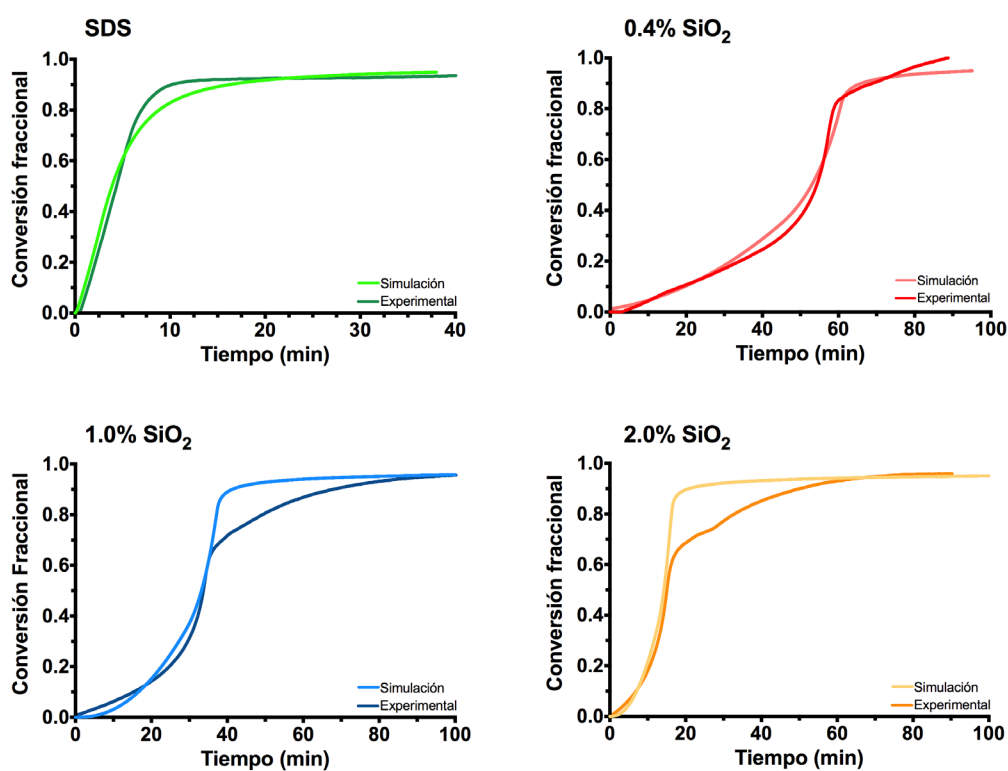


Fig. 78: Gráficas de conversión fraccional con respecto al tiempo para los diferentes experimentos realizados de polimerización en emulsión y su comparación con el modelo matemático simplificado propuesto.

Como se puede observar de las gráficas de conversión (Figura 78), el modelo propuesto ajusta razonablemente bien con los resultados experimentales a conversiones menores del 60% aproximadamente, ya que las diferencias se encuentran dentro del rango de variaciones experimentales que se suelen observar en este tipo de polimerizaciones.

Se puede observar que para todos los casos, después de una conversión del 60%, comienza a existir una diferencia entre los valores teóricos y los experimentales. No es claro el origen de esta diferencia; una posibilidad es que la dependencia de  $k_t$  con la fracción peso de polímero se tomó de datos en polimerización en masa en los que la generación de radicales y su movilidad pueden ser diferentes a una polimerización en emulsión.

Adicionalmente se ocupó un parámetro de ajuste para las gráficas el cual fue la eficiencia del iniciador ( $f$ ). La decisión de utilizar la eficiencia como parámetro de ajuste se debe principalmente a la interacción que existe entre las partículas de  $\text{SiO}_2$  con los radicales derivados del APS [211].

La interacción mencionada consiste en un aumento en la actividad de radicales libres debido a fenómenos de cavitación, ya que la presencia de  $\text{SiO}_2$  aumenta los núcleos donde se pueda llevar a cabo este fenómeno y por lo tanto aumentar la actividad tanto de los radicales debido al iniciador, así como del resto de especies de radicales dentro de la reacción. Es de notar que este fenómeno aumenta con respecto a la concentración de  $\text{SiO}_2$  y concuerda con los valores utilizados como parámetros de ajuste que se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Relación del valor de eficiencia como parámetro de ajuste utilizado en cada una de las polimerizaciones en emulsión Pickering

Muestra	$[\text{SiO}_2]$ (g/L)	Eficiencia ( $f$ )
PM-3	0.4	0.4
PM-4	1.0	0.093
PM-5	2.0	2.5

Con respecto a los resultados de la  $R_p$ , en general se puede notar una buena concordancia con respecto a la polimerización en emulsión convencional y ligeras discrepancia conforme

se disminuye la concentración de  $\text{SiO}_2$  en los casos de polimerización en emulsión Pickering.

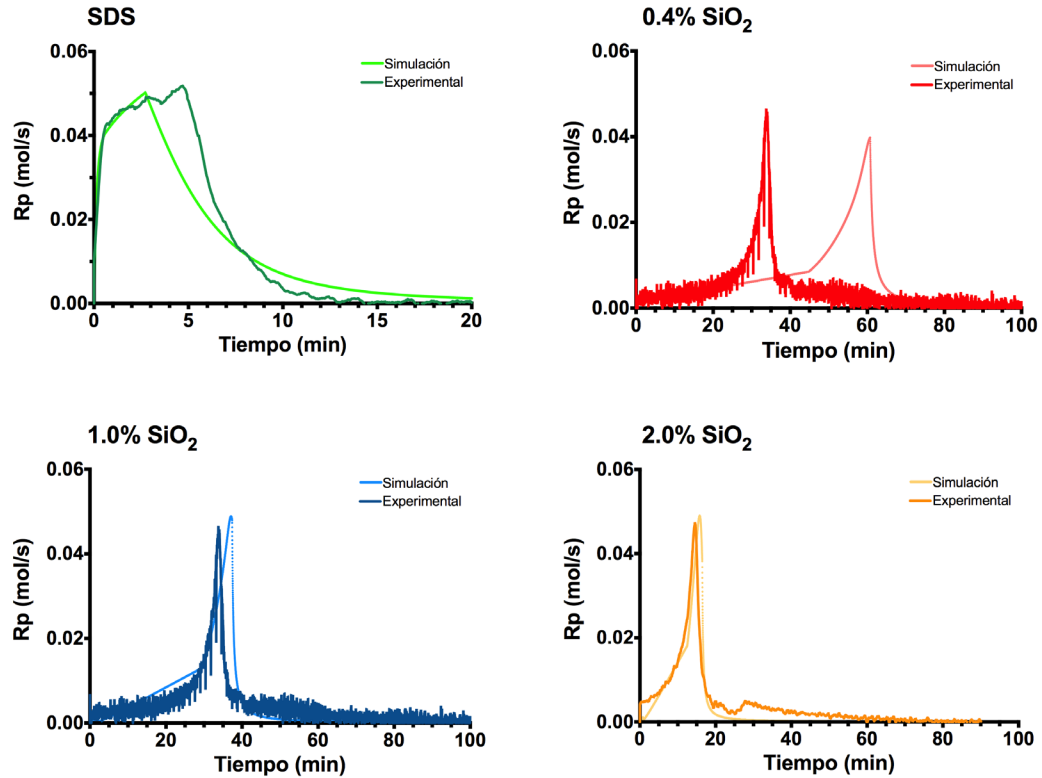


Fig. 79: Gráficas de rapidez de polimerización  $R_p$  con respecto al tiempo para los diferentes experimentos realizados de polimerización en emulsión y su comparación con el modelo matemático simplificado propuesto.

