

10561

4.  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

COPOLIMERIZACION POR DISPERSION DE  
ACETATO DE VINILO / ACRILATO DE BUTILO EN  
MEDIO POLAR.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIAS  
EN EL AREA DE FISICOQUIMICA  
(METODOS Y METROLOGIA).

P R E S E N T A :  
Q. MARIA DEL ROSARIO RODRIGUEZ HIDALGO

ASESOR: DR. JAVIER REVILLA VAZQUEZ.



CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

273A-60



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO.**

**PRESIDENTE DR. JUAN MANUEL ACEVES HERNANDEZ.**

**VOCAL DR. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO.**

**SECRETARIO DR. RENE MIRANDA RUVALCABA.**

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

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

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DR. JAVIER REVILLA VAZQUEZ.**

**SUSTENTANTE:**

**Q. MARIA DEL ROSARIO RODRIGUEZ HIDALGO.**

## **AGRADECIMIENTOS**

**Mi reconocimiento al Dr. Javier Revilla Vázquez por el apoyo recibido en todo momento, por su valiosa asesoría para la realización de este trabajo y por contribuir a mi formación profesional.**

**A los miembros del Jurado, por el tiempo dedicado al presente trabajo.**

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

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

**Al Instituto Mexicano del Petróleo por el análisis morfológico por microscopía, en especial a la Q. Emma García Figueroa Medina.**

Gracias DIOS por ser tan generoso conmigo, ya que en todo momento me has ayudado a alcanzar otra meta más en mi vida.

A mis Padres y Hermanos les doy las gracias, por su apoyo, confianza y comprensión, ya que me han impulsado a seguir adelante y he podido realizar uno de mi más grandes sueños.

A mi pequeña sobrina Cecilia también le doy las gracias, por compartir conmigo su cariño y alegría. Tu presencia me hace más grata la vida.

César te doy las gracias por tu apoyo y comprensión, contigo he compartido momentos imposibles de olvidar.

A los profesores que contribuyeron en mi preparación profesional.

A mis amigas y amigos gracias por su amistad y apoyo que me han brindado.

A la vida, porque siempre me ha enseñado que los momentos más difíciles se convierten en retos a vencer.

# **INDICE.**

Página

RESUMEN.

ABSTRACT.

OBJETIVOS.

CAPITULO 1. Introducción.	1
CAPITULO 2. Marco Teórico.	4
2.1 Tipos de polimerización heterogénea.	4
2.1.1 Polimerización en emulsión.	4
2.1.2 Polimerización en suspensión.	5
2.1.3 Polimerización por dispersión.	6
2.2 Aplicación de las partículas de polímero monodispersas.	9
2.3 Mecanismo por radicales libres en la polimerización por dispersión.	10
2.4 Estabilidad coloidal.	16
2.4.1 Fuerzas atractivas: interacción partícula - partícula.	17
2.4.2 Estabilización electrostática.	18
2.4.3 Estabilización polimérica.	21
2.4.4 Estabilización estérica en la polimerización por dispersión.	21
2.4.5 Termodinámica de la estabilización estérica.	27
2.5 Efecto del iniciador.	30

2.6 Efecto del disolvente en el medio.	33
2.6.1 Parámetro de solubilidad.	33
CAPITULO 3. Desarrollo experimental.	35
3.1 Aparatos y reactivos.	35
3.2 Obtención de los látex.	37
3.2.1 Síntesis.	38
3.3 Caracterización de los látex.	40
3.3.1 Estudio cinético.	40
3.3.2 Tamaño de partícula.	41
3.3.3 Temperatura de transición vítrea.	42
3.3.4 Peso molecular.	42
CAPITULO 4. Resultados y discusión.	45
CAPITULO 5. Conclusiones.	71
A N E X O S.	73
ANEXO I. Tamaño de partícula por TEM.	74
ANEXO II. Pesos moleculares por viscosidad.	79
ANEXO III. Temperatura de transición vítrea.	92
REFERENCIAS.	98

## **RESUMEN:**

En el presente trabajo se prepararon y caracterizaron partículas de tamaño coloidal (0.1 - 0.8  $\mu\text{m}$ ) de un copolímero de acetato de vinilo con acrilato de butilo (VAM / AB). Se sintetizaron mediante una polimerización por dispersión en un medio (polar) agua-etanol (70/30 % en peso), utilizando un estabilizante polimérico no iónico, el metacrilato de metoxi (polietilenglicol) para prevenir la coalescencia. Se utilizó un iniciador del tipo azo soluble en agua, el dihidrocloruro de 2,2' - azobis [ 2 propano amidino].

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

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

Las dispersiones coloidales obtenidas del copolímero acetato de vinilo / acrilato de butilo (VAM / AB) fueron monodispersas, éstas presentaron gran estabilidad y conversiones mayores al 90 % en un tiempo de reacción de 2.5 horas.

## **ABSTRACT:**

In the present work were synthesized and characterized size particles of copolymer of vinyl acetate / n-butyl acrylate (VAM/AB). These particles were prepared by dispersion polymerization in water - ethanol media (70/30 wt %) using a steric stabilizer the methoxy (polyethyleneglycol) methacrylate to prevent coalescence. It was used a initiator of the type azo soluble in water, the 2,2' - Azo bis[2 amidinopropane] dihydrochloride.

They were studied several parameters that tend to modify the size and particles distribution, among them the monomer, initiator and stabilizer concentration, solvency of the medium, reaction temperature. All in order to power to promote an interpretation of the possible mechanism that involved polymerization process by dispersion. The characterization of copolymer was accomplished with various technical; dynamic light dispersion, vitreous transition temperature, electron microscopy and intrinsic viscosity. The dispersion obtained from the copolymer VAM / AB were monodispersed, these presented great stability and greater conversion to the 90 % in a reaction time of 2.5 hours.

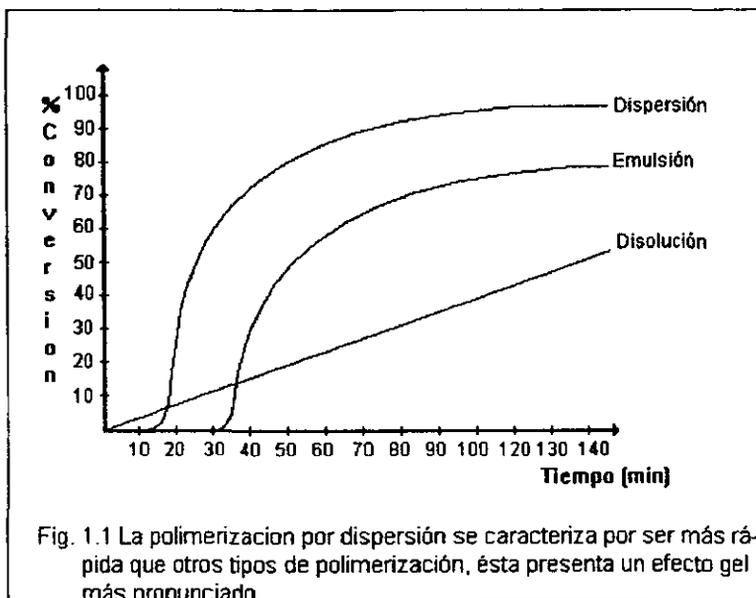
## **OBJETIVOS:**

- Preparar partículas coloidales del copolímero acetato de vinilo - acrílico de butilo (VAM / AB), en un sistema agua / etanol, mediante un proceso de polimerización por dispersión.
- Investigar los parámetros de la polimerización que afectan el tamaño de partícula así como su distribución.
- Estudiar la cinética y el mecanismo de la polimerización.
- Evaluar el uso de un medio dispersor en el proceso a efecto de tener un disolvente ecológico.

## **CAPITULO 1. INTRODUCCION.**

En años recientes las partículas de polímero de tamaño coloidal monodispersas han sido objeto de estudio y en virtud de su extenso campo de aplicación como: patrones para calibración, empaques para columnas de cromatografía, recubrimientos superficiales, en tintas, en análisis biomédicos y bioquímicos, etc. Para su obtención existen varios métodos convencionales de polimerización, entre ellos se encuentra la polimerización en emulsión cuyo diámetro de partícula se encuentra entre 0.1 - 0.3  $\mu\text{m}$ , o bien la polimerización en suspensión donde el diámetro de partícula es superior a 5  $\mu\text{m}$ . La polimerización por dispersión es una alternativa atractiva sobre otros métodos de polimerización ya que involucra los materiales adecuados y las condiciones necesarias, para formar partículas coloidalmente estables y monodispersas con una rapidez de polimerización más corta que los otros tipos de polimerización y presenta un efecto gel más pronunciado (Figura 1.1). Al inicio de la polimerización por dispersión el monómero y el estabilizante están disueltos en la fase continua (mezcla de disolventes) en forma de una solución homogénea. Con el calentamiento del sistema, el iniciador que posteriormente se adiciona se descompone para formar radicales libres, los cuales interaccionan con las unidades monoméricas para formar radicales oligoméricos, los cuales precipitan al medio adsorbiendo estabilizante para formar núcleos. Una vez que se han formado las partículas, estas absorben monómero, radicales libres, oligómeros etc., desde la fase continua hasta que todo el monómero se consume y

unicamente partículas maduras se observan al final de la polimerización. El diámetro de partícula en la polimerización por dispersión varía de acuerdo al medio, si este es agua su intervalo se encuentra entre 0.1 - 0.8  $\mu\text{m}$  ó bien si es un líquido orgánico el tamaño de partícula suele estar dentro de 0.5 - 1.0  $\mu\text{m}$  pudiendo llegar hasta 5  $\mu\text{m}$ .



En el presente trabajo se estudian los parámetros que afectan de manera importante a la polimerización por dispersión y su mecanismo. Así mismo se propone una ruta para obtener partículas coloidales del copolímero acetato de vinilo / acrilato de butilo (VAM / AB) en un intervalo de tamaño de partículas entre 0.1 - 0.8  $\mu\text{m}$ , utilizando un medio polar (agua - etanol), un estabilizante polimérico

no iónico (metacrilato de metoxi polietilenglicol) y un iniciador de tipo azo soluble en agua (dihidrocloreuro de 2,2' - azo *bis* [ 2 propano amidino]).

Todos los látex sintetizados presentaron conversiones ~ 90% en un tiempo de reacción de 2.5 horas. El medio de dispersión (polar) favoreció a obtener partículas de tamaño coloidal. Dentro de los parámetros estudiados se comprobó que éstos si afectan el crecimiento de la partícula y su estabilidad.

Aunque los objetivos no incluyen la aplicación de los látex obtenidos se espera que éstos tengan un campo de aplicación importante en la industria de las pinturas base agua.

## **CAPITULO 2. MARCO TEORICO.**

### **2.1 Tipos de Polimerización Heterogénea:**

La polimerización heterogénea se ha utilizado ampliamente para resolver los problemas de viscosidad y control térmico durante el proceso de polimerización (1). Existen básicamente tres tipos de polimerización heterogénea: emulsión, suspensión y dispersión (2), los cuales son útiles para la preparación de polímeros para recubrimientos superficiales, adhesivos y modificadores de impacto entre otros.

#### **2.1.1 Polimerización en Emulsión.**

En la polimerización en emulsión, la fase continua inicialmente contiene micelas hinchadas de monómero, gotas de monómero, monómero libre y el iniciador; por tanto, es en el medio donde se producen los primeros radicales libres.

De acuerdo a Harkins (3), un radical entra a la micela hinchada de monómero y la polimerización procede dentro de ésta, las gotas de monómero funcionan como depósitos.

Conforme a Fitch (4), los radicales libres se propagan en la fase acuosa y pueden formar un radical libre oligomérico; a una longitud de cadena crítica dada, estas entidades oligoméricas precipitan y producen agregados con núcleos estables coloidalmente. Esto también es llamado nucleación para los mecanismos homogéneos. La polimerización tiene lugar dentro del núcleo de la partícula. En

ambos casos la rapidez y el grado de polimerización dependen del número de núcleos de partículas.

El proceso de polimerización en emulsión tiene la ventaja de ser capaz de alcanzar simultáneamente un alto peso molecular así como una elevada rapidez de polimerización (1,5). Los diámetros de las partículas de látex preparadas por éste proceso son inferiores a una micra ( $\mu\text{m}$ ).

### **2.1.2 Polimerización en Suspensión.**

La polimerización en suspensión (también llamada polimerización en perlas) es realizada por la suspensión de monómero como gotas macroscópicas (100 - 10000  $\mu\text{m}$  de diámetro) en la fase acuosa.

La suspensión se mantiene por medio de agitación mecánica y por la adición de un agente estabilizante, denominado agente de suspensión. Como iniciador se utilizan principalmente peróxidos orgánicos, el cual es soluble en las gotas de monómero. Es importante mencionar que durante la polimerización no es fácil eliminar el calor desprendido. En el curso de la polimerización, la dimensión de las gotitas iniciales del monómero no cambia; además la viscosidad de éstas crece hasta que se hacen sólidas ó elásticas.

El polímero se presenta finalmente en forma de perlas fáciles de lavar las cuales retienen pocas impurezas debido a su pequeña superficie específica. Sin embargo, es necesario eliminar el agente tensoactivo por medio de un electrólito fuerte. (1,6).

### **2.1.3 Polimerización por Dispersión.**

Existen dos tipos de procesos de polimerización por dispersión, lo cual esta en función del medio continuo utilizado, es decir orgánico y/o acuoso.

La polimerización en medio orgánico involucra un monómero disuelto en un disolvente orgánico, en presencia de un estabilizante polimérico para producir un polímero insoluble disperso en la fase continua (2). El tamaño de partícula obtenida en éste medio de dispersión, suele ser mayor que el que se obtiene en un medio acuoso. Incluso las primeras polimerizaciones por dispersión fueron realizadas en medio orgánico, ya que se pensaba que en medio acuoso se presentaban algunas desventajas como: un calor latente de evaporación alto (aprox. 580 cal/g) comparado con la mayoría de los líquidos orgánicos (menor a 100 cal/g) (2).

La polimerización por dispersión en medio acuoso, algunas veces se puede considerar como un tipo especial de polimerización por precipitación en la cual se evita la floculación y se controla el tamaño de partícula. A su vez se define como un proceso de preparación de partículas de polímero con tamaño intermedio a los contenidos en emulsión o por suspensión. El medio acuoso favorece la obtención de partículas pequeñas, debido a la elevada cantidad de estabilizante polimérico utilizado (2,7,8,9,10,11,12).