Estas discrepancias en la  $R_p$  probablemente se deben, como ya se mencionó anteriormente, a la dependencia de  $k_t$  con la fracción peso de polímero, que se tomó de polimerización en masa.

Se presentan otros parámetros (Figura 80) como lo son el cambio en el número de radicales en una partícula ( $\bar{n}$ ), la cobertura de nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  ( $\theta$ ) y el radio de partícula ( $r_p$ ), que este último, se puede comparar con los datos obtenidos por las imágenes de SEM (Tabla 2).

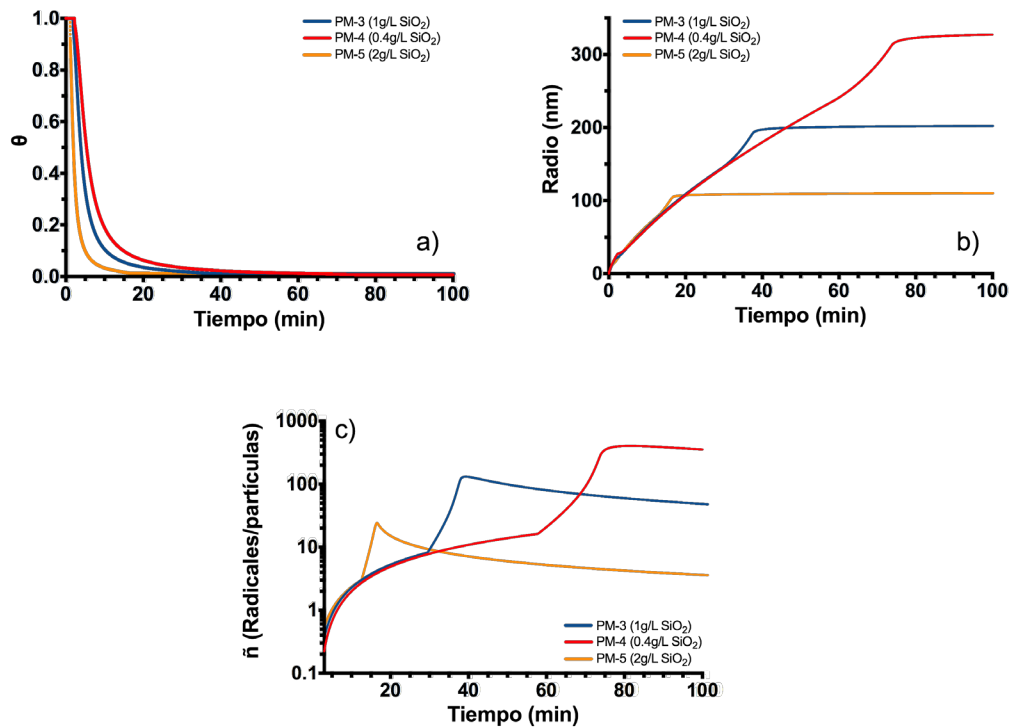


Fig. 80: Gráficas de diversos parámetros simulados de importancia en la polimerización en emulsión Pickering: a) cobertura de SiO<sub>2</sub> en las partículas de polímero, b) radio de partícula de polímero y c) número de radicales dentro de una partícula de polímero

Con respecto a la cobertura, se puede observar que conforme aumenta la cantidad de SiO<sub>2</sub>, la gráfica de cobertura decae un poco más rápido, esto se debe a que a mayor concentración de SiO<sub>2</sub> la eficiencia del iniciador es mayor originando un mayor número de partículas y una mayor área sobre la cual se adsorben dando lugar a una menor cobertura. Aunado a esto la mayor concentración de SiO<sub>2</sub>, en el medio ocasiona una barrera mucho mayor para la entrada de radicales en partículas y que esto favorezca la nucleación de partículas nuevas ya que estos dos últimos fenómenos son procesos en paralelo en el que si uno de ellos se ve favorecido implica que el otro se ve desfavorecido.

Para el radio de partícula, observamos tamaños finales en diámetro de 655.86, 404.66 y 220.5nm para 0.4, 1.0 y 2.0 g/L de  $\text{SiO}_2$ , respectivamente. Comparando estos resultados obtenidos de las imágenes de SEM con los de la Tabla 2 observamos que de la misma manera que en el caso de la  $R_p$  se tienen algunas inconsistencias. Por ejemplo para lo medido experimentalmente para el caso de menor concentración, se tiene una diferencia de aproximadamente 300nm, para el caso de 1 g/L se tiene una diferencia 200 nm y para el caso de mayor concentración se tiene una diferencia de 100nm; esto nos da el indicio de que se debe de tomar en cuenta un parámetro al momento de calcular el volumen de las partículas, ya que como se tiene se sobreestima el su valor y es más notorio conforme se disminuye la cantidad de  $\text{SiO}_2$  dentro de la muestra. Con esto se sugiere que hay que refinar el cálculo de la captura de radicales en partículas de polímero y la coagulación limitada de partícula en función del contenido de  $\text{SiO}_2$ , porque son dos de los factores que más influyen en su crecimiento. La concentración de saturación de monómero  $[M]_p$  en partículas es otro parámetro que influye en el cálculo su incremento de volumen. El valor de  $[M]_p$  esta determinado por la tensión interfacial partícula-agua y no sabemos como la presencia de la  $\text{SiO}_2$  podría estar modificando dicha tensión.

Para el número de partículas se observa que para todos los casos se tiene un Caso 3 de Smith-Ewart, indicando que la frecuencia de entrada de radicales y el crecimiento de las partículas es mucho mayor que la terminación. Conforme se disminuye la concentración de  $\text{SiO}_2$ , se observa que el número de radicales máximo aumenta hasta  $\sim 403$ , pasando por un número de radicales de aproximadamente 117 para una concentración de 1g/L y de aproximadamente 18 radicales para el caso de mayor contenido de  $\text{SiO}_2$ . La implicación de esta cantidad de radicales se debe principalmente al volumen que se encuentra sobreestimado por lo que corrigiendo el calculo del volumen de partícula, se puede tener una mejor aproximación y de esta



manera se puede estimar mejor el número de partículas y con ello poder utilizar otras variables como parámetros de ajuste o en su medida no utilizarlos.

## 6 | CONCLUSIONES

En el presente trabajo se presentó la síntesis de un material compuesto (cerámica-polímero) de PMMA-SiO<sub>2</sub>, realizado por una metodología emergente, aunque conocida desde principios del siglo XX como lo es la polimerización en emulsión Pickering.

Los resultados de la caracterización de las nano-partículas de sílice comercial demostraron que a pesar de que el proveedor del producto indica ciertas especificaciones, no está demás comprobarlas, ya que como quedó demostrado existen variaciones con respecto a las hojas de especificaciones y estas pueden ocasionar variaciones no deseadas o resultados mejor de lo esperados dentro de los experimentos, esto de forma general y sin referirse al trabajo realizado en esta tesis.

Los resultados de la caracterización de las partículas de polímero recubiertas por SiO<sub>2</sub>, demostraron que la cantidad adecuada para lograr una estabilidad parecida a la del polímero sintetizado por polimerización en emulsión convencional, es de 2.0 g/L de SiO<sub>2</sub> y se logra tener un látex completamente acorazado que puede ser utilizado en la aplicación deseada; por lo que queda demostrado que la variación en la concentración partículas de sílice afectan las propiedades observadas del polímero.

También queda demostrado, que la variación de las nano-partículas de sílice afectan en su totalidad los fenómenos de cómo se lleva a cabo la polimerización en emulsión y se ve reflejado en su cinética. Se comprueba las observaciones realizadas por diferentes autores en la literatura, es decir, que a una mayor cantidad de nano-partículas de sílice, se ve favorecida la nucleación de nuevas partículas en decremento del tamaño, esto debido principalmente a las interacciones que tienen con los radicales en la fase acuosa.