Ahora bien, la polimerización comienza con una disolución homogénea, puesto que el monómero, el iniciador y el estabilizante son totalmente miscibles en el disolvente que constituye la fase continua; esta es la mayor diferencia entre la polimerización por dispersión y los otros tipos de polimerización heterogénea.

La polimerización por dispersión genera partículas coloidales, cuando el polímero alcanza una longitud de cadena de tamaño crítico (éste precipita a la fase continua) y es en este momento cuando la reacción continua de forma heterogénea.

Una vez que las cadenas de polímero precipitan, tienden a agregarse para formar los núcleos de partículas, éstas son protegidas coloidalmente por el estabilizante polimérico para permitir el crecimiento discreto del polímero.

El tipo de estabilización que se lleva a cabo es principalmente estérica, la cual es acompañada de fuerzas repulsivas generadas por la interacción de oposición de las cadenas de polímero disuelto unidas al polímero disperso (13,14,15). Tres tipos de polímeros han sido exitosamente utilizados como estabilizantes estéricos, éstos son: copolímeros en bloque anfipáticos e injertados, los homopolímeros y los macromonómeros (2).

La fase continua debe ser parecida a un disolvente  $\theta$  para la máxima estabilización del polímero. Las primeras investigaciones de la polimerización por dispersión en medio orgánico, se llevaron a cabo con hidrocarburos alifáticos (2), obteniendo partículas con un diámetro entre 0.1 - 2.0  $\mu\text{m}$  y fueron utilizadas para recubrimientos superficiales. En estudios recientes (16,17,18,19,20,21,22,23) se demostró que es posible preparar partículas de polímero de alrededor de 15  $\mu\text{m}$  de diámetro tanto en medio polar como no polar. Esto ha sido posible llevando a cabo la polimerización en una mezcla de disolventes (17,21,23).

En la tabla 2.1 se presentan las principales características de los procesos de polimerización heterogénea (2).

**Tabla 2.1 Características Principales de los Procesos de Polimerización Heterogénea por Radicales Libres.**

Tipo de Polimerización	Fase Continua	Características	Producto
Precipitación	Agua, líquidos orgánicos	Monómero e iniciador solubles en la fase continua, polimerización autoacelerada debido al efecto gel.	Polímeros aglomerados
Emulsión	Agua	Baja solubilidad del monómero, el iniciador es soluble en la fase continua, se utilizan surfactantes iónicos y no iónicos.	Latéx estables (0.1 - 0.3 $\mu\text{m}$ )
Dispersión	Agua	Baja solubilidad del monómero, el iniciador es soluble en la fase continua, se utilizan surfactantes poliméricos, se presenta el efecto gel.	Burdas pero estables "emulsiones" (0.1 - 0.8 $\mu\text{m}$ )
Suspensión (cuentas de perlas)	Agua	Baja solubilidad del monómero, iniciador soluble en el monómero, bajo nivel de surfactantes iónicos, se presenta el efecto gel.	Burdas suspensiones en agua (> 5 $\mu\text{m}$ )
Dispersión	Líquidos orgánicos.	Monómero e iniciador son solubles en la fase continua, el estabilizante puede ser copolímeros injertados, se presenta el efecto gel.	Latéx estables, son posibles dispersiones arriba de 5 $\mu\text{m}$ . (0.5 - 1.0 $\mu\text{m}$ )

## **2.2 Aplicación de las Partículas de Polímero Monodispersas.**

En cualquier tipo de polimerización se tienen tamaños de partículas heterogéneos, de modo que existe una polidispersidad en el sistema. Por su naturaleza la polimerización por dispersión permite obtener tamaños de partículas cuya distribución es angosta (monodispersas), comunmente con un coeficiente de variación menor al 2 %.

Estas partículas tienen una amplia variedad de aplicaciones, tales como: patrones para calibración de aparatos científicos: microscopios electrónicos, aparatos de dispersión de luz, ultracentrifugas, contadores electrónicos de partículas etc.

Así mismo para la medición del tamaño de poro en membranas tal como: tamaño de poro de la membrana del estómago, de los intestinos, la salida de los canales del ojo humano etc.

Así como sustratos en pruebas médicas serológicas en artritis reumatoide e histoplasmosis.

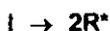
A su vez como material de empaquetamiento para columnas cromatográficas: HPLC y cromatografía hidrodinámica y como modelos para pruebas teóricas en estudios de mecanismos de polimerización, sobre movimiento Browniano de estabilidad coloidal y en reología (24,25).

## 2.3 Mecanismo por Radicales Libres en la Polimerización por Dispersión.

La polimerización por dispersión se lleva a cabo por un proceso vía radicales libres, donde subyace una gran complejidad la cual es evidente al examinar todos los factores físicos y químicos que deben tomarse en cuenta para comprender como es controlado el proceso. Por mucho, la etapa de nucleación es la menos comprendida y la más importante durante el proceso de polimerización.

Las reacciones químicas que se presentan en la mayoría de las polimerizaciones por radicales libres son primero la descomposición del iniciador y luego las etapas de iniciación, propagación, terminación y transferencia.

La reacción de *iniciación* es donde se forma un radical libre e inmediatamente se produce la fijación de una primera molécula de monómero. Si se tiene un compuesto que funciona como iniciador, este es capaz de producir radicales libres generalmente por el incremento de la temperatura. Su empleo asegura una cantidad dada de radicales libres a una temperatura mucho más baja que por iniciación únicamente térmica. La molécula de iniciador (I) se divide para dar generalmente dos radicales ( $R^*$ ):



La reacción de **propagación** que es el crecimiento de las cadenas, se efectúa por fijación sucesiva del monómero (M) sobre los centros activos. Entonces después de la reacción de iniciación, se tiene:



$P_2^*, P_3^* \dots P_x^*$  (reacciones de propagación)

En la reacción de **terminación**, el crecimiento de los radicales se detiene por combinación de los radicales entre ellos mismos y puede ser de dos tipos:

(A) Terminación por Adición: Los electrones de dos radicales en crecimiento se combinan de nuevo para formar un enlace covalente y dar así una sola cadena.

(B) Terminación por Dismutación: El hidrógeno final de uno de los dos radicales en crecimiento y su electrón libre se fija sobre el segundo radical. Entonces se obtienen dos cadenas macromoleculares, una terminada por una extremidad saturada y la otra por un doble enlace.

Durante la polimerización, la destrucción de los radicales se puede producir ya sea por uno de los mecanismos o por los dos que sucedan al mismo tiempo.

Por último se tienen las reacciones de **transferencia** que son de hecho un desplazamiento de radicales. Las reacciones de transferencia producen igualmente la destrucción de un radical en crecimiento, pero al contrario de las reacciones de

terminación, ellas dan nacimiento a otro radical, capaz en ciertos casos, de reaccionar con el monómero, aquí se produce la reacción de desplazamiento del radical. Todas las especies presentes en la reacción, monómero, polímero, disolvente, iniciador, etc., pueden tener la función de agentes de transferencia, o en ocasiones se agregan compuestos especiales para disminuir el peso molecular del polímero obtenido.

Se tienen dos tipos de transferencia:

A) La transferencia donde el radical  $B^*$  tiene la misma reactividad que el radical en crecimiento. En este caso la polimerización continúa normalmente con la misma rapidez. Solamente el peso molecular se modifica.

B) La transferencia por la cual el radical  $B^*$  tiene una menor reactividad. En este caso, se observa generalmente una disminución de la rapidez de polimerización. Y se habla entonces de un agente retardante de reacción, pudiendo llegar hasta la inhibición completa de la reacción.

Es muy frecuente y a veces imposible evitar, en la mayoría de los casos, la transferencia hacia el monómero.

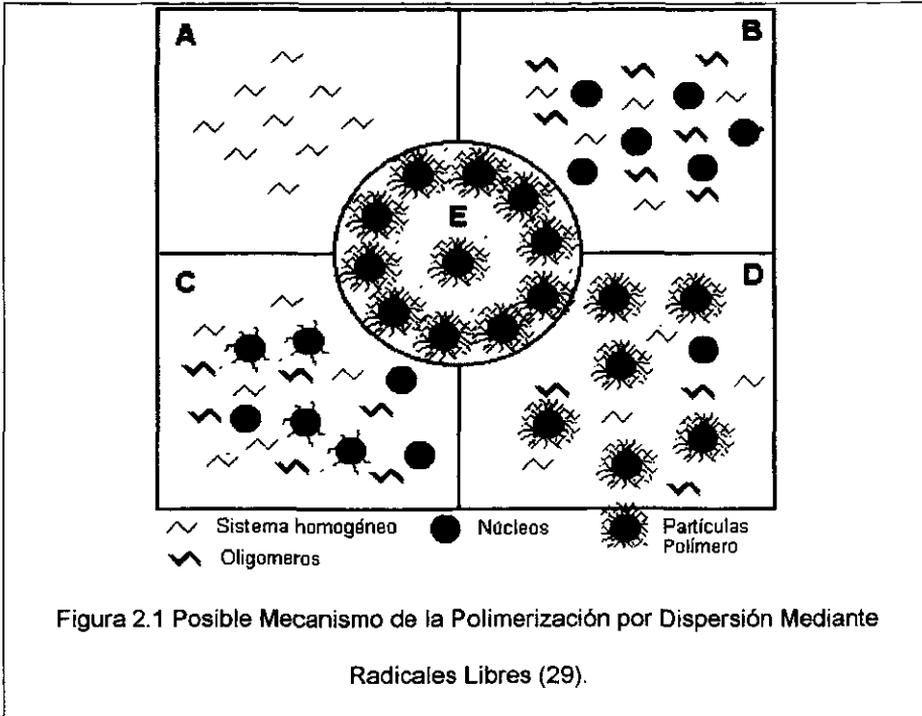
También puede haber transferencia con el polímero, en donde una cadena macromolecular terminada puede transferirse con un radical en crecimiento. Entonces la transferencia puede producirse en una macromolécula que haya perdido su actividad, lo que permite comenzar de nuevo a crecer (a menudo por una ramificación), aunque este caso es bastante raro.

La transferencia con el disolvente se puede producir en el caso de una polimerización en solución. Y para algunos disolventes utilizados en la polimerización en dispersión en medio orgánico.

La transferencia con el iniciador es muy importante porque produce lo que se llama la descomposición inducida del iniciador, los radicales producidos por la descomposición térmica del iniciador se transfieren sobre el iniciador y propagan así su descomposición. Son estos agentes (modificadores) los compuestos que provocan reacciones de transferencia y se agregan para disminuir el peso molecular del polímero. Generalmente los más empleados son los mercaptanos con cadena alifática larga como el *n*-dodecilmercaptano y el *ter*-dodecilmercaptano (6).

Se han propuesto diversos mecanismos con el fin de explicar la formación de partículas durante la polimerización por dispersión. La nucleación de partículas terminará cuando cualquier radical producido no da lugar a más formación de partículas estables, pero a su vez son adsorbidos por partículas existentes en forma de oligómeros en crecimiento, dando fin al polímero (adsorbidos o disueltos en el medio), o precipitando sobre las partículas de núcleos inestables.

En la figura 2.1 se representa un posible mecanismo de polimerización por dispersión.



La siguiente descripción de la figura 2.1 corresponde al mecanismo de reacción propuesto para la formación de partículas durante la polimerización por dispersión mediante radicales libres. El sistema de polimerización al inicio es homogéneo como se representa en la figura 2.1 (A); tan pronto como se inicia la polimerización se generan los primeros radicales por la descomposición del iniciador; el crecimiento de las cadenas en la fase continua, se lleva a cabo por la adición de unidades de monómero hasta que alcanzan una longitud crítica de

cadena y precipitan, para formar núcleos, los cuales se acercan ó se agregan como se representa en la figura 2.1 (B). Estos núcleos son inestables y adsorben estabilizante dando finalmente partículas estables (maduras) (fig. 2.1 (C)). Estas partículas maduras capturan a los oligo-radicales y núcleos generados en la fase continua y así se reduce la rapidez de formación de partículas. Cuando las partículas maduras capturan a todos los oligo-radicales y núcleos, ya no se forman nuevas partículas y la etapa de formación se completa. La existencia de partículas maduras en continuo crecimiento por la captura de núcleos y oligo-radicales seguirán creciendo en su interior ó terminarán con otros radicales. Los núcleos y las partículas maduras coexisten durante toda la etapa de crecimiento de partículas, como se observa en la fig. 2.1 (D). Al final de la polimerización, la formación de núcleos se detiene debido a que todo el monómero se ha agotado, o bien por enfriamiento o por la adición de un inhibidor. Por lo que al final solo se tienen partículas maduras fig. 2.1 (E).

Hay que hacer notar que los núcleos se forman a través de todo el proceso de polimerización, mientras que las partículas maduras se forman solo al inicio. Después de la etapa de formación de partículas, el número de partículas es constante lo único que cambia es su tamaño por la agregación de pequeños núcleos y oligo-radicales de la fase continua durante la polimerización (26).

Las siguientes secciones se refieren a las variables experimentales que afectan la formación de partículas en la polimerización por dispersión.

## 2.4 Estabilidad Coloidal.

Las dispersiones coloidales son sistemas finamente subdivididos de una fase dispersa en una fase continua, estas finas microesferas de tamaño coloidal, deben estar protegidas por agentes tensoactivos, los que les proveen de una barrera de energía potencial, de lo contrario las partículas formarían agregados y la inestabilidad será máxima. Las partículas al estar estabilizadas muestran una gran área superficial específica (disminuye su energía) lo que determina las propiedades físicas de la dispersión. Para ser considerado un coloide, las partículas deben tener un diámetro entre un nanómetro (nm) y un micrómetro ( $\mu\text{m}$ ).

Como se mencionó anteriormente las partículas desprotegidas en una dispersión coloidal se agregarán rápidamente si no se les provee con una barrera de energía potencial para prevenirlo. Los términos *flocular* y *coagular* han sido bien definidos por Napper (27), el primero se refiere a agregados reversibles y el segundo a agregados irreversibles. En este sentido se han realizado cálculos teóricos para determinar el valor de la constante de rapidez de coagulación de las partículas (28), resultados que se han confirmado mediante muy diversos experimentos (29).

Por otra parte, para que una dispersión coloidal sea estable, deben reducirse las colisiones intermoleculares (partícula - partícula) ocasionadas por el movimiento Browniano, las fuerzas de atracción y repulsión de van der Waals, las fuerzas de London, las fuerzas de Keesom.

Debido al movimiento Browniano, las partículas en una dispersión coloidal están en constante movimiento, chocando unas contra otras y con las paredes del recipiente. Puesto que aquí hay entre las partículas atracciones del tipo van der Waals, las energías de colisión pueden ser pequeñas. Para reducir estas colisiones hay que estabilizar a las partículas, es decir, proveer a las partículas con una interacción repulsiva que contrapesa a la atracción. Por lo cual la estabilidad puede ser provocada mediante por una doble capa eléctrica (estabilización electrostática).

#### **2.4.1 Fuerzas Atractivas: Interacción partícula - partícula.**

La primera fuente de atracción entre las partículas coloidales aparece como una consecuencia de las fuerzas de van der Waals. Otras interacciones entre las moléculas pueden tener diferentes orígenes. Y así se tienen fuerzas permanentes dipolo - dipolo (Keesom) e interacciones permanentes dipolo - dipolo inducido, que son interacciones de corto alcance (Debye). Una tercera interacción sería la de dipolo transitorio - dipolo transitorio, también llamadas fuerzas de dispersión de London, que son fuerzas de atracción de largo alcance (27,30,31).

Las fuerzas de dispersión de London son de naturaleza eléctrica y se originan en las fluctuaciones electrónicas de los átomos. Hamaker (32) calculó las fuerzas de dispersión entre partículas coloidales como la sumatoria de las fuerzas atractivas *entre todos los átomos*.

La energía de atracción  $V_A$  por  $\text{cm}^3$  entre dos esferas de igual radio, fue propuesta por Hamaker (33) como :

$$V_A = (A' / 12) (x^2 + 2x) - 1 + (x^2 + 2x + 1) - 1 + 2 \ln (x^2 + 2x / (x^2 + 2x + 1)) \quad (1)$$

donde  $A' = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2$  es la constante de Hamaker para la composición de las partículas en el medio;  $a$  = es el radio de las partículas y  $h$  = es la distancia de separación superficial, por lo que  $x = h / 2a$ .

De acuerdo con Napper (27), las fuerzas de atracción de van del Waals de largo alcance entre las partículas es de aproximadamente de 5 - 10 nm.

Por lo anterior, la estabilidad coloidal puede deberse a que las partículas estén rodeadas:

- (1) con una doble capa eléctrica proporcionada por el estabilizante iónico (estabilización electrostática),
- (2) por materiales poliméricos u oligoméricos unidos químicamente o adsorbidos en la superficie (estabilización estérica), ó
- (3) por polímero libre en el medio de dispersión, (estabilización por agotamiento).

### **2.4.2 Estabilización Electrostática.**

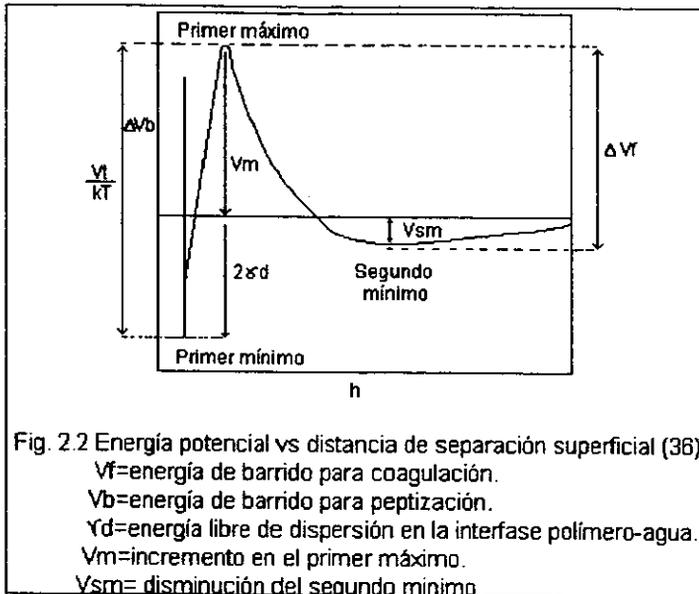
La teoría de la estabilización electrostática de partículas coloidales ha sido acreditada a dos grupos de científicos, Derjaguin - Landau (34) y Verwey - Overbeek (35). Esta teoría conocida como **DLVO** establece que la energía total potencial,  $V_T$ , entre dos partículas es la suma de la energía potencial atractiva de van del Waals,  $V_A$ , y la energía electrostática repulsiva,  $V_R$  :

$$V_T = V_A + V_R \quad (2)$$

La figura 2.2 ilustra la energía total potencial  $V_T$  en función de la separación de dos partículas coloidales. En esta curva se pueden observar un máximo y dos mínimos. Cuando dos partículas están muy próximas, la  $V_A$  se incrementa más rápidamente que  $V_R$ . En este punto se alcanza un segundo mínimo, el cual corresponde a la floculación de las dos partículas. La floculación es un proceso reversible y por ende no afecta por completo a la estabilidad de la dispersión. La floculación es elevada en el primer máximo y determina la estabilidad de la dispersión. La gran barrera de energía disminuye la probabilidad de que las partículas entren en contacto para coalescer.

La teoría DLVO nos dice que es necesario contar con una barrera suficientemente fuerte de energía para que una dispersión sea estable. En un sistema real, hay una distribución de energías potenciales y algunas partículas tendrán bastante energía potencial para vencer la barrera de energía y coalescer.

La curva de energía potencial vs distancia de separación superficial en donde se presenta un incremento pronunciado en  $V_R$ , se debe a la repulsión entre las nubes de electrones de los átomos, esta energía es la repulsión de Born (36)



La estabilización electrostática puede utilizar dos tipos de estabilización la electrostática y la estérica para suministrar una repulsión efectiva entre las partículas coloidales. Hay básicamente dos rutas posibles para tal estabilización:

1.- La mezcla de un surfactante iónico y un surfactante no iónico puede dar una combinación de estabilización estérica y electrostática efectiva, aunque una de las estabilizaciones puede predominar fuertemente sobre la otra, dependiendo de las circunstancias.

2.- El uso de polielectrólitos, donde la repulsión efectiva es debido a las fuerzas electrostáticas de las cadenas poliméricas adsorbidas a lo largo de la superficie de las partículas; algunos polipéptidos o moléculas de proteínas en sistemas biológicos son excelentes ejemplos donde se presenta tal mecanismo de estabilización.

### **2.4.3 Estabilización Polimérica.**

Napper (27) puntualizó que en las dispersiones coloidales existen dos mecanismos diferentes de estabilización polimérica, a) la estabilización estérica y b) la estabilización por agotamiento.

En la estabilización estérica se previene la coagulación de las partículas por la unión o adsorción de macromoléculas, es decir las partículas están protegidas por una capa de materiales poliméricos u oligoméricos adsorbidos en la superficie, suministrando una repulsión efectiva entre las moléculas.

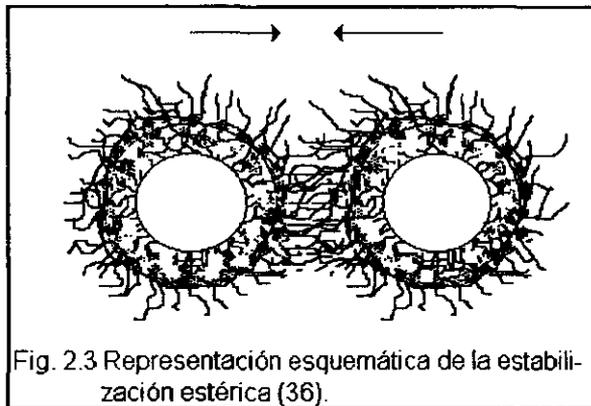
La estabilización por agotamiento es suministrada por medio de moléculas de polímero sin anclar o sueltas en la fase de dispersión. Algunas moléculas poliméricas con las que se puede efectuar la estabilización por agotamiento son homopolímeros, los cuales son solubles en el medio de dispersión y no contienen posibles grupos anclados para unirse o adsorberse a las partículas coloidales. Los ejemplos más comunes son los polióxidos de etilenos.

### **2.4.4 Estabilización Estérica en la Polimerización por Dispersión.**

En 1954 Heller y Pugh (37) fueron los primeros en usar el término "protección estérica" para describir la estabilización de los coloides por un material no iónico de superficie activa. La palabra "estérico" como se propuso por estos autores no tiene la misma connotación que en química orgánica. En este los efectos estéricos en la estabilización de partículas dispersas tienen en general un origen termodinámico (27). Heller y Pugh hallaron dos importantes hechos en sus estudios;

notaron que la presencia de una carga electrostática no afecta de manera crucial a las macromoléculas y observaron un incremento impresionante en la efectividad del estabilizante cuando se incrementa el peso molecular del polímero estabilizado.

Aunque la teoría de la estabilización estérica en las dispersiones coloidales ha tenido una atención considerable, no ha sido del todo entendida a nivel teórico como es el caso de la estabilización electrostática por medio de la teoría DLVO; en consecuencia se han realizado un número significativo de estudios experimentales con la finalidad de generar pruebas teóricas al respecto. En la figura 2.3 se representa esquemáticamente la estabilización estérica (27).



Se ha observado que los estabilizantes estéricos más efectivos son los copolímeros en bloque o injertados, donde una parte de la molécula del copolímero es soluble en el medio de dispersión y la otra es soluble o químicamente compatible con la fase dispersa. La mitad del estabilizante que alcanza el medio de dispersión,

tiene que ser mutuamente repulsivo para la completa efectividad del estabilizante en las partículas, ya que se encuentran muy cerca unas de otras. El surfactante tienen que estar fuertemente adsorbido en la partícula, sino se desprende de la superficie, cuando las partículas experimentan colisiones Brownianas. Cubrir completamente la superficie de la partícula con el estabilizante también ayuda a prevenir el escape.

La mayoría de los surfactantes poliméricos empleados son no iónicos en dispersiones acuosas, tal como los polióxidos de etileno. Ottewill y Walker (38) demostraron que los polióxidos de etileno con un grupo hidrofóbico anclado como el arilo o alquilo puede estabilizar efectivamente partículas de poliestireno. Utilizando ultracentrifugación, pudieron medir el espesor de la capa adsorbida para el mono éter dodecil hexaoxietilén glicol y encontraron que la capa adsorbida contenía 70% de agua. Concluyeron que tal capa hidratada homogénea suministraba una barrera de efectividad estérica. Con el fin de tomar en cuenta estos efectos estéricos, Ottewill y Walker (38) introducen un término de energía potencial  $VS$  para suministrar una medida para las interacciones estéricas:

$$VS = (4 \pi Ca^2 kT / 3V1 \rho_2^2) (\psi_1 - \chi_1) (\delta - h/2)^2 (3a + 2\delta + h/2) \quad (3)$$

donde  $Ca$  es la concentración del surfactante en la capa adsorbido,  $V1$  el volumen molecular de las moléculas de disolvente,  $\rho_2$  la densidad del material adsorbido,  $\psi_1$  es un parámetro entrópico, el cual para una mezcla ideal puede tomar un valor de 0.5, y  $\chi_1$  es el parámetro de interacción surfactante - disolvente.

La estabilización estérica de las dispersiones coloidales tiene ciertas ventajas sobre la estabilización electrostática. Primero, esta puede ser utilizada con igual

eficiencia en sistemas acuosos y no acuosos y con alto o bajo contenido de sólidos. Los sistemas estabilizados estéricamente son completamente insensibles a la presencia de electrolitos; la adición de un electrolito como el NaCl en una dispersión estabilizada electrostáticamente coagulará, en sistemas estabilizados estéricamente las partículas no coagulan.

Un fenómeno interesante y útil también es la reversibilidad de la floculación en las dispersiones estabilizadas estéricamente. Por ejemplo, la adición de un no disolvente causará que la floculación ocurra; mientras que un no disolvente diluido con otro disolvente redispersará la floculación.

En 1951 Mackor (33) calculó la energía potencial repulsiva asociada a la estabilización estérica y examinó la pérdida de la entropía configuracional debido a, la interacción del estabilizante entre dos partículas cercanas. Para esto calculó el cambio de energía libre a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = - T \Delta S \quad (4)$$

y después hizo el cálculo de la energía potencial de repulsión.

Ahora bien, las moléculas de disolvente tienen un papel importante en la estabilización estérica, varios investigadores (38,39,40) demostraron que la solvencia del medio de dispersión afecta en gran medida a la estabilidad de la dispersión.

Ottewill y Walker (38) demostraron que la estabilización ocurre efectivamente cuando el surfactante se orienta perpendicularmente en la superficie de la partícula.

Napper (41) contribuyó en el concepto de estabilización estérica, ya que estableció la intrascendencia de las fuerzas de London en los sistemas estabilizados estéricamente, debido a que estas fuerzas sólo afectan a sistemas estabilizados electrostáticamente, provocando su coagulación. Esta afirmación se demostró por medio de cálculos de fuerzas de dispersión de London entre partículas coloidales, las cuales están estabilizadas con cadenas poliméricas de peso molecular mayor a 10000 g/mol. Ahora bien, si las fuerzas de dispersión de London no son las responsables de la inestabilidad del sistema alguna otra fuerza atractiva debe ser la causante. Tal fuerza se atribuye al hecho de que segmentos de polímero en el medio de dispersión son mutuamente atractivos cuando la solubilidad del medio de dispersión disminuye para un disolvente teta  $\Theta$ . Esta atracción de las cadenas poliméricas en el disolvente es responsable de la floculación alrededor del punto teta  $\Theta$  (27).

Con surfactantes poliméricos no iónicos, la estabilización se imparte por la interacción de las cadenas de partículas adyacentes. En la zona de contacto, la concentración de las cadenas de estabilizante se incrementa considerablemente; la energía libre del sistema incrementa debido a la mezcla de los segmentos poliméricos. Esta mezcla de energía libre está dada por un incremento de las fuerzas repulsivas, las cuales imparten estabilidad al sistema.

Las moléculas de surfactante pueden experimentar algunos cambios sobre las partículas coloidales de modo que energía libre en la mezcla se reduzca. Los cambios orientacionales, los movimientos laterales o la desorción del estabilizante

contribuyen en el incremento de las fuerzas repulsivas (2). Los movimientos laterales de las cadenas de polímero sobre la superficie de las partículas pueden causar "sitios descubiertos", que provoquen coalescencia. Cuando las partículas no están cubiertas completamente con surfactante, pueden adherirse una con otra y ocurrir la coagulación, aquí el movimiento lateral de las cadenas del surfactante no es inhabilitado.