El modelo matemático desarrollado inicialmente desarrollado es una muy buena herramienta que debe de ser pulida y mejorada para que funcione de forma adecuada, debido a ello,

la simplificación del modelo da una muy buena aproximación a los resultados experimentales obtenidos, tomando en cuenta que sólo hace uso de un parámetro de ajuste y nos sugiere principalmente que la polimerización en emulsión Pickering es en esencia una polimerización en emulsión en ausencia de tensoactivo en la cual la eficiencia del iniciador se ve afectada por la concentración de nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  presentes, aunque aún se debe de refinar parámetros para que el modelo sea aun más adecuado.

Las ventajas que ofrece este material compuesto son que, al ser sintetizado en agua, su coste energético es bajo, es ambientalmente amigable y la síntesis se puede realizar en un solo paso. La tesis proporciona nueva información, ya que hasta el momento no se había realizado una caracterización físico-química completa, complementada con la cinética de reacción y así relacionar los fenómenos cinéticos con las propiedades finales del producto obtenido; esto en pro del desarrollo de nuevos conceptos que puedan ser aplicados para un mejor entendimiento del fenómeno de la polimerización en emulsión Pickering.

## ANEXO 1

A continuación se presenta una tabla con los valores de los parámetros utilizados para las diferentes simulaciones:

Parámetro	Valor o expresión usada	Unidades	Referencia
$T$	50	°C	---
$f$	--- <sup>a</sup>	--- <sup>b</sup>	---
$k_d$	$1 \times 10^{-6}$	s <sup>-1</sup>	[95]
$k_{p,1}$	$16 k_p$	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	[95]
$k_p$	$(2.5119 \times 10^9) \exp[-22200(\text{J})/ RT (\text{K})]$	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	[95]
$k_{t0}$	$(9.8 \times 10^{10}) \exp[-2934.4(\text{J})/ RT (\text{K})]$	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	[95]
$k_{tr}/k_p$	$3.41 \times 10^{-5}$	--- <sup>b</sup>	[95]
$d_m$	0.909	g·cm <sup>-3</sup>	[95]
$d_p$	1.178	g·cm <sup>-3</sup>	[95]
$D_p$	$1 \times 10^{-6}$	cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	[95]
$D_w$	$1 \times 10^{-5}$	cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	[95]
$D_{eff}$	$1.85 \times 10^{-7}$	cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	[95]
$[M]_w$	$1.5 \times 10^{-4}$	g·cm <sup>-3</sup>	[95]
$a_s$	$8 \times 10^{-15}$	cm <sup>2</sup> ·moleculas	[95]
$a_m$	162	moleculas	[95]
CMC	$9.2 \times 10^{-4}$	g·cm <sup>-3</sup>	[212]

<sup>a</sup> Parámetro de ajuste

<sup>b</sup> Sin dimensiones

## REFERENCIAS

- [1] C.-S. Chern, Introduction, in: C.-S. Chern (Ed.) Principles and applications of emulsion polymerization, John Wiley & Sons 2008, pp. 1-22.
- [2] V. Mittal, Polymer Nanocomposites in Emulsion and Suspension: an Overview, Polymer Nanocomposites by Emulsion and Suspension Polymerization, The Royal Society of Chemistry 2011, pp. 1-31.
- [3] A.C.S.N.H.C. Landmarks, U.S. Synthetic Rubber Program, American Chemical Society (ACS), 1998.
- [4] F.K. Hansen, Historic Overview, Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, John Wiley & Sons Ltd 2013, pp. 1-22.
- [5] S.A.F. Bon, Pickering Emulsion Polymerization, in: S. Kobayashi, K. Müllen (Eds.) Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015, pp. 1634-1639.
- [6] S.A.F. Bon, Pickering Suspension, Mini-Emulsion and Emulsion Polymerization, Particle-Stabilized Emulsions and Colloids: Formation and Applications, The Royal Society of Chemistry 2015, pp. 65-92.
- [7] S.H. Piao, S.H. Kwon, W.L. Zhang, H.J. Choi, Celebrating Soft Matter's 10th Anniversary: Stimuli-responsive Pickering emulsion polymerized smart fluids, *Soft Matter*, 11 (2015) 646-654.
- [8] A. Walther, M. Hoffmann, A.H.E. Müller, Emulsion polymerization using Janus particles as stabilizers, *Angewandte Chemie*, 120 (2008) 723-726.
- [9] C.A.L. Colard, R.F.A. Teixeira, S.A.F. Bon, Unraveling Mechanistic Events in Solids-Stabilized Emulsion Polymerization by Monitoring the Concentration of Nanoparticles in the Water Phase, *Langmuir*, 26 (2010) 7915-7921.

- 
- [10] P.J. Colver, C.A.L. Colard, S.A.F. Bon, Multilayered Nanocomposite Polymer Colloids Using Emulsion Polymerization Stabilized by Solid Particles, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 16850-16851.
- [11] N. Sheibat-Othman, E. Bourgeat-Lami, Use of Silica Particles for the Formation of Organic–Inorganic Particles by Surfactant-Free Emulsion Polymerization, *Langmuir*, 25 (2009) 10121-10133.
- [12] M. Chen, S. Zhou, B. You, L. Wu, A Novel Preparation Method of Raspberry-like PMMA/SiO<sub>2</sub> Hybrid Microspheres, *Macromolecules*, 38 (2005) 6411-6417.
- [13] A. Schmid, J. Tonnar, S.P. Armes, A New Highly Efficient Route to Polymer-Silica Colloidal Nanocomposite Particles, *Advanced Materials*, 20 (2008) 3331-3336.
- [14] J.S. Hajna, Colloidal size hydrophobic polymers particulate having discrete particles of an inorganic material dispersed therein, Google Patents, 1983.
- [15] N. Yanase, H. Noguchi, H. Asakura, T. Suzuta, Preparation of magnetic latex particles by emulsion polymerization of styrene in the presence of a ferrofluid, *Journal of Applied Polymer Science*, 50 (1993) 765-776.
- [16] F. Long, W. Wang, Y.-s. Xu, T. Cao, Study on encapsulation of organic polymers in the presence of inorganic sol particles, *Journal of Tianjin University*, (1991) 10-15.
- [17] C. Barthet, A.J. Hickey, D.B. Cairns, S.P. Armes, Synthesis of Novel Polymer–Silica Colloidal Nanocomposites via Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers, *Advanced Materials*, 11 (1999) 408-410.
- [18] Nyacol 2040: Larger particle size colloidal silica, WesBond Corporation, 2004.
- [19] Y. Wang, L. Feng, C. Pan, Preparation and characterization of P (St-co-4VP) particles produced by using emulsifier-free emulsion polymerization, *Journal of applied polymer science*, 74 (1999) 1502-1507.
-

- [20] Z. Xue, H. Wiese, Method for producing an aqueous dispersion of particles composed of a polymer and a fine-particle inorganic solid, Google Patents, 2006.
- [21] F.-A. Zhang, C.-L. Yu, Acrylic emulsifier-free emulsion polymerization containing hydrophilic hydroxyl monomer in the presence or absence of nano-SiO<sub>2</sub>, *European Polymer Journal*, 43 (2007) 1105-1111.
- [22] Klebosol Colloidal Silica, Merck, Merck Performance Materials, 2016.
- [23] T. Chen, P.J. Colver, S.A.F. Bon, Organic-Inorganic Hybrid Hollow Spheres Prepared from TiO<sub>2</sub>-Stabilized Pickering Emulsion Polymerization, *Advanced Materials*, 19 (2007) 2286-2289.
- [24] Bindzil CC in the coating industry, AkzoNobel, 2011.
- [25] R.F.A. Teixeira, H.S. McKenzie, A.A. Boyd, S.A.F. Bon, Pickering Emulsion Polymerization Using Laponite Clay as Stabilizer To Prepare Armored "Soft" Polymer Latexes, *Macromolecules*, 44 (2011) 7415-7422.
- [26] J.H. Chen, C.-Y. Cheng, W.-Y. Chiu, C.-F. Lee, N.-Y. Liang, Synthesis of ZnO/polystyrene composites particles by Pickering emulsion polymerization, *European Polymer Journal*, 44 (2008) 3271-3279.
- [27] G. Yin, Z. Zheng, H. Wang, Q. Du, H. Zhang, Preparation of graphene oxide coated polystyrene microspheres by Pickering emulsion polymerization, *Journal of Colloid and Interface Science*, 394 (2013) 192-198.
- [28] L. Zhang, T. Shi, S. Wu, H. Zhou, Graphene/polystyrene nanocomposites synthesized via Pickering emulsion polymerization, *High Performance Polymers*, 26 (2013) 156-165.
- [29] K. Zhang, W. Wu, H. Meng, K. Guo, J.F. Chen, Pickering emulsion polymerization: Preparation of polystyrene/nano-SiO<sub>2</sub> composite microspheres with core-shell structure, *Powder Technology*, 190 (2009) 393-400.

- 
- [30] Y.J. Kim, Y.D. Liu, Y. Seo, H.J. Choi, Pickering-Emulsion-Polymerized Polystyrene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Particles and Their Magnetoresponse Characteristics, *Langmuir*, 29 (2013) 4959-4965.
- [31] Y. Zhao, H. Wang, X. Song, Q. Du, Fabrication of two kinds of polymer microspheres stabilized by modified titania during Pickering emulsion polymerization, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211 (2010) 2517-2529.
- [32] X. Song, Y. Zhao, H. Wang, Q. Du, Fabrication of Polymer Microspheres Using Titania as a Photocatalyst and Pickering Stabilizer, *Langmuir*, 25 (2009) 4443-4449.
- [33] K. Li, P.Y. Dugas, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, Surfactant-Free Emulsion Polymerization Stabilized by Ultrasmall Superparamagnetic Iron Oxide Particles Using Acrylic Acid or Methacrylic Acid as Auxiliary Comonomers, *Macromolecules*, 49 (2016) 7609-7624.
- [34] W.J. Ahn, H.S. Jung, H.J. Choi, Pickering emulsion polymerized smart magnetic poly(methyl methacrylate)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite particles and their stimulus-response, *RSC Advances*, 5 (2015) 23094-23100.
- [35] B. Brunier, N. Sheibat-Othman, M. Chniguir, Y. Chevalier, E. Bourgeat-Lami, Investigation of Four Different Laponite Clays as Stabilizers in Pickering Emulsion Polymerization, *Langmuir*, 32 (2016) 6046-6057.
- [36] K. Chen, S. Zhou, S. Yang, L. Wu, Fabrication of All-Water-Based Self-Repairing Superhydrophobic Coatings Based on UV-Responsive Microcapsules, *Advanced Functional Materials*, 25 (2015) 1035-1041.
- [37] N. Nikfarjam, N. Taheri Qazvini, Y. Deng, Surfactant free Pickering emulsion polymerization of styrene in w/o/w system using cellulose nanofibrils, *European Polymer Journal*, 64 (2015) 179-188.
- [38] S. Fujisawa, E. Togawa, K. Kuroda, Facile Route to Transparent, Strong, and Thermally



---

Stable Nanocellulose/Polymer Nanocomposites from an Aqueous Pickering Emulsion, *Bio-macromolecules*, 18 (2017) 266-271.

[39] S. Fujii, Y. Eguchi, Y. Nakamura, Pickering emulsion engineering: fabrication of materials with multiple cavities, *RSC Advances*, 4 (2014) 32534-32537.

[40] X. Fei, L. Xia, M. Chen, W. Wei, J. Luo, X. Liu, Preparation and Application of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Modified Graphene Oxide, *Materials*, 9 (2016).

[41] G. Erdenedelger, T.D. Dao, H.M. Jeong, Graphene functionalized with poly(vinyl alcohol) as a Pickering stabilizer for suspension polymerization of poly(methyl methacrylate), *Journal of Colloid and Interface Science*, 476 (2016) 47-54.

[42] W. Zhai, Z.-M. Wu, X. Wang, P. Song, Y. He, R.-M. Wang, Preparation of epoxy-acrylate copolymer@nano-TiO<sub>2</sub> Pickering emulsion and its antibacterial activity, *Progress in Organic Coatings*, 87 (2015) 122-128.

[43] X. Zhang, Y. Guan, Y. Zhao, Z. Zhang, D. Qiu, Reinforcement of silicone rubber with raspberry-like SiO<sub>2</sub>@ Polymer composite particles, *Polymer International*, 64 (2015) 992-998.

[44] X. Pei, K. Zhai, Y. Tan, K. Xu, C. Lu, P. Wang, T. Wang, C. Chen, Y. Tao, L. Dai, H. Li, Synthesis of monodisperse starch-polystyrene core-shell nanoparticles via seeded emulsion polymerization without stabilizer, *Polymer*, 108 (2017) 78-86.

[45] Y. Chen, Y. Wang, X. Shi, M. Jin, W. Cheng, L. Ren, Y. Wang, Hierarchical and reversible assembly of graphene oxide/polyvinyl alcohol hybrid stabilized Pickering emulsions and their templating for macroporous composite hydrogels, *Carbon*, 111 (2017) 38-47.

[46] Y. Qian, T. Wang, X. Qiu, D. Zhao, D. Liu, Y. Deng, Conductivity Enhancement of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Lignosulfonate Acid Complexes via Pickering Emulsion Polymerization, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 7193-7199.

[47] J.D. Mota-Morales, M.C. Gutierrez, M.L. Ferrer, R. Jimenez, P. Santiago, I.C. Sanchez,

---

M. Terrones, F. Del Monte, G. Luna-Barcenas, Synthesis of macroporous poly(acrylic acid)-carbon nanotube composites by frontal polymerization in deep-eutectic solvents, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 3970-3976.

[48] S. Tu, C. Zhu, L. Zhang, H. Wang, Q. Du, Pore Structure of Macroporous Polymers Using Polystyrene/Silica Composite Particles as Pickering Stabilizers, *Langmuir*, 32 (2016) 13159-13166.

[49] A. Carranza, M.G. Pérez-García, K. Song, G.M. Jeha, Z. Diao, R. Jin, N. Bogdanchikova, A.F. Soltero, M. Terrones, Q. Wu, J.A. Pojman, J.D. Mota-Morales, Deep-Eutectic Solvents as MWCNT Delivery Vehicles in the Synthesis of Functional Poly(HIPE) Nanocomposites for Applications as Selective Sorbents, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 31295-31303.

[50] J. Ji, S. Shu, F. Wang, Z. Li, J. Liu, Y. Song, Y. Jia, Core-shell-structured silica/polyacrylate particles prepared by Pickering emulsion: influence of the nucleation model on particle interfacial organization and emulsion stability, *Nanoscale Research Letters*, 9 (2014) 534.

[51] S.C. Thickett, R.G. Gilbert, Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms, *Polymer*, 48 (2007) 6965-6991.

[52] N. Sheibat-Othman, A.-M. Cenacchi-Pereira, A.M.D. Santos, E. Bourgeat-Lami, A kinetic investigation of surfactant-free emulsion polymerization of styrene using laponite clay platelets as stabilizers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49 (2011) 4771-4784.