La desorción del surfactante polimérico puede ocurrir debido a la interacción de las cadenas de estabilizante entre dos partículas muy cercanas. La tensión causada por ésta interacción puede ser suficiente para poder desorber las moléculas de surfactante de la superficie. Si un número significativo de moléculas de surfactante se desorben, al acercarse las moléculas estas pueden coalescer.

*De acuerdo con Barret (6), el problema del movimiento lateral puede ser evitado por la adición de un exceso de surfactante polimérico al sistema coloidal, el cual permitirá la completa protección de las partículas.*

Para resolver el problema de la desorción de surfactante polimérico se debe tener cuidado al escoger al surfactante. Es esencial el uso de copolímeros anfipáticos en bloque o injetados con la mitad anclada en la partícula, compatible con el polímero. La molécula de surfactante deberá estar anclada firmemente en la partícula y a su vez tener una alta afinidad por la fase dispersa, así la desorción no ocurrirá y la estabilidad del sistema coloidal aumentará.

Debido a que el estabilizante utilizado en el presente trabajo es del tipo polimérico no iónico, el metacrilato de metoxi (polietilenglicol), la estabilización que se lleva cabo es estérica.

#### **2.4.5 Termodinámica de la Estabilización Estérica.**

Es un hecho que en un estado de coagulación la energía de estado es muy baja, las dispersiones estabilizadas electrostáticamente son termodinámicamente metaestables, mientras que los sistemas estabilizados estéricamente pueden ser termodinámicamente estables. La dependencia de las dispersiones estabilizadas estéricamente y la temperatura frecuentemente se ve relacionado con factores termodinámicos.

Una de las características principales de las dispersiones coloidales estabilizadas estéricamente, es su sensibilidad a los cambios de temperatura, especialmente en la vecindad del punto crítico de floculación, pero es posible considerar varios caminos para los diferentes sistemas. La floculación es usualmente reversible y puede ocurrir ya sea con calentamiento, en frío o con ambos. Si ocurre la floculación o no, depende de la energía libre de Gibbs de floculación ( $\Delta G_f$ ). Este cambio de energía libre entre dos partículas cercanas estabilizadas estéricamente a una presión y temperatura constante es:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (5)$$

Napper y colaboradores (40,42,43) analizaron a fondo los factores termodinámicos y utilizaron la ecuación de la energía libre de Gibbs de floculación y establecieron lo siguiente:

*“Cuando el signo de la energía libre de Gibbs de floculación ( $\Delta G_f$ ) es positivo, el coloide es estable; cuando es negativo, el coloide floculará”.*

Por consiguiente, para impartir estabilidad es necesario que la energía libre de floculación sea positiva. Esto se puede obtener por las siguientes tres rutas:

1.- Si  $\Delta H_f$  y  $\Delta S_f$  son positivos, en este caso la entalpía favorece la estabilización, en tanto que el término correspondiente a la entropía ayuda a la floculación. Por lo tanto el valor  $|\Delta H_f|$  debe de ser más grande que el valor  $T|\Delta S_f|$  para que resulte la estabilización. Si la temperatura se incrementa, el resultado de  $\Delta G_f$  será negativo debido a que el valor de  $T|\Delta S_f|$  se hace más grande que el valor de  $|\Delta H_f|$ . Esta situación permite la floculación.

2.- Cuando  $\Delta H_f$  y  $\Delta S_f$  son negativos, la entalpía favorece a la floculación y la entropía se opone a esto. Si la temperatura llegará un punto en el que  $\Delta G_f$  será negativo debido a que el valor de  $|\Delta H_f|$  es más grande que el valor de  $T|\Delta S_f|$ , lo cual permitirá la floculación. Esto se denomina *estabilización entrópica*.

3.- Para que  $\Delta H_f$  y  $\Delta S_f$  contribuya, con la energía libre de floculación, favoreciendo la estabilidad, es necesario que  $\Delta H_f$  sea positivo y  $\Delta S_f$  sea negativo; en este caso la

magnitud de sus contribuciones no es importante. Esto se denomina *estabilización entálpica - entrópica*. Todo lo anterior se puede resumir en la tabla 2.2 (27).

**Tabla 2.2 Modelos Termodinámicos de Estabilización Estérica**

$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$ \Delta H^\ddagger / T  /  \Delta S^\ddagger $	$\Delta G^\ddagger$	Modelo	Localización
+	+	$> 1$	+	Entálpico	Con calor
-	-	$< 1$	+	Entrópico	En frío
+	-	$\geq 1$ $< 1$	+	Combinación entálpico - entrópico	No accesible.

## 2.5 Efecto del Iniciador.

La nucleación, en la polimerización por dispersión, se cree que esta afectada por la rapidez de producción de radicales libres en el medio, esto a su vez se cree que depende de la concentración y de la rapidez de descomposición del iniciador. En la polimerización en emulsión, un incremento en la concentración del iniciador *comunmente incrementa el número de partículas, más núcleos de radicales, más partículas en vía micelar o provoca mecanismos homogéneos / coagulantes*. Sin embargo, en la polimerización por dispersión, se reporta una tendencia opuesta, es decir al incrementar la concentración del iniciador éste producirá pocas partículas. Aunque este resultado no es universal, hay varios autores que ofrecen explicaciones cualitativas de este resultado (44).

En realidad, este fenómeno también ha sido reportado para la polimerización en emulsión del acetato de vinilo, cuando se utiliza persulfato de sodio como iniciador y el dodecil alil sulfosuccinato de sodio como estabilizante, donde el número de partículas depende de la concentración del iniciador (éste se encuentra en un intervalo de -0.21 a -0.41 dependiendo del nivel del surfactante)(36). La explicación más común para este fenómeno es que al incrementar la rapidez de producción de radicales, el peso molecular promedio del polímero formado en el medio disminuye por las reacciones de transferencia, las cuales reducen subsecuentemente el número de cadenas, las cuales se agregan o crecen bastante para formar núcleos y así se reduce el número de partículas (45,46,47,48).

Existen otras dos explicaciones sobre este razonamiento y se refieren a:

1) el bajo peso molecular del polímero injertado sobre el estabilizante; el cual es más soluble en el medio y con esto se provoca que el estabilizante no sea efectivo (49).

2) más transferencia de cadenas hace que el iniciador se encuentre con más radicales existentes, bajando la formación de núcleos (50).

Otras explicaciones, las cuales difieren significativamente según la forma de proceder es que hay una competencia entre el límite de agregación de núcleos y la adsorción de estabilizante (con la subsecuente estabilización); las partículas pequeñas son favorecidas por la rápida adsorción del estabilizante y la lenta producción de oligómeros, las cuales forman el núcleo (19). Así a bajas concentraciones de iniciador se producen pequeñas y mayor número de partículas.

Según resultados reportados para polimerizaciones por dispersión aniónica de estireno en hexano (51), el tamaño de partícula creció (3 - 5  $\mu\text{m}$ ); con el incremento de la concentración del iniciador (sec-butil litio), y la disminución en la concentración del estabilizante (el copolímero en bloques estireno-butadieno). En esta polimerización, todas las cadenas son iniciadas al mismo tiempo y no son terminadas como en la polimerización por radicales libres. Estas cadenas crecen simultáneamente y casi tienen el mismo peso molecular al final ( $10^4$  -  $10^5$  g/mol). La agregación de las cadenas y la floculación de los núcleos también son considerados en el mecanismo de nucleación en el sistema. Estos resultados indican que la longitud crítica de cadena (CCL) no se ve afectada por el número de cadenas en crecimiento en la reacción de terminación.

En el presente trabajo se trabaja con un iniciador del tipo azo soluble en agua, el dihidrocloruro 2,2' - azobis [ 2 propano amidino] , del cual aún no se ha encontrado reportado en la literatura, ya que en la mayoría de las investigaciones reportan el uso del iniciador 2,2' - azobis [isobutironitrilo] (AIBN), el cual no es soluble en agua.

## **2.6 Efecto del Disolvente en el Medio.**

El medio consiste de componentes reactivos, es decir el ó los monómeros y *un componente no reactivo en el cual, el mismo puede contar con más de un componente (por ejemplo: agua/alcohol)*. En muchos casos, el monómero es un buen disolvente para su propio polímero y así su mezcla con otros componentes deberá aún proveer la insolubilidad del polímero. Frecuentemente la selección del disolvente se optimiza por ensayo y error de un sistema específico monómero-estabilizante-polímero, con el fin de establecer las condiciones convenientes para la preparación de partículas monodispersas de tamaño coloidal controlando su tamaño y distribución. Existen varios ejemplos ilustrativos de la producción de partículas monodispersas como PS (19), PMMA (44), y PBA (52) empleando etanol, metanol y una mezcla de metanol/agua (90/10 % en peso) como componentes no reactivos del medio de dispersión, en combinación con poli (vinil pirrolidona) (PVP) como estabilizante, y al 2,2 - azobis [isobutironitrilo] (AIBN) como iniciador. Esto representa la extensión y expansión de los primeros trabajos de Almog et.al. *utilizando condiciones similares para la preparación de partículas monodispersas del PS y PMMA (16)*.

### **2.6.1 Parámetro de Solubilidad.**

Basándose en diversas evidencias experimentales, la observación general es que el tamaño de partícula se incrementa con el aumento de la solubilidad del

polímero en el medio. Con el intento de cuantificar el efecto del disolvente sobre el tamaño de partícula, varios investigadores han intentado encontrar correlaciones entre el tamaño de partícula y la diferencia en los parámetros de solubilidad del polímero y el medio (16,53).

Otra interacción importante es entre el estabilizante y el medio. Paine utilizó los parámetros de solubilidad de Hansen en tres dimensiones, para correlacionar el tamaño de partícula del poliestireno producido en una polimerización por dispersión en medio polar utilizando hidroxipropil celulosa (HPC) como estabilizante (54). Se encontró que las partículas eran más grandes en disolventes donde la polaridad y el enlace hidrógeno (condición del parámetro de Hansen) eran cercanos a la HPC y no al poliestireno. Su conclusión según esto, fué que la HPC era más controlable en la determinación del tamaño de partícula para este tipo de polimerización; la diferencia de solubilidad del polímero y el estabilizante para controlar el tamaño de partícula se hizo a través del ajuste de la solubilidad del medio. Rudin, et al. (55) reportaron que el diámetro de partícula se puede ver afectado cuando la solubilidad del medio disminuye (incremento de la polaridad), por lo que se puede esperar que en un medio polar el diámetro de partícula sea pequeño. En el presente trabajo se utiliza como fase continua la mezcla de disolventes agua / etanol en una proporción 70 / 30 % en peso.

## CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### 3.1 Aparatos y Reactivos.

El proceso de polimerización se realizó en un reactor de vidrio de 250 ml inmerso en un baño termostático, a temperatura constante, con agitación continua a 70 °C durante 2.5 horas (figura. 3.1). El reactor fue diseñado por los investigadores y fabricado en el taller de vidrio de esta Facultad.

Los monómeros acetato de vinilo (VAM) y acrilato de butilo (AB) tenían una pureza del 99.85%, Celanese Mexicana S. A.

El estabilizante polimérico no iónico utilizado es el S20W, cuyo nombre científico es metacrilato de metoxi (polietilenglicol) (figura.3.2), se encuentra en una solución acuosa al 60%, International Speciality Chemicals.

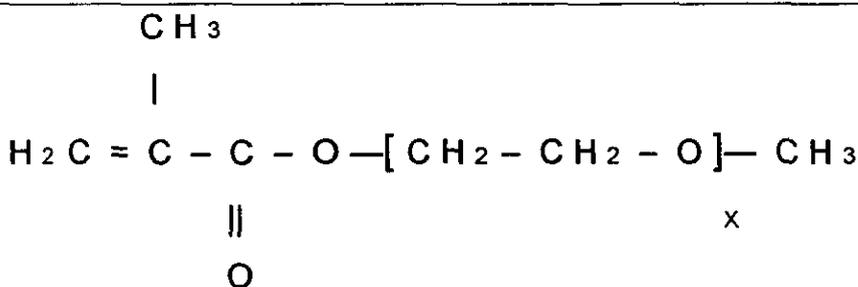


Fig. 3.2 Fórmula molecular del estabilizante metacrilato de metoxi (polietilenglicol).

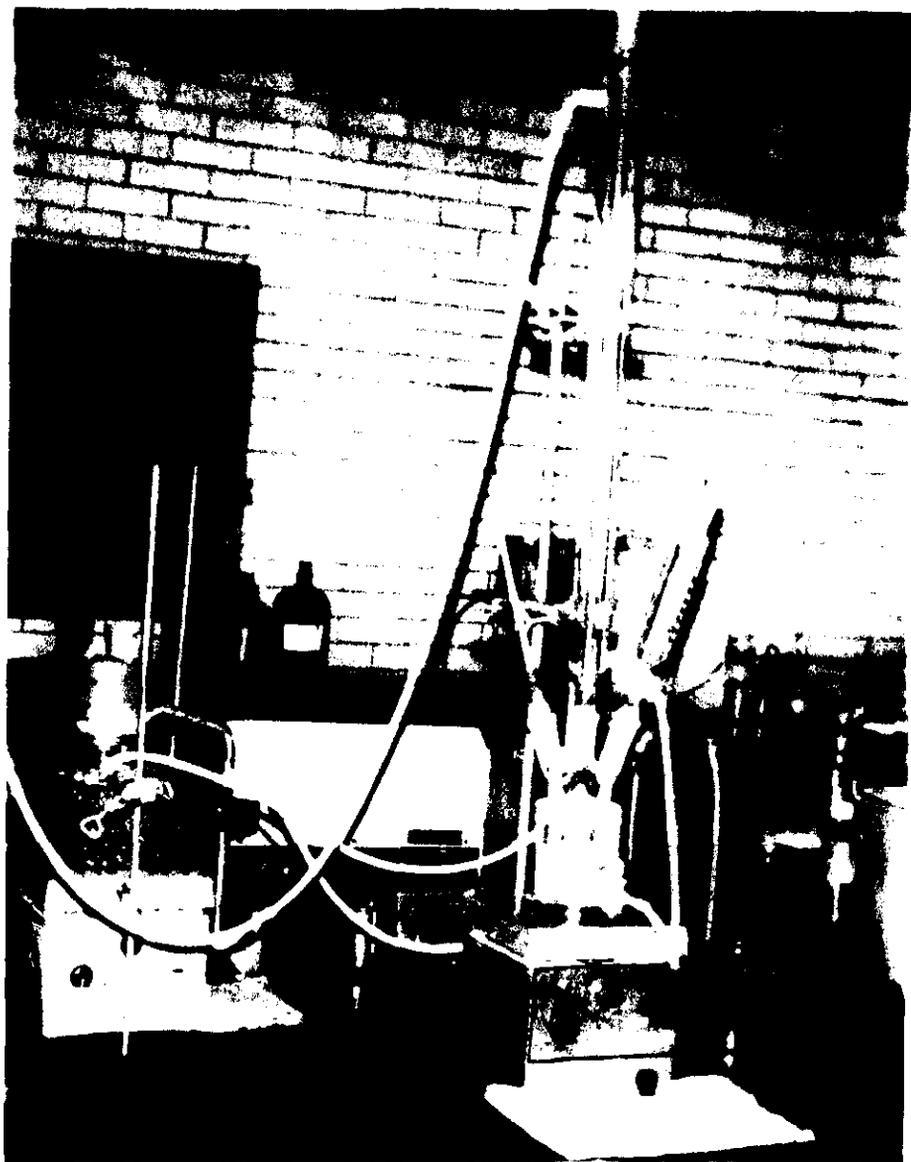


Fig. 3.1 Reactor de vidrio de 250 ml utilizado en la copolimerización por dispersión de los monómeros VAM / AB.