[53] Z. Song, G.W. Poehlein, Kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization of styrene, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 28 (1990) 2359-2392.

[54] K. Arai, M. Arai, S. Iwasaki, S. Saito, Agitation effect on the rate of soapless emulsion polymerization of methyl methacrylate in water, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19 (1981) 1203-1215.

- [55] S.A.F. Bon, The Phenomenon of Pickering Stabilization: A Basic Introduction, Particle-Stabilized Emulsions and Colloids: Formation and Applications, The Royal Society of Chemistry 2015, pp. 1-7.
- [56] M. Zhang, A.-j. Wang, J.-m. Li, N. Song, Y. Song, R. He, Factors influencing the stability and type of hydroxyapatite stabilized Pickering emulsion, Materials Science and Engineering: C, 70, Part 1 (2017) 396-404.
- [57] C. Zhou, H. Li, H. Zhou, H. Wang, P. Yang, S. Zhong, Water-compatible halloysite-imprinted polymer by Pickering emulsion polymerization for the selective recognition of herbicides, Journal of Separation Science, 38 (2015) 1365-1371.
- [58] Z. Ye, Y. Chen, X. Yang, W. Hu, H. Ye, Development of perfluoropolyether modified raspberry particles with fine hierarchical structure and their application in superhydrophobic surface, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 514 (2017) 251-259.
- [59] Y. Zhang, J. Song, H. Chen, Preparation of polyacrylate/paraffin microcapsules and its application in prolonged release of fragrance, Journal of Applied Polymer Science, 133 (2016) n/a-n/a.
- [60] D. Gao, Z. Liang, B. Lyu, J. Feng, J. Ma, Q. Wei, "Soft" polymer latexes stabilized by a mixture of zinc oxide nanoparticles and polymerizable surfactants: Binders for pigment printing, Progress in Organic Coatings, 101 (2016) 262-269.
- [61] X. Luo, C. Li, Y. Duan, H. Zhang, D. Zhang, C. Zhang, G. Sun, X. Sun, Molecularly imprinted polymer prepared by Pickering emulsion polymerization for removal of acephate residues from contaminated waters, Journal of Applied Polymer Science, 133 (2016) n/a-n/a.
- [62] T. Zhou, T. Kamra, L. Ye, Preparation of diclofenac-imprinted polymer beads for selective molecular separation in water, Journal of Molecular Recognition, (2017) e2608-n/a.
- [63] X. Zhang, X. Hu, P. Guan, N. Zhang, J. Li, C. Du, Immunostimulating peptide interfacial

---

imprinted magnetic microspheres synthesized via Pickering emulsion polymerization, *Journal of Materials Science*, 52 (2017) 4713-4726.

[64] Y. Chevalier, M.-A. Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439 (2013) 23-34.

[65] J.M.G. Cowie, V. Arrighi, Introduction, in: J.M.G. Cowie, V. Arrighi (Eds.) *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, CRC press 2007, pp. 1-22.

[66] J. Nicholson, Polymer Chemistry, in: J. Nicholson (Ed.) *The Chemistry of Polymers*, Royal Society of Chemistry 2017, pp. 1-24.

[67] T.E.o.E. Britannica, Thomas Graham, *Encyclopædia Britannica*, inc., 2013.

[68] T.E.o.E. Britannica, Hermann Staudinger, *Encyclopædia Britannica*, inc., 2009.

[69] G.B. Kauffman, Samuel Shrowder Pickles, *Encyclopædia Britannica*, inc., 2007.

[70] G.B. Kauffman, Carl Dietrich Harries, *Encyclopædia Britannica*, inc., *Encyclopædia Britannica*, 2007.

[71] H. Staudinger, Über Polymerisation, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 53 (1920) 1073-1085.

[72] W.H. Carothers, Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to the general theory of condensation polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 51 (1929) 2548-2559.

[73] A. Burke, N. Hasirci, Polyurethanes in Biomedical Applications, in: N. Hasirci, V. Hasirci (Eds.) *Biomaterials: From Molecules to Engineered Tissue*, Springer US, Boston, MA, 2004, pp. 83-101.

[74] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, Polymers, in: D.R. Askeland (Ed.) *The Science and Engineering of Materials*, Springer US, Boston, MA, 2010, pp. 601-650.

- [75] G. Odian, Introduction, in: G. Odian (Ed.) Principles of polymerization, John Wiley & Sons 2004, pp. 1-38.
- [76] K. Takagi, Polymerization Reactions (Overview), in: S. Kobayashi, K. Müllen (Eds.) Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015, pp. 1982-1987.
- [77] J. Nicholson, Polymerisation Reactions, in: J. Nicholson (Ed.) The Chemistry of polymers, Royal Society of Chemistry 2017, pp. 23-39.
- [78] J.M.G. Cowie, V. Arrighi, Free-Radical Addition Polymerization, in: J.M.G. Cowie, V. Arrighi (Eds.) Polymers: chemistry and physics of modern materials, CRC press 2007, pp. 57-98.
- [79] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, Polymer Structures, in: W.D. Callister, D.G. Rethwisch (Eds.) Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons NY 2011, pp. 532-568.
- [80] D. Margerison, G.C. East, Introduction, An Introduction to Polymer Chemistry: The Commonwealth and International Library: Intermediate Chemistry Division, Elsevier 2013, pp. 1-39.
- [81] N.M.K. Lamba, K.A. Woodhouse, S.L. Cooper, The Chemistry of Polyurethane Copolymers, in: N.M.K. Lamba, K.A. Woodhouse, S.L. Cooper (Eds.) Polyurethanes in Biomedical Applications, CRC press 1997, pp. 4-25.
- [82] G. Odian, Radical Chain Polymerization, in: G. Odian (Ed.) Principles of polymerization, John Wiley & Sons 2004, pp. 198-349.
- [83] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, Free-radical Polymerisation, Elsevier Publishing Company 1976.
- [84] J.M.G. Cowie, V. Arrighi, Polymer Stereochemistry, in: J.M.G. Cowie, V. Arrighi (Eds.) Polymers: chemistry and physics of modern materials, CRC press 2007, pp. 157-174.
- [85] A.M. van Herk, Emulsion (Homo)polymerization, in: S. Kobayashi, K. Müllen (Eds.) En-

---

cyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015, pp. 688-695.

[86] G. Odian, Emulsion Polymerization, in: G. Odian (Ed.) Principles of polymerization, John Wiley & Sons 2004, pp. 350-371.

[87] J. Schork, P. Deshpande, K. Leffew, Polymerization reaction engineering, in: M. Dekker (Ed.) Control of polymerization reactors, CRC Press 1993.

[88] W.D. Harkins, A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization<sup>1</sup>, Journal of the American Chemical Society, 69 (1947) 1428-1444.

[89] W.V. Smith, R.H. Ewart, Kinetics of Emulsion Polymerization, The Journal of Chemical Physics, 16 (1948) 592-599.

[90] C.-S. Chern, Interfacial phenomena, Principles and applications of emulsion polymerization, John Wiley & Sons 2008, pp. 23-52.

[91] J.L. Gardon, Emulsion Polimerization, in: Calvin Everett Schildknecht, I. Skeist (Eds.) Polymerization processes, John Wiley & Sons Ltd 1977.

[92] F.A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, E. J. Meehan, Emulsion Polymerization, Interscience Publishers Inc. 1955.

[93] C.-S. Chern, Particle nucleation mechanism, in: C.-S. Chern (Ed.) Principles and applications of emulsion polymerization, John Wiley & Sons 2008, pp. 53-94.

[94] J. Herrera-Ordóñez, R. Olayo, On the kinetics of styrene emulsion polymerization above CMC. I. A mathematical model, 2000.