El iniciador V-50 es de tipo azo, soluble en agua. Su nombre científico es dihidrocloruro 2,2' - azobis [2 propano amidino] (figura. 3.3), con una pureza del 99.9%, Wako Chemicals USA, Inc.

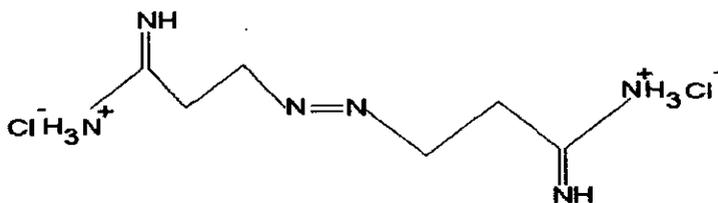


Fig. 3.3 Fórmula molecular del iniciador dihidrocloruro 2,2' - azobis [2 propano amidino].

Como inhibidor se utilizó hidroquinona J. T. Baker, con una pureza del 99.9%. El agua y el etanol fueron destilados y utilizados como medio de reacción.

### 3.2 Obtención de los Látex.

La formulación base para la reacción de copolimerización por dispersión del VAM / AB se eligió tomando en cuenta estudios previamente realizados en el laboratorio de química experimental aplicada de la FES - C dentro del marco de una tesis de licenciatura (56), en la cual se realizó la polimerización por dispersión del monómero acetato de vinilo (VAM). Se evaluaron las condiciones óptimas de polimerización realizando mediciones de tamaño y distribución de partícula, así como el % de conversión con respecto al tiempo de reacción. De la serie de experimentos realizados de la polimerización del VAM los mejores resultados se obtuvieron de la formulación indicada en la tabla 3.1:

**Tabla 3.1 Formulación Óptima para la Polimerización por Dispersión.**

<b>Medio de Reacción</b>	Mezcla de disolventes agua / etanol en una proporción 70 / 30 % en peso.
<b>Estabilizante</b>	S20W su proporción dentro de la formulación es del 14% en base a la concentración de monómeros.
<b>Monómeros</b>	La proporción de monómeros es del 23.4% en sólidos.
<b>Iniciador</b>	V - 50 su proporción es del 1% en base a la concentración de monómeros.
<b>Aditivo</b>	Hidroquinona solo algunos granulos en cada muestra.

### **3.2.1 Síntesis.**

La polimerización por dispersión del VAM/AB se realizó de la siguiente forma:

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

2.- Posteriormente se agregó el estabilizante.

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

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

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

5.- Después se dejó durante 2.5 horas la reacción de polimerización, manteniendo constante la agitación y la temperatura de 70 °C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ).

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

A partir de la formulación y el procedimiento anteriores se realizaron las reacciones de polimerización evaluando varios parámetros de reacción para la copolimerización del VAM / AB. Los parámetros seleccionados fueron la concentración de monómeros, es decir, la relación entre monómeros VAM / AB (100/0, 90/10, 80/20, 85/15, 70/30, 60/40 y 50/50), así como la concentración de estabilizante ( 5 %, 8 %, 10 % y 14 %).

### 3.3 Caracterización de los Látex.

#### 3.3.1 Estudio Cinético.

Este análisis se realizó por medio del *Método Gravimétrico*. Para esto durante la reacción de polimerización se tomaron muestras del reactor a cierto intervalo de tiempo. Empezando cuando se adicionó el iniciador al sistema reaccionante, (aquí se marca el inicio de la reacción y el tiempo es cero ( $t = 0$ )), posteriormente a los 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120 y 150 min de reacción ( $t = x$ ). A cada muestra se le agregó inhibidor, con la finalidad de detener la reacción y se dejaron enfriar. Después se pesaron las muestras en la balanza analítica y se pusieron a secar en la estufa a 130°C durante 2 horas; posteriormente se volvieron a pesar.

Con todos los datos obtenidos se hicieron los cálculos necesarios para obtener el % de sólidos y el % de conversión con respecto al tiempo de reacción.

La ecuación para el cálculo de % de sólidos totales teórico es:

$$\% \text{SOLIDOS TOTALES} = \frac{\Sigma (\text{monómero} + \text{iniciador} + \text{estabilizante})}{\Sigma (\text{monómero} + \text{iniciador} + \text{estb.} + \text{dlvs})}$$

(Final Teórico)

estb. = estabilizante  
dlvs. = disolventes

y el % de conversión se cálculo mediante la ecuación:

$$\% \text{ CONVERSION} = \frac{(\% \text{Sólidos totales})_{t = x} - (\% \text{Sólidos totales})_{t = 0}}{(\% \text{Sólidos Totales})_{\text{Final Teórico.}}}$$

Los resultados obtenidos al aplicar estas ecuaciones se grafican y se observa el % de Conversión vs Tiempo de Reacción.

### **3.3.2 Tamaño de Partícula.**

La evolución del diámetro de partícula se siguió mediante la técnica de **Dispersión de Luz Dinámica (DLS)**, en un sub - micron particle analyser COULTER Model N4SD con celdas de poliestireno y agua destilada y deionizada como disolvente. Antes de iniciar cualquier medición, el equipo se calibró utilizando un patrón que consiste de una muestra de poliestireno de diámetro igual a 40 nm, una vez calibrado el equipo, se prepararon muestras muy diluidas de látex, cuidando el posible deterioro de las celdas debido a la presencia del monómero. Estando las muestras ya preparadas éstas se introducen en el analizador COULTER. Las mediciones se realizaron varias veces para poder efectuar un análisis de resultados. Posteriormente se hizo el gráfico de **Tamaño de Partícula vs Tiempo de Reacción**.

También se midió el tamaño de partícula y morfología por la técnica de **Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)**, en un equipo marca JEOL. Para este análisis se seleccionaron a los copolímeros **VAM / AB** que presentaron tamaño de partícula alto, bajo e intermedio; debido a la baja disponibilidad del equipo, todo esto se estimó por medio del análisis anterior. Para su medición las muestras se diluyeron en agua (aproximadamente 2 gotas de muestra por 10 ml de agua destilada), se dispersaron mediante un vibrador ultrasónico y se depositaron sobre rejillas de cobre.

### **3.3.3 Temperatura de Transición Vítrea.**

El análisis de **Temperatura de Transición Vítrea (Tg)**, se realizó a las muestras secas de los productos finales de la copolimerización del VAM / AB, utilizando la Técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un equipo de la marca DuPont Instrument 9900 Computer Thermal Analyser. Aunque también la Tg teórica se calculó utilizando la ecuación de Fox (1,57).

### **3.3.4 Peso Molecular.**

El peso molecular del copolímero VAM / AB se determinó utilizando acetona como disolvente mediante la técnica de **Viscosidad Intrínseca (  $\eta$  )** (6,58). Se utilizó un viscosímetro capilar del tipo Ostwal - Fenske de 3 ml sumergido en un baño a una temperatura de 25°C ( $\pm$  0.1°C). El tiempo de escurrimiento se midió mediante un cronómetro, y la sección del capilar adecuado se basa en que este garantice un tiempo entre las dos marcas de alrededor de 60 segundos para el disolvente, hay que asegurar que el viscosímetro esté colocado en forma totalmente vertical. La forma de realizar las medidas es la siguiente: se pesa 1 gramo de la muestra en un matraz aforado de 100 ml, se agregan aproximadamente 50 ml de disolvente, se somete a agitación hasta la disolución completa, se afora a la marca con disolvente y de esta solución se preparan las diferentes diluciones. Se recomienda filtrar la solución concentrada antes de aforar con el fin de eliminar cualquier material extraño que no se haya disuelto. Se pasan sucesivamente las soluciones al viscosímetro para leer el tiempo de escurrimiento en segundos de cada una de ellas, comenzando por el disolvente puro (lectura  $t_0$ ), este valor permite asegurar que el

viscosímetro está perfectamente limpio y que la temperatura este bien ajustada ya que siempre debe de dar el mismo valor. En seguida se procede a leer las demás disoluciones en orden creciente de concentración.

Cada una de las disoluciones incluyendo el disolvente se hace subir por medio de una perilla de hule a través del bulbo; hasta que rebase la marca se toma el tiempo de escurrimiento. Se repite la operación hasta obtener lecturas constantes con el cronómetro, la diferencia en lecturas no debe ser mayor a 0.2 a 0.4 segundos. Los resultados se expresan de la siguiente forma:

$\eta_0$  es la viscosidad del disolvente

$\eta$  la viscosidad de la solución del disolvente + polímero

$\eta_{sp}$  viscosidad específica y C concentración

Por lo tanto:

$$\eta_{sp}/C = \eta - \eta_0 / \eta_0 C$$

y de acuerdo con la teoría :

$$\eta_{sp}/C = t - t_0 / t_0 C \text{ viscosidad reducida}$$

t y  $t_0$  son los tiempos de flujo observados para la solución (disolvente + polímero) y el disolvente puro. Es seguida se grafica, C vs  $\eta_{sp}/C$ , los puntos encontrados se deben alinear sobre una recta que se extrapola a C = 0 cuyo valor representa la viscosidad intrínseca.

La viscosidad intrínseca se relaciona con el peso molecular por la ecuación de Mark - Houwink:

$$[\eta] = k M^a$$

k y  $\alpha$  son constantes función del polímero, del disolvente y de la temperatura.

Es indispensable comprobar que los coeficientes k y  $\alpha$  utilizados fueron establecidos para una serie de polímeros comparables a los que se están estudiando. Se comprueba que, a menudo  $\eta_{sp}/C$  es una función lineal de C. La relación semi-empírica es la siguiente:

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k [\eta]^2 C$$

con

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$$

k define la constante de Huggins que se debe determinar al mismo tiempo que  $[\eta]$ .

La recta  $\eta_{sp}/C$  en función de C permite determinar esta constante:

$$k = \text{pendiente de la recta} / [\eta]^2$$

La constante de Huggins es característica de las interacciones polímero -disolvente.

Para el sistema estudiado VAM / AB los valores de las constantes  $\alpha$  y k de la ecuación de Mark - Houwink son  $k = 1.76 \times 10^4$  y  $\alpha = 0.68$  (58), utilizando como se mencionó anteriormente acetona como disolvente y una temperatura de 25°C ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) debido a que el VAM se encontraba a una concentración mayor que el AB.

## **CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION.**

### **% de Conversión.**

El acetato de vinilo (VAM) y el acrilato de butilo (AB) fueron polimerizados por un proceso de polimerización por dispersión, en medio agua-etanol, durante 2.5 horas a 70 °C. A partir de la formulación base de la polimerización por dispersión del VAM (56), se evaluaron varios parámetros de reacción para la copolimerización del VAM / AB. El primer parámetro a medir fué la concentración de monómeros (% en peso), tomando en cuenta, a que concentración de monómeros se obtiene una mayor conversión con respecto al tiempo de reacción. Se pudo observar que la proporción de monómeros VAM / AB que presenta una mayor conversión, con respecto al tiempo de reacción, es la 85/15 que tiene el 91.45% de rendimiento y la de menor conversión es la proporción 70/30 con el 88.1% de conversión ( tabla 4.1).

**Tabla 4.1 % de Conversión con respecto a la proporción entre los monómeros VAM / AB.**

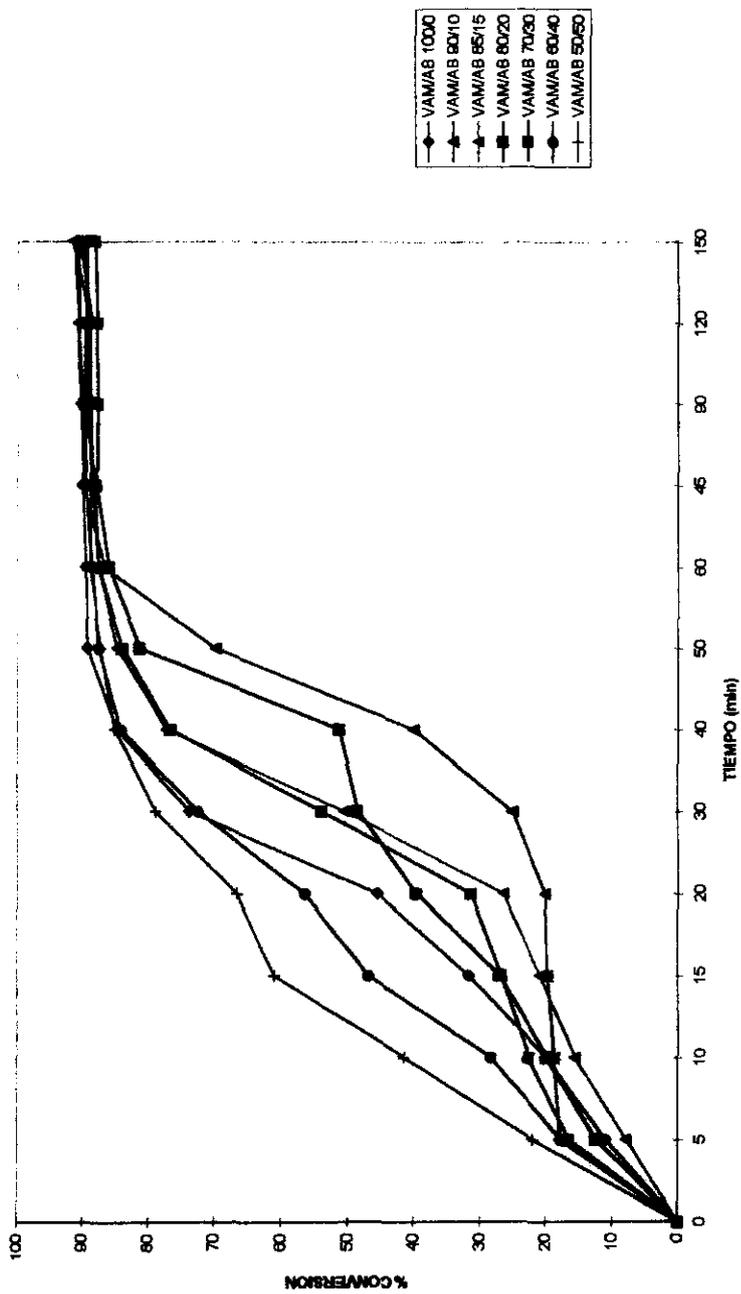
<b>% Monómeros (VAM / AB)</b>	<b>% Conversión</b>
100 / 0	90.6
90 / 10	91.1
85 / 15	91.4
80 / 20	89.6
70 / 30	88.1
60 / 40	90.3
50 / 50	89.3

En la gráfica 4.1 del % de conversión vs tiempo de reacción para el sistema VAM / AB, donde la proporción entre monómeros se modificó, se observa que al incrementar la concentración del monómero AB (40 y 50 % en peso), se alcanza en menor tiempo de reacción una etapa de conversión constante, esto se puede deber a la relación de reactividades ( $r$ ) que hay entre los monómeros VAM<sub>1</sub> / AB<sub>2</sub>,  $r_1 = 0.018$  y  $r_2 = 3.48$  (57); se aprecia que el más reactivo es el AB, por lo que es de esperarse que el copolímero al ser más rico en AB de conversiones más altas.

Ahora bien, en la gráfica 4.1 se puede estudiar el progreso de la polimerización por dispersión mediante radicales libres para los diferentes sistemas reaccionantes del copolímero VAM / AB, ya que parece que existe en cierta forma una correlación hipotética con lo que sucede en el mecanismo de polimerización por radicales libres en emulsión (ambos procesos de polimerización son del tipo heterogéneo). Por tanto, una variedad de comportamientos análogos se observan durante la polimerización por dispersión, debido a que el % de conversión depende de las reacciones de iniciación, propagación y terminación, que son a la vez dependientes de las condiciones de reacción y concentración de los monómeros.

Independientemente del comportamiento particular observado, tres intervalos pueden percibirse completamente en las gráficas del proceso de polimerización (% Conversión vs tiempo de reacción).

La nucleación de partículas ocurren en el **intervalo I**, incrementando la rapidez de polimerización en el tiempo. Como las partículas de polímero se acumulan, el monómero se difunde entre ellas para reemplazar al que ha



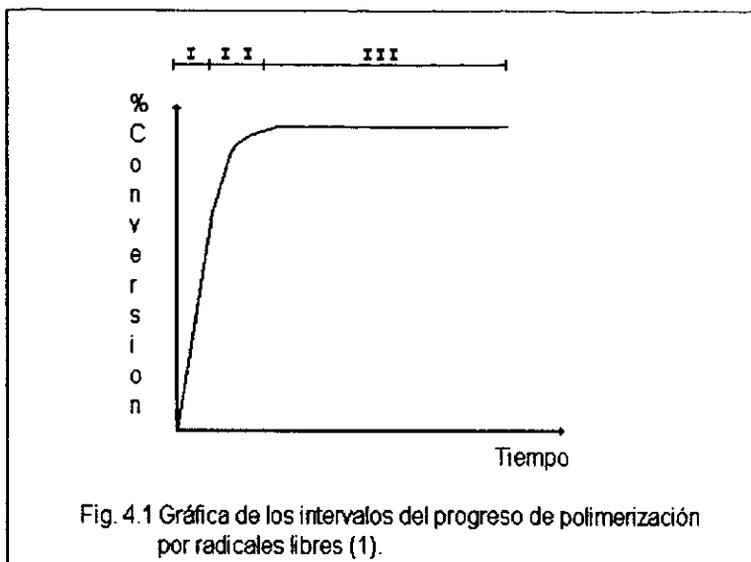
Gráfica 4.1 % de Conversión vs Tiempo para el sistema VAM/AB. Manteniendo constante la concentración del iniciador (1% base monóm.), estabilizante (14% base monóm.) medio polar 70/30 (agua/etanol), variando la concentración de monómeros.

reaccionado. El sistema experimenta un cambio muy importante durante este intervalo, las partículas de polímero crecen adsorbiendo cada vez más estabilizante de la solución.

Al final del intervalo I ó muy cercano al intervalo II casi todo el estabilizante del sistema ha sido adsorbido por las partículas de polímero. El intervalo I generalmente es el más corto de los tres, su duración se encuentra entre el 2 - 15 % de conversión. Aunque este intervalo puede ser más grande cuando hay una disminución de la rapidez en la reacción de iniciación, es decir, se necesita más tiempo para lograr una etapa con número de partículas constante.

En el intervalo II, la rapidez de polimerización es casi constante o aumenta ligeramente con el tiempo, esto es consecuencia del efecto gel o efecto Trommsdorff (1). Aquí las partículas de polímero incrementan en tamaño, pero la cantidad de monómero disminuye o bien desaparece, cuando esto ocurre termina el intervalo II.

Y en el intervalo III, el número de partículas permanece constante y las gotas de monómero ya no están presentes. La presencia del efecto gel continua en este intervalo. Los intervalos del posible progreso de la polimerización por radicales libres se presenta en la figura 4.1 (1):



En la gráfica 4.1 se pueden distinguir los tres tipos de intervalos del progreso de polimerización por dispersión del copolímero VAM / AB. En la mayoría de las combinaciones del VAM / AB la duración del intervalo I, es decir, el periodo de nucleación de partícula varía en un margen de ~ 2 - 15 % de conversión y el intervalo II entre el 60 y 70 % de conversión (1). Para alcanzar la conversión total se requiere de un tiempo de reacción 2.5 horas con el ~ 90% conversión. La tabla 4.2 señala los intervalos del progreso de polimerización por radicales libres para las diferentes concentraciones del copolímero VAM / AB; estos se calcularon sobre la gráfica obtenida del % conversión vs tiempo de reacción.

**Tabla 4.2 Intervalos del progreso de polimerización por radicales libres para las diferentes concentraciones del copolímero VAM / AB.**

Concentración VAM/AB	Intervalo I	Intervalo II	Intervalo III
100 / 0	20 -30% conversión	50 - 65% conversión	90% conversión
90 / 10	20% conversión	60% conversión	90% conversión
85 / 15	~ 25% conversión	~ 70% conversión	~ 89% conversión
80 / 20	15% conversión	60% conversión	89% conversión
70 / 30	20 - 25% conversión	60% conversión	87% conversión
60 / 40	25% conversión	60% conversión	89% conversión
50 / 50	40% conversión	60% conversión	89% conversión

Ahora bien, en la copolimerización del VAM / AB 50/50 aparece en el intervalo I una conversión del 40%, aquí se puede sospechar que hay una disminución de la rapidez en la reacción de iniciación, así como un alto número de partículas transitorias ó bien una alta proporción de partículas con radicales propagadores. Hay que recordar que el AB es más reactivo que el VAM.

También se puede ver que para las diferentes concentraciones de VAM/AB se presenta el *efecto gel*, que es un comportamiento "normal" para la mayoría de las polimerizaciones en medio heterogéneo. Este efecto no debe de ser confundido con la autoaceleración que se observa en las polimerizaciones que se efectúan en condiciones no isotérmicas, ya que la temperatura de reacción aumenta con la conversión. El efecto gel se observa bajo condiciones isotérmicas de reacción. Debido a la disminución de la rapidez en la reacción de terminación, la

concentración de los radicales libres aumenta constantemente a medida que transcurre el tiempo. Con ello aumenta también la rapidez de polimerización, esto es el efecto Trommsdorf - Norris o efecto gel (1). En algunos casos, la terminación puede ser a través del mismo monómero, como en el caso de compuestos alílicos; este tipo de reacciones solo se consideran de terminación desde un punto de vista cinético. Sin embargo, desde el punto de vista químico pueden ser clasificadas como reacciones de transferencia.

Los peróxidos, persulfatos y compuestos azo, son los iniciadores que más se emplean en la polimerización por radicales libres, en el estudio realizado se utilizó un iniciador del tipo azo y un medio polar. En algunas investigaciones cinéticas sobre el posible mecanismo de reacción, emplean alguno de éstos iniciadores en un medio acuoso y a una temperatura adecuada, estas sustancias se disocian en radicales libres e inician la polimerización. Sin embargo, no todos los radicales libres que se producen están disponibles en la polimerización, parte de ellos se recombinan antes de que todos alcancen a difundirse. Las moléculas de disolvente y de monómero retienen también a los radicales libres por un tiempo corto, como si estuvieran dentro de una jaula (efecto jaula). La fracción de radicales libres ( $R^*$ ) realmente disponibles se denomina "factor de rendimiento de los radicales libres" descrito por f:

$$f = \# \text{ de } R^* \text{ insertados en el polímero} / \# \text{ total de } R^* \text{ producidos} \quad (1)$$

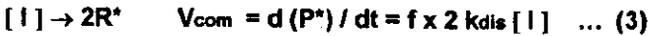
La rapidez efectiva con la que se inician las cadenas poliméricas está dada por:

$$V_c = d(P^*)/dt = f \times 2 k_{dis} [I] \quad \dots \quad (2)$$

La reacción por radicales libres se puede entonces resumir en la forma siguiente:

Esquema de la reacción:

Comienzo:



Crecimiento:



Terminación:



El cálculo exacto de un sistema de esta naturaleza cuando se desarrollan las ecuaciones diferenciales inherentes al proceso, requiere de un desarrollo matemático bastante complicado, siendo a veces imposible el realizarlo. Sin embargo, dicho cálculo se puede simplificar en forma substancial si se parte de las tres siguientes suposiciones:

- 1) Las constantes de rapidez de crecimiento de cadena  $k_{cre}$ , así como de la terminación de cadena  $k_{ter}$ , son independientes de la longitud de la cadena.
- 2) El consumo de monómero al inicio de la formación de cadenas es despreciable con respecto al consumo que origina el crecimiento de éstas.

Lo anterior se garantiza para una cadena con más de 100 unidades monoméricas. Bajo esta condición se tiene:

$$-d[M]/dt = V_{cre} = V_{bru} \dots (6)$$

$V_{bru}$  = velocidad bruta de reacción.

3) Deberán aplicarse condiciones de estado estacionario para que se cumpla la siguiente condición:

$$V_{com} = V_{ter}$$

Con la validez de la tercera suposición se eliminan las ecuaciones diferenciales y se obtiene una sencilla relación:

$$f \times 2 k_{dis} [I] = k_{ter} (P^*)^2 \dots (7)$$

de donde:

$$(P^*) = (V_{com} / k_{ter})^{0.5} \dots (8)$$

Para llegar a la expresión de la rapidez de reacción bruta se considera la suposición 2 y por combinación de las ecuaciones (5), (4), (8) y (3) se obtiene:

$$V_{bru} = k_{cre} (P^*) [M] = k_{cre} k_{ter}^{-0.5} f \times 2 k_{dis} [I]^{0.5} [M] \dots (9)$$

en donde se puede hacer:

$$K = k_{ter}^{-0.5} (f \times 2 k_{dis})^{0.5}$$

conociendo a  $f \times 2 k_{dis}$  se puede calcular la relación de las constantes de rapidez de reacción de crecimiento y de terminación  $k_{cre} k_{ter}^{-0.5}$ .

Todo esto se puede tomar en consideración para poder plantear un mecanismo de reacción más formal para el sistema de polimerización estudiado.

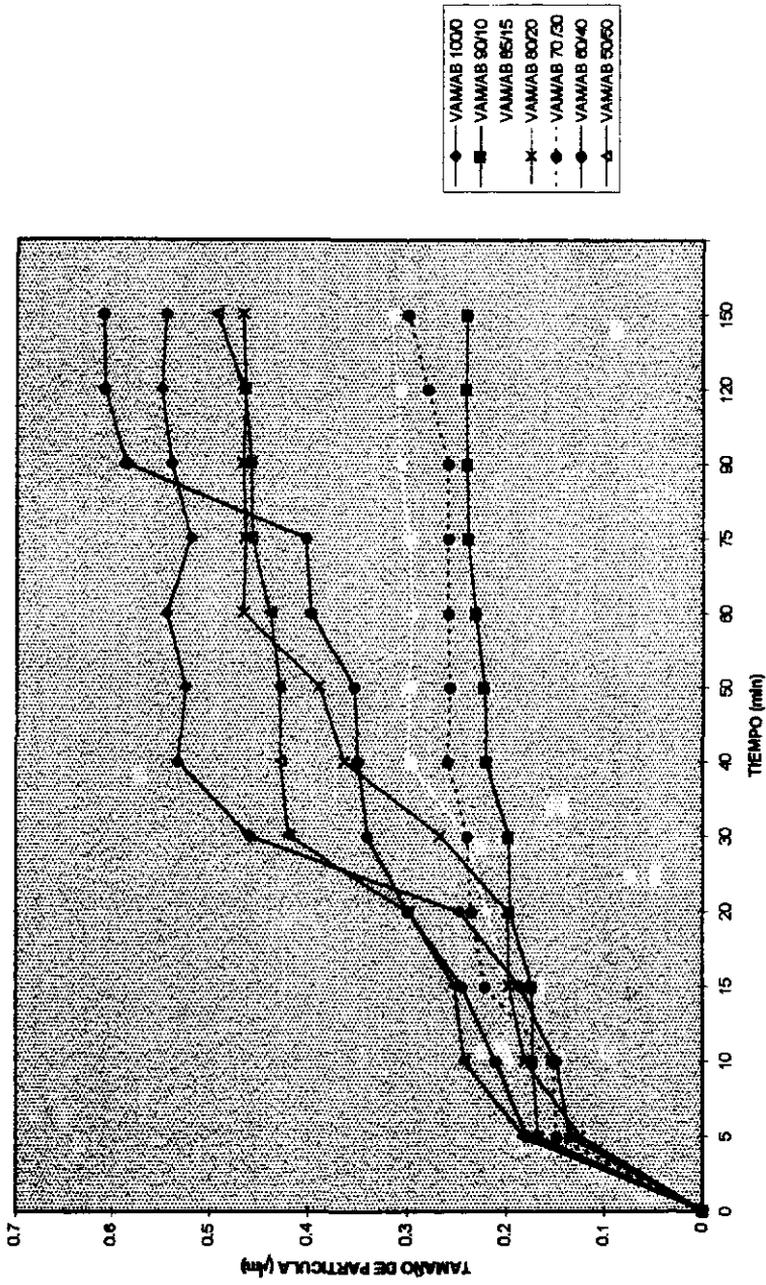
## Tamaño de Partícula.