[95] J. Herrera-Ordóñez, R. Olayo, Methyl methacrylate emulsion polymerization at low monomer concentration: Kinetic modeling of nucleation, particle size distribution, and rate of polymerization, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 39 (2001) 2547-2556.

[96] A.M. van Herk, R.G. Gilbert, Emulsion Polymerisation, Chemistry and Technology of

---

Emulsion Polymerisation, John Wiley & Sons Ltd2013, pp. 43-73.

[97] C.-S. Chern, Emulsion polymerization kinetics, in: C.-S. Chern (Ed.) Principles and applications of emulsion polymerization, John Wiley & Sons2008, pp. 95-127.

[98] A. Penlidis, J.F. MacGregor, A.E. Hamielec, Effect of impurities on emulsion polymerization: Case I kinetics, Journal of Applied Polymer Science, 35 (1988) 2023-2038.

[99] M. Nomura, M. Harada, Rate coefficient for radical desorption in emulsion polymerization, Journal of Applied Polymer Science, 26 (1981) 17-26.

[100] M. Nomura, H. Sakai, Y. Kihara, K. Fujita, Emulsion copolymerization of vinylidene chloride and methyl methacrylate. I. Effects of operating variables on the kinetic behavior, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 40 (2002) 1275-1284.

[101] P. Mallya, S.S. Plamthottam, Termination rate constant in butyl acrylate batch emulsion polymerization, Polymer Bulletin, 21 (1989) 497-504.

[102] D.J. Williams, E.G. Bobalek, Application of Molecular Weight and Particle Growth Measurements in Continuously Uniform Latices to Kinetic Studies of Styrene Emulsion Polymerization, Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 4 (1966) 3065-3079.

[103] G. Vidotto, A. Crosato-Arnaldi, G. Talamini, Kinetic study of emulsion polymerization of vinyl chloride, Die Makromolekulare Chemie, 134 (1970) 41-55.

[104] C.P. Roe, SURFACE CHEMISTRY ASPECTS OF EMULSION POLYMERIZATION, Industrial & Engineering Chemistry, 60 (1968) 20-33.

[105] P.J. Feeney, D.H. Napper, R.G. Gilbert, Coagulative nucleation and particle size distributions in emulsion polymerization, Macromolecules, 17 (1984) 2520-2529.

[106] S. Okamura, T. Motoyama, Emulsion polymerization of vinyl acetate, Journal of Polymer Science, 58 (1962) 221-228.

[107] H.K. Stryker, G.J. Mantell, A.F. Helin, Emulsion polymerization of ethylene. V. Kinetics

---

and mechanism, *Journal of Applied Polymer Science*, 11 (1967) 1-22.

[108] D.C. Blackley, *Emulsion Polymerization: Theory and practice*, 1 ed., Springer Netherlands 1975.

[109] S.D. Stavrova, M.F. Margaritova, S.S. Medvedev, Emulsion polymerization kinetics of methyl methacrylate in the presence of organic acids and amines and cation-active emulsifier, *Polymer Science USSR*, 7 (1965) 792-801.

[110] O. Karlsson, B.E.H. Schade, *Particle Analysis, Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, John Wiley & Sons Ltd 2013, pp. 213-251.

[111] E.J. Russell, Obituary Notice, *Biochemical Journal*, 15 (1921) 1.

[112] S.U. Pickering, CXCVI.-Emulsions, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 91 (1907) 2001-2021.

[113] v.E. Trommsdorff, Über Perlpolymerisation, *Die Makromolekulare Chemie*, 13 (1954) 76-89.

[114] S.A.F. Bon, P.J. Colver, Pickering Miniemulsion Polymerization Using Laponite Clay as a Stabilizer, *Langmuir*, 23 (2007) 8316-8322.

[115] S. Fortuna, C.A.L. Colard, A. Troisi, S.A.F. Bon, Packing Patterns of Silica Nanoparticles on Surfaces of Armored Polystyrene Latex Particles, *Langmuir*, 25 (2009) 12399-12403.

[116] O.D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama, Assembly of Latex Particles by Using Emulsion Droplets as Templates. 1. Microstructured Hollow Spheres, *Langmuir*, 12 (1996) 2374-2384.

[117] A.D. Dinsmore, M.F. Hsu, M.G. Nikolaidis, M. Marquez, A.R. Bausch, D.A. Weitz, Colloidosomes: Selectively Permeable Capsules Composed of Colloidal Particles, *Science*, 298 (2002) 1006-1009.

[118] P. Finkle, H.D. Draper, J.H. Hildebrand, THE THEORY OF EMULSIFICATION<sup>1</sup>, *Journal of the American Chemical Society*, 45 (1923) 2780-2788.



- 
- [119] P. Pieranski, Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals, *Physical Review Letters*, 45 (1980) 569-572.
- [120] R. Aveyard, J.H. Clint, Particle wettability and line tension, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92 (1996) 85-89.
- [121] J. Thijssen, J. Vermant, Interfacial rheology of model particles at liquid interfaces and its relation to (bicontinuous) Pickering emulsions, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30 (2017) 023002.
- [122] D.L. Cheung, S.A.F. Bon, Interaction of Nanoparticles with Ideal Liquid-Liquid Interfaces, *Physical Review Letters*, 102 (2009) 066103.
- [123] N. Ballard, S.A.F. Bon, Hybrid biological spores wrapped in a mesh composed of interpenetrating polymer nanoparticles as “patchy” Pickering stabilizers, *Polymer Chemistry*, 2 (2011) 823-827.
- [124] A.R. Morgan, N. Ballard, L.A. Rochford, G. Nurumbetov, T.S. Skelton, S.A.F. Bon, Understanding the multiple orientations of isolated superellipsoidal hematite particles at the oil-water interface, *Soft Matter*, 9 (2013) 487-491.
- [125] R.M. Fitch, *Emulsion Polymerization*, *Polymer Colloids*, Academic Press, London, 1997, pp. 6-47.
- [126] I.A. Maxwell, B.R. Morrison, D.H. Napper, R.G. Gilbert, Entry of free radicals into latex particles in emulsion polymerization, *Macromolecules*, 24 (1991) 1629-1640.
- [127] E. Bourgeat-Lami, T.R. Guimarães, A.M.C. Pereira, G.M. Alves, J.C. Moreira, J.-L. Putaux, A.M. dos Santos, High Solids Content, Soap-Free, Film-Forming Latexes Stabilized by Laponite Clay Platelets, *Macromolecular Rapid Communications*, 31 (2010) 1874-1880.
- [128] LUDOX® TM-40 colloidal silica, Sigma Aldrich, Sigma-Aldrich products, 2017.
- [129] A.J. Milling, Introduction, in: A.J. Milling (Ed.) *Surface Characterization Methods: Prin-*

---

ciples, Techniques, and Applications, Taylor & Francis1999, pp. 2-6.

[130] Surface and interfacial tension and their measurement techniques, Biolin Scientific, Attension Technology Note 2, 2017.

[131] A. Navrotsky, Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism†, *Geochemical Transactions*, 4 (2003) 34.

[132] P. Müller, Crystal growth and elasticity, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 43 (2008) 271-276.

[133] P.L. du Noüy, A NEW APPARATUS FOR MEASURING SURFACE TENSION, *The Journal of General Physiology*, 1 (1919) 521-524.

[134] Du Noüy ring method, Kruss: Advancing your Surface Science, Glossary: Kruss Education Theory Service 2015.

[135] Wilhelmy plate method, Kruss: Advancing your Surface Science, Glossary: Kruss Education Theory Service 2015.

[136] J.J. Bozzola, L.D. Russell, The Past, Present and Future of Electron Microscopy, in: J.J. Bozzola, L.D. Russell (Eds.) *Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists*, Jones and Bartlett1999, pp. 2-15.

[137] G.J. Tortora, B.R. Funke, C.L. Case, Observación de los microorganismos a través del microscopio, *Introducción a la Microbiología, Médica Panamericana*2007, pp. 55-76.

[138] Savile Bradbury, B.J. Ford, electron microscope, *Encyclopædia Britannica, inc.*, 2014.

[139] H.H. Albañil, E.E. Mora, Microscopía Electrónica de Barrido, *Mecánica de fractura y análisis de falla, Dpto. de Ingeniería Mecánica: Univerisdad Nacional de Colombia*2002, pp. 238-247.

[140] M.J. Yacamán, J.R. Gasga, J. Reyes, *Microscopía Electrónica: Una Visión Del Microcosmos*, Fondo de Cultura Economica1995.

[141] G.V. Nin, *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológi-*

---

cas, Fondo De Cultura Economica USA2000.

[142] D.A. Skoog, F. Holler, A.D.A. Timothy, Determinación del tamaño de partícula, Principios de Análisis Instrumental, McGraw-Hill Interamericana de España2001, pp. 950-966.

[143] B. Chu, Dynamic Light Scattering, in: R. Borsali, R. Pecora (Eds.) Soft Matter Characterization, Springer Netherlands, Dordrecht, 2008, pp. 335-372.

[144] P.N. Pussey, R.J.A. Tough, Particle Interactions, in: R. Pecora (Ed.) Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy, Springer US2013, pp. 85-180.

[145] J. N.C. Ford, Light Scattering Apparatus, in: R. Pecora (Ed.) Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy, Springer US2013, pp. 7-58.

[146] B.C. Smith, The Basics of Infrared Interpretation, Infrared spectral interpretation: a systematic approach, CRC press1998, pp. 1-29.

[147] D.A. Skoog, F. Holler, A.D.A. Timothy, Introducción a la espectrometría infrarroja, Principios de Análisis Instrumental, McGraw-Hill Interamericana de España2001, pp. 430-454.

[148] J. Neal Cox, 8.1 - FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992, pp. 416-427.

[149] B. Schrader, General survey of vibrational spectroscopy, Infrared and Raman Spectroscopy, Wiley-VCH Verlag GmbH2007, pp. 7-61.

[150] W.J. McCarthy, G.J. Kemeny, Fourier Transform Spectrophotometers in the NearInfrared, in: D.A. Burns, E.W. Ciurczak (Eds.) Handbook of near-infrared analysis, CRC press2007, pp. 79-92.

[151] D.A. Skoog, F. Holler, A.D.A. Timothy, Métodos térmicos, Principios de Análisis Instrumental, McGraw-Hill Interamericana de España2001, pp. 894-908.

[152] J.D. Menczel, R.B. Prime, P.K. Gallagher, Introduction, Thermal Analysis of Polymers, John Wiley & Sons, Inc.2008, pp. 1-6.

- 
- [153] R.B. Prime, H.E. Bair, S. Vyazovkin, P.K. Gallagher, A. Riga, Thermogravimetric Analysis (TGA), Thermal Analysis of Polymers, John Wiley & Sons, Inc.2008, pp. 241-317.
- [154] J.D. Menczel, L. Judovits, R.B. Prime, H.E. Bair, M. Reading, S. Swier, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermal Analysis of Polymers, John Wiley & Sons, Inc.2008, pp. 7-239.
- [155] E. Dickinson, Food emulsions and foams: Stabilization by particles, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 15 (2010) 40-49.
- [156] B. Wolf, S. Lam, M. Kirkland, W.J. Frith, Shear thickening of an emulsion stabilized with hydrophilic silica particles, Journal of Rheology, 51 (2007) 465-478.
- [157] W.J. Frith, R. Pichot, M. Kirkland, B. Wolf, Formation, Stability, and Rheology of Particle Stabilized Emulsions: Influence of Multivalent Cations, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47 (2008) 6434-6444.
- [158] M. Nomura, K. Fujita, Kinetics and Mechanisms of Unseeded Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate, Polymer Reaction Engineering, 2 (1994) 317-345.
- [159] Appendix A - Data for Engineering Materials A2 - Ashby, Michael F, Materials Selection in Mechanical Design (Fourth Edition), Butterworth-Heinemann, Oxford, 2011, pp. 495-523.
- [160] R.G. Gilbert, Emulsion polymerization: a mechanistic approach, Academic Pr1995.
- [161] E.M. Coen, R.G. Gilbert, B.R. Morrison, H. Leube, S. Peach, Modelling particle size distributions and secondary particle formation in emulsion polymerisation, Polymer, 39 (1998) 7099-7112.
- [162] B.R. Morrison, I.A. Maxwell, R.G. Gilbert, D.H. Napper, Testing Nucleation Models for Emulsion-Polymerization Systems, Polymer Latexes, American Chemical Society1992, pp. 28-44.
- [163] M.E. Adams, M. Trau, R.G. Gilbert, D.H. Napper, D.F. Sangster, The Entry of Free Rad-

- icals Into Polystyrene Latex Particles, *Australian Journal of Chemistry*, 41 (1998) 1799-1813.
- [164] D. Victoria-Valenzuela, J. Herrera-Ordóñez, G. Luna-Barcenas, Toward a General Methodology for Modeling Diffusive-Controlled Reactions in Free Radical Polymerization, *Macromolecular Theory and Simulations*, 25 (2016) 28-44.
- [165] J.L. Gardon, Emulsion polymerization. I. Recalculation and extension of the Smith-Ewart theory, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 6 (1968) 623-641.
- [166] J. Herrera-Ordóñez, On the diffusion-controlled rate coefficient for chemical reactions and collisions of nano-particles, *Chemical Engineering Science*, 171 (2017) 481-484.
- [167] K.J. Laidler, The development of the Arrhenius equation, *J. chem. educ.*, 61 (1984) 494.
- [168] I.M. Kolthoff, I.K. Miller, The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium<sup>1</sup>, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 3055-3059.
- [169] I.A. Vorsina, Y.I. Mikhailov, Kinetics of thermal decomposition of ammonium persulfate, *Russian Chemical Bulletin*, 45 (1996) 539-542.
- [170] M. Okubo, M. Fujimura, T. Mori, The acceleration of decomposition of potassium persulfate in the presence of sodium dodecyl sulfate and polymer particles as a model of emulsion polymerization system, *Colloid and Polymer Science*, 269 (1991) 121-123.
- [171] M. Okubo, T. Mori, The decomposition of potassium persulphate used as initiator in emulsion polymerization, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 31 (1990) 143-156.
- [172] M. Dossi, G. Storti, D. Moscatelli, Initiation Kinetics in Free-Radical Polymerization: Prediction of Thermodynamic and Kinetic Parameters Based on ab initio Calculations, *Macromolecular Theory and Simulations*, 19 (2010) 170-178.