El tamaño de partícula de los látex sintetizados a diferentes concentraciones de VAM / AB, es consecuencia principalmente del medio (agua-etanol 70/30) y del tipo de estabilizante (polimérico) empleado.

Debido a la baja solubilidad del medio (polar) (55) y la presencia del estabilizante en la fase dispersa durante el período de formación de partícula (nucleación), es que se obtienen pequeñas partículas estables.

La evolución en su diámetro es ascendente a lo largo de la copolimerización del VAM / AB, como se observa en la gráfica 4.2. Este incremento se debe a la constante conversión de los monómeros en polímero dentro de las partículas de látex; hasta que éstos se agotan.

El copolímero VAM / AB a una concentración 90/10 obtuvo el menor tamaño, de 0.24  $\mu\text{m}$  y el 60/40 alcanzó el mayor, de 0.61  $\mu\text{m}$ . El diámetro final promedio de todos los látex da 0.42  $\mu\text{m}$ ; el copolímero que más se acercó a este promedio fue el 80/20, el cual tiene un tamaño de partícula de 0.467  $\mu\text{m}$ . Estos resultados se presentan en la tabla 4.3.



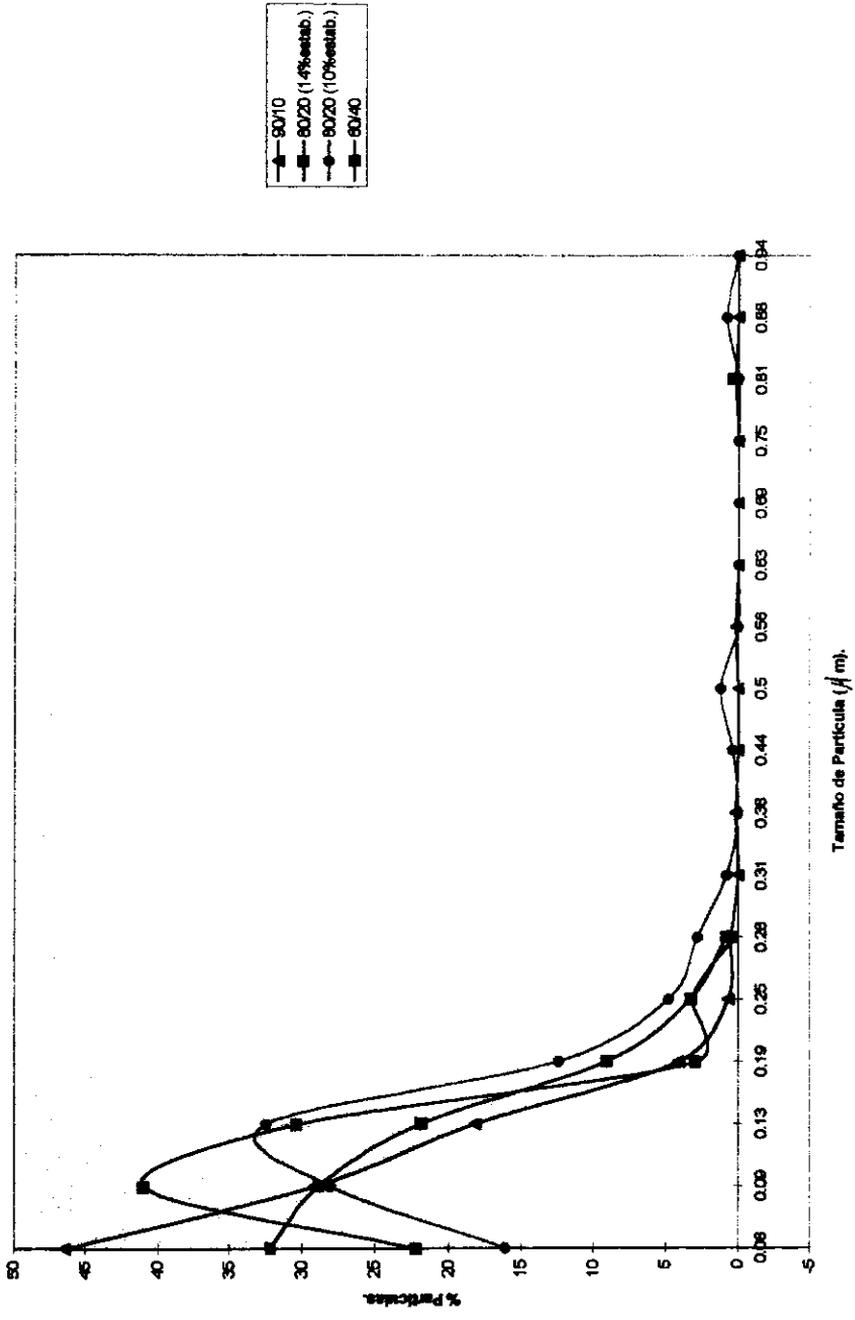
Gráfica 4.2 Tamaño de Partícula vs Tiempo para el sistema VAM/AB a diferentes concentraciones de monómero, manteniendo constante la concentración de iniciador, estabilizante y medio. Tamaño de partícula determinado por DLS.

**Tabla 4.3 Tamaño de partícula respecto a la concentración de monómero VAM / AB determinado por dispersión de luz dinámica.**

% de Monómero VAM / AB	Avance de Partícula (µm)
100 / 0	0.545
90 / 10	0.24
85 / 15	0.318
80 / 20	0.467
70 / 30	0.3
60 / 40	0.61
50 / 50	0.494

Los datos de la tabla anterior fueron de los polímeros finales, aunque se les determinó su diámetro de partícula a cada sistema durante el progreso de la polimerización por la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS).

Ahora bien, también se determinó el tamaño de partícula por la técnica de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM), solo que para éste análisis se tuvieron que seleccionar algunas muestras ya que debido a la poca disponibilidad de equipo, el análisis resultó costoso. Para su selección se tomaron en cuenta los resultados obtenidos por Dispersión de Luz, es decir se consideraron a los látex finales de VAM / AB que presentaron un tamaño de partícula grande (60/40), pequeño (90/10) y el promedio (80/20), así como también este mismo pero con la modificación de la concentración de estabilizante (al 10% base monómeros). En la tabla 4.4 y la gráfica 4.3 se observa el diámetro obtenido por la técnica de Microscopía de Transmisión Electrónica (anexo I fotografías). Con todos estos



Gráfica 4.3 Tamaño de partícula medido por la técnica de Microscopía de Transmisión Electrónica de los látex finales del VAM/AB seleccionados.

resultados se puede decir que los látex estudiados son relativamente monodispersos con diámetros de partícula (Dp) promedio pequeños.

Cabe mencionar que siempre el diámetro de partícula promedio (Dp) medido por la técnica de Dispersión de Luz Dinámica es mayor al diámetro de partícula promedio determinado por la técnica de Microscopia de Transmisión Electrónica, ya que en la primera técnica el polímero se encuentra en solución y por lo tanto las cadenas del tensoactivo o del polímero se encuentran posiblemente extendidas.

**Tabla 4.4 Tamaño de partícula medido por la técnica de microscopia de transmisión electrónica.**

Tamaño de partícula (µm)	VAM / AB 90/10	VAM / AB 80/20	VAM / AB 80/20 (10% est)	VAM / AB 60/40
	%	%	%	%
0.06	46.5	22.2	16.1	32.2
0.09	29.2	41	28.1	28.9
0.13	18.2	30.4	32.5	21.9
0.19	4.1	2.9	12.4	9.1
0.25	0.7	3.2	4.8	3.3
0.28	0.5	0.3	2.8	0.8
0.31	0	-	0.8	-
0.38	0.2	-	0	-
0.44	0	-	0.4	-
0.5	0	-	1.2	-
0.56	0.2	-	0	-
0.63	0	-	0	-
0.69	0	-	0	-
0.75	0	-	0	-
0.81	0.2	-	0	0.4
0.88	0	-	0.8	-
0.94	0	-	0	-
>	0	-	0	-

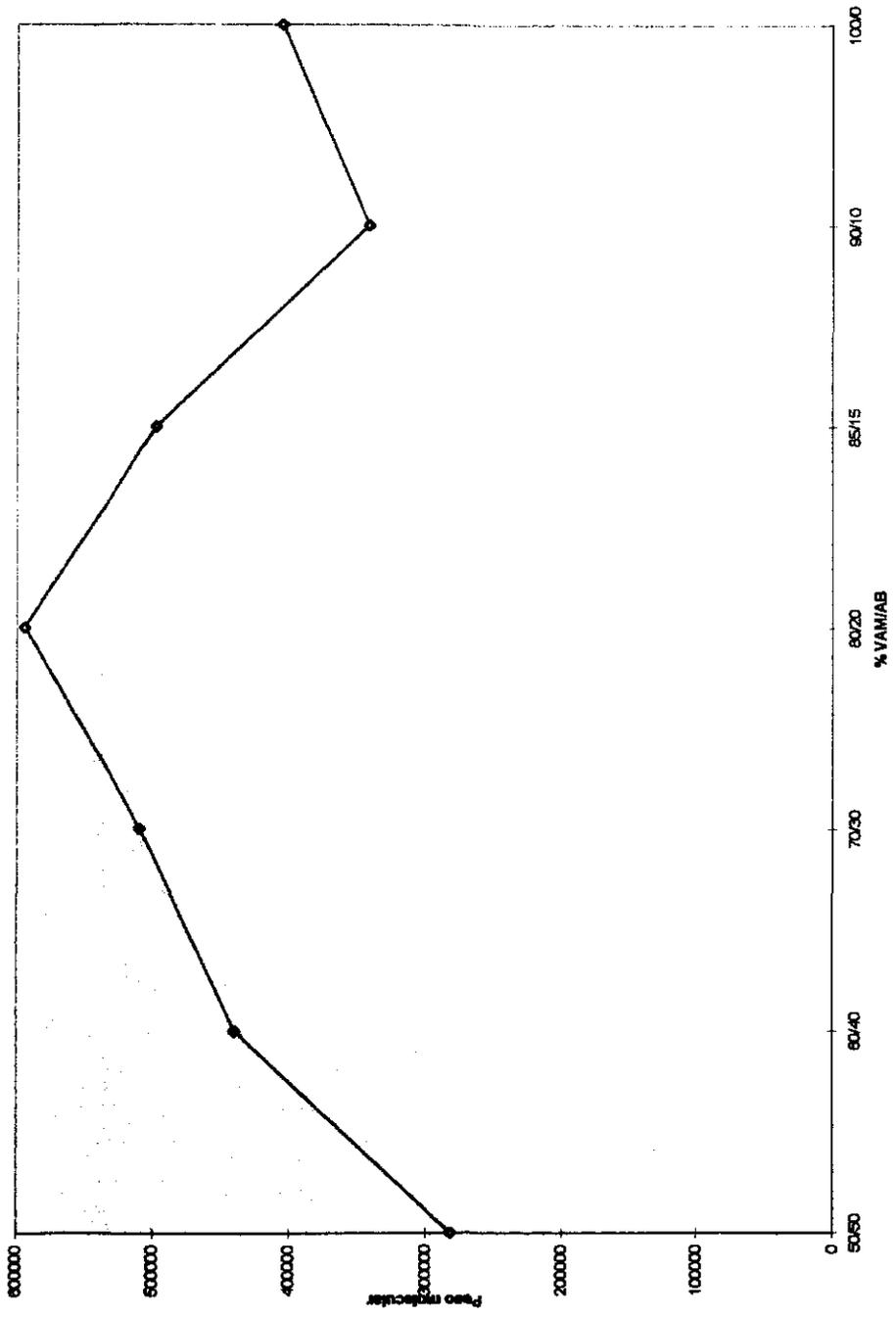
## Peso Molecular.

Las sustancias de peso molecular elevado presentan una heterogeneidad de tamaño y de peso. No existen en este campo especies bien definidas sino solamente mezclas de macromoléculas que se diferencian por sus grados de polimerización (número de unidades elementales o monómeros). Se les llama sustancias polidispersas o compuestos polimoleculares. En este caso, las propiedades de los productos obtenidos (mecánicas, solubilidad, etc.), dependen en gran parte de la polimolecularidad. El conocimiento de los pesos moleculares o grados de polimerización presentan por ello un interés considerable. Para esto se tiene que hacer una gráfica de distribución de pesos moleculares muy precisa, por medio de la cromatografía de permeación de gel (GPC).

Ahora bien, la técnica empleada en el presente estudio (viscosidad intrínseca) para determinar pesos moleculares permitió obtener una aproximación muy relativa del peso molecular de los látex obtenidos. Para su cálculo se utilizó la ecuación de Mark - Houwink:

$$[\eta] = k M^\alpha$$

en donde  $K$  y  $\alpha$  son constantes que dependen de la naturaleza del disolvente, del polímero y de la temperatura, pero se pueden considerar como independientes de la concentración y del peso molecular. Para el sistema estudiado VAM / AB como el monómero en mayor proporción era el VAM, se utilizó el valor de las constantes de Mark - Houwink de  $K = 1.76 \times 10^{-4}$  y  $\alpha = 0.68$  y el disolvente era acetona a  $25^\circ\text{C}$  (6,58). Los resultados se presentan en la tabla 4.5 y la gráfica 4.4 (anexo II).



Gráfica 4.4 Peso molecular vs % de concentración de monómeros obtenido por viscosidad intrínseca.