- [173] S. Bednarz, A. Błaszczuk, D. Błażejewska, D. Bogdał, Free-radical polymerization of itaconic acid in the presence of choline salts: Mechanism of persulfate decomposition, *Catalysis Today*, 257 (2015) 297-304.
- [174] K.Y. van Berkel, G.T. Russell, R.G. Gilbert, The dissociation rate coefficient of persulfate in emulsion polymerization systems, *Polymer*, 47 (2006) 4667-4675.
- [175] H. Gedan, H. Lichtenfeld, H. Sonntag, H.-J. Krug, Rapid coagulation of polystyrene particles investigated by single-particle laser light scattering, *Colloids and Surfaces*, 11 (1984) 199-207.
- [176] T. Merkel, L.L. Hecht, A. Schoth, C. Wagner, R. Muñoz-Espí, K. Landfester, H.P. Schuchmann, Continuous Preparation of Polymer/Inorganic Composite Nanoparticles via Miniemulsion Polymerization, in: M. Kind, W. Peukert, H. Rehage, H.P. Schuchmann (Eds.) *Colloid Process Engineering*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 345-370.
- [177] A.B. Downey, *Think Python: How to Think Like a Computer Scientist*, O'Reilly Media 2015.
- [178] S. Maruch, A. Maruch, *Python For Dummies*, Wiley 2011.
- [179] D. Steven C. Chapra, *Initial-Value Problems, Applied Numerical Methods with MATLAB for Engineers and Scientists*, McGraw-Hill Education 2017, pp. 553-587.
- [180] J.C. Butcher, *Generalization of the Euler Method, Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, Wiley 2016, pp. 90-97.
- [181] LUDOX® AS-40 colloidal silica, Sigma Aldrich, Sigma-Aldrich products, 2017.
- [182] C.E. Díaz Uribe, W.A. Vallejo, E. Puello Polo, Distribución del tamaño de partícula por dispersión dinámica de luz de la tetracarboxifenilporfirina de cobre (II) anclada al dióxido de titanio, *Iteckne*, 10 (2013) 224-228.
- [183] T.N. Hunter, R.J. Pugh, G.V. Franks, G.J. Jameson, The role of particles in stabilising

---

foams and emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 137 (2008) 57-81.

[184] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, Solid-stabilized emulsions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 13 (2008) 217-227.

[185] S. Arditty, V. Schmitt, F. Lequeux, F. Leal-Calderon, Interfacial properties in solid-stabilized emulsions, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 44 (2005) 381-393.

[186] F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J.-F. Dechezelles, J. Giermanska, V. Hero-guez, S. Ravaine, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, Pickering emulsions with stimuable particles: from highly- to weakly-covered interfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 6455-6462.

[187] G. Ferreira, A.R. Hernandez-Martinez, H. Pool, G. Molina, M. Cruz-Soto, G. Luna-Bar-cenas, M. Estevez, Synthesis and functionalization of silica-based nanoparticles with fluores-cent biocompounds extracted from *Eysenhardtia polystachya* for biological applications, *Materials Science and Engineering: C*, 57 (2015) 49-57.

[188] P. Innocenzi, L. Malfatti, D. Carboni, M. Takahashi, Sol-to-Gel Transition in Fast Evap-orating Systems Observed by in Situ Time-Resolved Infrared Spectroscopy, *ChemPhysChem*, 16 (2015) 1933-1939.

[189] F. Balas, M. Rodríguez-Delgado, C. Otero-Arean, F. Conde, E. Matesanz, L. Esquivias, J. Ramírez-Castellanos, J. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regí, Structural characterization of na-nosized silica spheres, *Solid State Sciences*, 9 (2007) 351-356.

[190] L. Farías-Cepeda, J. Herrera-Ordóñez, E. Saldívar-Guerra, On the kinetics and particle size polydispersity of the styrene emulsion polymerization using aerosol MA80 and sodium do-decyl sulfate as surfactants, *Colloid and Polymer Science*, 288 (2010) 1401-1409.

[191] L.V. De La Rosa, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, A. Klein, Emulsion polymerization of

---

styrene using reaction calorimeter. III. Effect of initial monomer/water ratio, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37 (1999) 4073-4089.

[192] D. Rousseau, S. Ghosh, H. Park, Comparison of the Dispersed Phase Coalescence Mechanisms in Different Tablespreads, *Journal of Food Science*, 74 (2009) E1-E7.

[193] S. Tcholakova, N.D. Denkov, A. Lips, Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 1608-1627.

[194] D.J. French, P. Taylor, J. Fowler, P.S. Clegg, Making and breaking bridges in a Pickering emulsion, *Journal of Colloid and Interface Science*, 441 (2015) 30-38.

[195] D.J. French, A.T. Brown, A.B. Schofield, J. Fowler, P. Taylor, P.S. Clegg, The secret life of Pickering emulsions: particle exchange revealed using two colours of particle, *Scientific reports*, 6 (2016).

[196] N.A. Elbers, J.E.S. van der Hoeven, D.A.M. de Winter, C.T.W.M. Schneijdenberg, M.N. van der Linden, L. Filion, A. van Blaaderen, Repulsive van der Waals forces enable Pickering emulsions with non-touching colloids, *Soft Matter*, 12 (2016) 7265-7272.

[197] C.Y. Gao, S.H. Piao, H.J. Choi, Pickering emulsion polymerized magnetite-poly(methyl methacrylate) composite particles and their magnetorheology, *Colloid and Polymer Science*, 295 (2017) 959-966.

[198] E. Ghorbel, I. Hadriche, G. Casalino, N. Masmoudi, Characterization of Thermo-Mechanical and Fracture Behaviors of Thermoplastic Polymers, *Materials*, 7 (2014) 375.

[199] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley 2004.

[200] B. Fouconnier, A. Román-Guerrero, F. López-Serrano, Pickering emulsion polymerization kinetics of styrene: Comparison of bare and surface modified SiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 53 (2016) 403-412.



- [201] E. Kandare, H. Deng, D. Wang, J.M. Hossenlopp, Thermal stability and degradation kinetics of poly(methyl methacrylate)/layered copper hydroxy methacrylate composites, *Polymers for Advanced Technologies*, 17 (2006) 312-319.
- [202] S.K. Modak, A. Mandal, D. Chakrabarty, Studies on synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)-bentonite clay composite by emulsion polymerization and simultaneous in situ clay incorporation, *Polymer Composites*, 34 (2013) 32-40.
- [203] J. Song, J. Xu, S. Pispas, G. Zhang, One-pot synthesis of poly(l-lactide)-b-poly(methyl methacrylate) block copolymers, *RSC Advances*, 5 (2015) 38243-38247.
- [204] A.M. Youssef, F.M. Malhat, A.A. Abdel Hakim, I. Dekany, Synthesis and utilization of poly (methylmethacrylate) nanocomposites based on modified montmorillonite, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 631-642.
- [205] A. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, C. Schick, The amount of immobilized polymer in PMMA SiO<sub>2</sub> nanocomposites determined from calorimetric data, *European Polymer Journal*, 43 (2007) 3113-3127.
- [206] D.E. Roberts, Heats of Polymerization. A Summary of Published Values and Their Relation to Structure, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 44 (1950) 221-232.
- [207] Methyl methacrylate, Sigma Aldrich, Sigma-Aldrich products, 2017.
- [208] M.J. Ballard, D.H. Napper, R.G. Gilbert, Kinetics of emulsion polymerization of methyl methacrylate, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 22 (1984) 3225-3253.
- [209] R. Sack-Kouloumbris, G. Meyerhoff, Radikalpolymerisation von methylmethacrylat im gesamten umsatzbereich. Stationäre und instationäre experimente zur bestimmung von wachstums- und abbruchsgeschwindigkeit, *Die Makromolekulare Chemie*, 190 (1989) 1133-1152.
- [210] M.J. Ballard, R.G. Gilbert, D.H. Napper, P.J. Pomery, P.W. O'Sullivan, J.H. O'Donnell,

Propagation rate coefficients from electron spin resonance studies of the emulsion polymerization of methyl methacrylate, *Macromolecules*, 19 (1986) 1303-1308.

[211] A.R. Rahmani, F. Zamani, A. Shabanloo, H. Almasi, Effect of silica on the ultrasonic/persulfate process for degradation of Acid Black 1 in aqueous solutions, *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*, 3 (2016).

[212] L.F. CEPEDA, Estudio de la Cinética de la Polimerización en Emulsión Utilizando Tensioactivos de Doble Carga, (2005).