**Tabla 4.5 Peso molecular respecto a la concentración de monómero VAM / AB determinados por viscosidad intrínseca.**

de Monómero VAM / AB	Peso Molecular
100 / 0	405,644
90 / 10	342,114
85 / 15	498,367
80 / 20	594,384
70 / 30	510,045
60 / 40	440,130
50 / 50	282,197

Como se puede observar en la tabla 4.5 la muestra que da el peso molecular más alto es la 80/20, aunque no se pudo comparar con otro método para poderlo estimar como peso molecular absoluto del polímero, cabe mencionar que esta técnica no es muy exacta.

En general, se distingue en los sistemas estudiados pesos moleculares bajos y esto se debe al medio polar agua-etanol (70/30) y al estabilizante de tipo polimérico, el metacrilato de metoxi polietilenglicol (S20W). Ahora bien, la polimerización del acetato de vinilo (VAM) se ha estudiado por varios procesos de polimerización (emulsión, suspensión); reportando pesos moleculares bajos, debido a la presencia de reacciones de transferencia (36,45,46,47,48). Estas reacciones tienden a reducir el número de cadenas, las cuales se agregan o crecen bastante para formar núcleos. Si hay mucha transferencia de cadenas compromete a que el iniciador se encuentre con más radicales existentes, bajando la formación de núcleos (50).

## Temperatura de Transición Vítrea.

Los estados físicos en los cuales pueden existir un polímero son capaces de idealizarse al considerar primero una cadena larga y regular de un polímero que consiste de una sucesión de enlaces únicos. Con una rotación libre alrededor de cada enlace, la cadena puede tomar un número infinito de conformaciones en el espacio. Durante estas rotaciones los ángulos y las distancias de los enlaces, permanecen fijos. Son posibles tres condiciones extremas:

1) Rotación completamente libre y mantiene a las moléculas en movimiento continuo. Las ondulaciones y pliegues de las moléculas se deslizan entre sí con facilidad. Esto sería un polímero fundido.

2) Sin rotación y a una temperatura suficientemente baja la rotación alrededor de un sólo enlace se vuelve imposible debido a las barreras de energía que encuentra un sustituyente en una cadena de átomos cuando trata de moverse más allá de un sustituyente en una cadena de átomos adyacentes. Las moléculas de polímero quedan atrapadas en un estado desordenado y entrelazado, esto es un vidrio.

3) Empacado, las moléculas de un polímero pueden acomodarse entre sí de tal manera que la atracción intermolecular estabiliza las cadenas en una estructura regular, aún cuando haya barreras despreciables intramoleculares para la rotación alrededor de un solo enlace. Este es el estado cristalino de "rango extenso". Si la temperatura desciende, de tal manera que las barreras intermoleculares para la rotación llegan a ser muy grandes, el cristal es aún más estable.

Cada una de estas condiciones constituye una idealización. Los factores que modifican estas imágenes son:

- 1) El polímero en su cadena, puede contener enlaces dobles o triples, o anillos que no permitan la rotación a cualquier temperatura sin que suceda el rompimiento de algún enlace.
- 2) El polímero puede ser ramificado o entrelazado.
- 3) El polímero puede ser corto o largo.
- 4) El polímero puede ser o no homogéneo, algunas de sus partes pueden estar en varios estados.
- 5) El polímero puede estar disuelto en un líquido de peso molecular más bajo o en otro polímero.
- 6) Un polímero que está sometido a esfuerzo puede estar orientado y no ser completamente isotrópico cuando esta fundido. Un enfriamiento rápido puede conservar la orientación aunque se haya quitado el esfuerzo.

Dos temperaturas principales de transición son: la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ).  $T_g$  es la temperatura abajo de la cual cesan las rotaciones libres debido a las barreras intermoleculares de energía. Los valores de  $T_g$  que se listan más a menudo para los polímeros corresponden a la temperatura de endurecimiento. La escala de tiempo es muy importante. Aún la rotación limitada alrededor de enlaces únicos pueden ser suficiente para permitir ajustes a nuevas conformaciones si se da un tiempo suficientemente largo.

Como no es posible un rearrreglo molecular amplio abajo de Tg, se sigue que si han de formarse los cristales, la cristalización tendrá lugar arriba de esa temperatura. La mayor temperatura a la cual una red cristalina es estable, es la temperatura de fusión Tm. El peso molecular también afecta a Tg. Arriba de Tg las cadenas del polímero pueden desenrollarse de su conformación caótica por rotaciones alrededor de enlaces únicos sucesivos. Solamente la Tg el desenrollamiento está detenido por las fuerzas intermoleculares. La movilidad de los segmentos depende principalmente de la rigidez de la cadena y menos de las fuerzas intermoleculares. Los polímeros con alta polaridad o alta densidad de energía cohesiva tienen temperaturas más altas de transición que los materiales no polares. También los grupos voluminosos laterales que detienen la rotación alrededor de enlaces únicos aumentan el valor de Tg. Para un copolímero en el que las unidades de monómero están distribuidas desordenadamente, la polaridad y la rigidez del copolímero son aproximadamente igual al promedio de éstas para los homopolímeros individuales. Entonces no es de sorprenderse, que muy a menudo la temperatura de transición vítrea pueda predecirse del conocimiento de la fracción en peso W de cada monómero y de Tg para cada homopolímero. Se utiliza para su cálculo la ecuación empírica de Fox (1):

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

donde:

**Wa** = Fracción peso monómero (a)

**Wb** = Fracción peso monómero (b)

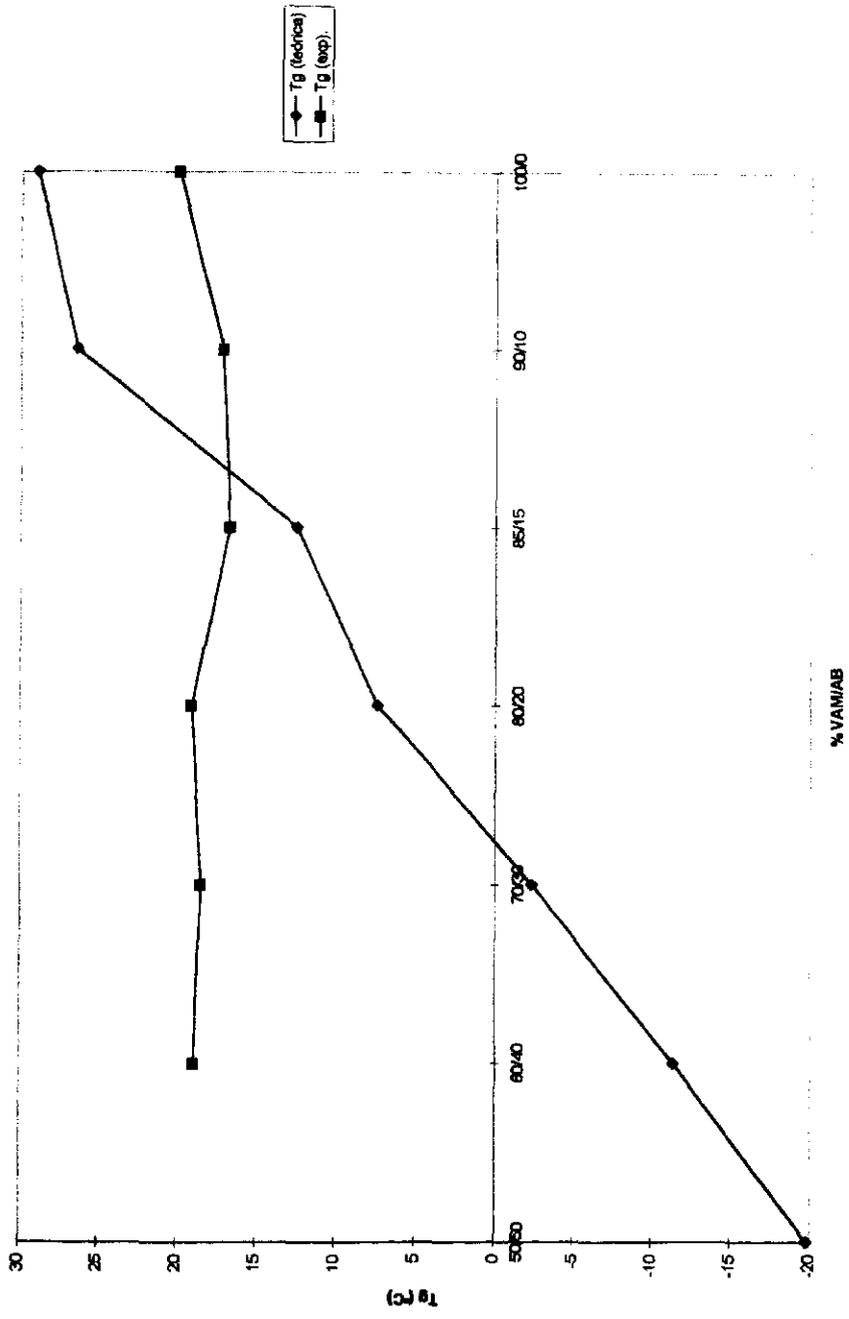
**Tga, Tgb** = temperatura de transición vítrea de los monómeros (a) y (b)

A diferentes concentraciones de VAM / AB, se midió la temperatura de transición vítrea. Por medio de la ecuación de Fox (1), se determinó la temperatura de transición vítrea teórica del copolímero ( $T_{gVAM} = 29\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T_{gAB} = -55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (57). Posteriormente se obtuvo de forma experimental la Tg de cada muestra de VAM / AB al 100% de conversión (anexo III termogramas). Los resultados se presentan en la tabla 4.6 y la gráfica 4.5.

**Tabla 4.6 Resultados teóricos y experimentales de temperatura de transición vítrea (Tg) del copolímero VAM / AB a diferentes concentraciones.**

% de Monómero VAM / AB	Tg (°C) Teórica	Tg (°C) Experimental
100 / 0	29.0	20.0
90 / 10	26.41	17.2
85 / 15	12.5	16.72
80 / 20	7.39	19.13
70 / 30	-2.28	18.53
60 / 40	-11.32	18.97
50 / 50	-19.78	-----

Para poder apreciar un intervalo de transición vítrea más amplio hubiera sido conveniente medir la Tg durante el proceso de copolimerización, es decir a una conversión baja. Esto indicaría la presencia de un polímero homogéneo en su estructura a bajas conversiones que al final de la copolimerización, lo cual sería una consecuencia de tener al término de la reacción las diferentes estructuras de polímero que fueron formadas durante la copolimerización. Estas estructuras de



Gráfica 4.5 Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) vs % de concentración de monómeros determinadas teórica y experimentalmente.

polímero se refieren a la manera en que están alternadas las moléculas de los dos monómeros en las cadenas del copolímero.

Por otro lado, se observa que el valor de la temperatura de transición vítrea teórica baja conforme se va disminuyendo la concentración de VAM, es decir cuando el copolímero se va haciendo más rico en acrilato de butilo, debido a que nos vamos acercando a la  $T_g$  del monómero sólo. Las temperaturas de transición vítrea de los monómeros son:  $T_g$  (VAM) = 29 °C y  $T_g$  (AB) = - 55 °C (57). Con respecto a los resultados obtenidos experimentalmente se puede ver que la relación que guarda el VAM y el AB es casi igual a lo anterior, es decir, que mientras más se incrementa la concentración de AB la  $T_g$  experimental disminuye aunque no de forma muy apreciable. Esto tal vez se puede atribuir a que quedó monómero residual en exceso.

## Efecto de la Relación de Monómeros.

La evolución de la composición del copolímero a lo largo de la polimerización por dispersión no se pudo seguir, debido a la imposibilidad de medir el avance de reacción para cada uno de los monómeros por separado por limitaciones en equipo analítico (v.g. GPC). Los siguientes comentarios se hacen en base a observaciones empíricas del sistema en estudio. Al principio de la copolimerización del VAM / AB el avance de reacción es muy lento, pasando un tiempo entre 20 a 30 minutos la reacción se torna muy violenta (reflujo más evidente) durante 10 minutos y después vuelve a ser lenta (reflujo muy poco evidente).

Al inicio de la polimerización se observa un alto consumo de monómeros y va disminuyendo conforme aumenta la conversión. Este consumo de monómeros al inicio de la copolimerización se debe a que de los dos monómeros el más reactivo es el AB (recordar la relación de reactividades entre monómeros)  $VAM_1 / AB_2$   $r_1 = 0.018$  y  $r_2 = 3.48$  (57), entonces es de esperarse que el copolímero sea inicialmente más rico en AB que en VAM. Por otro lado, la composición del VAM al final de la copolimerización puede ser ligeramente superior. Esto aún no es muy claro debido a la imposibilidad de poder medir la composición del polímero, por lo que trabajos futuros debieran enfocarse a estudiar este efecto.

Finalmente en la tabla 4.7 se resumen los resultados de la copolimerización por dispersión del VAM / AB anteriormente presentados, en donde se estudio el efecto de la concentración de monómeros.

**Tabla 4.7 Resultados del efecto de la concentración de monómeros en la copolimerización por dispersión del VAM / AB.**

Muestra VAM/AB	% Conversión	Dp ( $\mu\text{m}$ )	Tg		Peso Molecular (Mv)
			Tg Teórica ( $^{\circ}\text{C}$ )	Experimental ( $^{\circ}\text{C}$ )	
100/0	90.61	0.545	29.0	20.0	405644
90/10	91.14	0.24	26.41	17.2	342114
85/15	91.45	0.318	12.5	16.72	498367
80/20	89.60	0.467	7.39	19.13	594384
70/30	88.10	0.30	-2.28	18.53	510045
60/40	90.31	0.61	-11.32	18.97	440130
50/50	89.38	0.494	-19.78	---	282197

## **Efecto de la Concentración de Estabilizante.**

A continuación se discutirán los resultados obtenidos para la copolimerización por dispersión del VAM / AB, con una concentración entre monómeros **80/20** modificando la concentración del estabilizante polimérico no iónico metacrilato de metoxi (polietilenglicol) S20 W .

Se seleccionó esta concentración de monómeros, debido a que dio los mejores resultados comparados con las otras copolimerizaciones de VAM / AB. El copolímero 80/20 con el 14% de estabilizante en base a la concentración de monómeros, tuvo una conversión cercana al 90%, un tamaño de partícula de  $0.467\mu\text{m}$  y un peso molecular de  $594384\text{ g/mol}$ .

### **% de Conversión:**

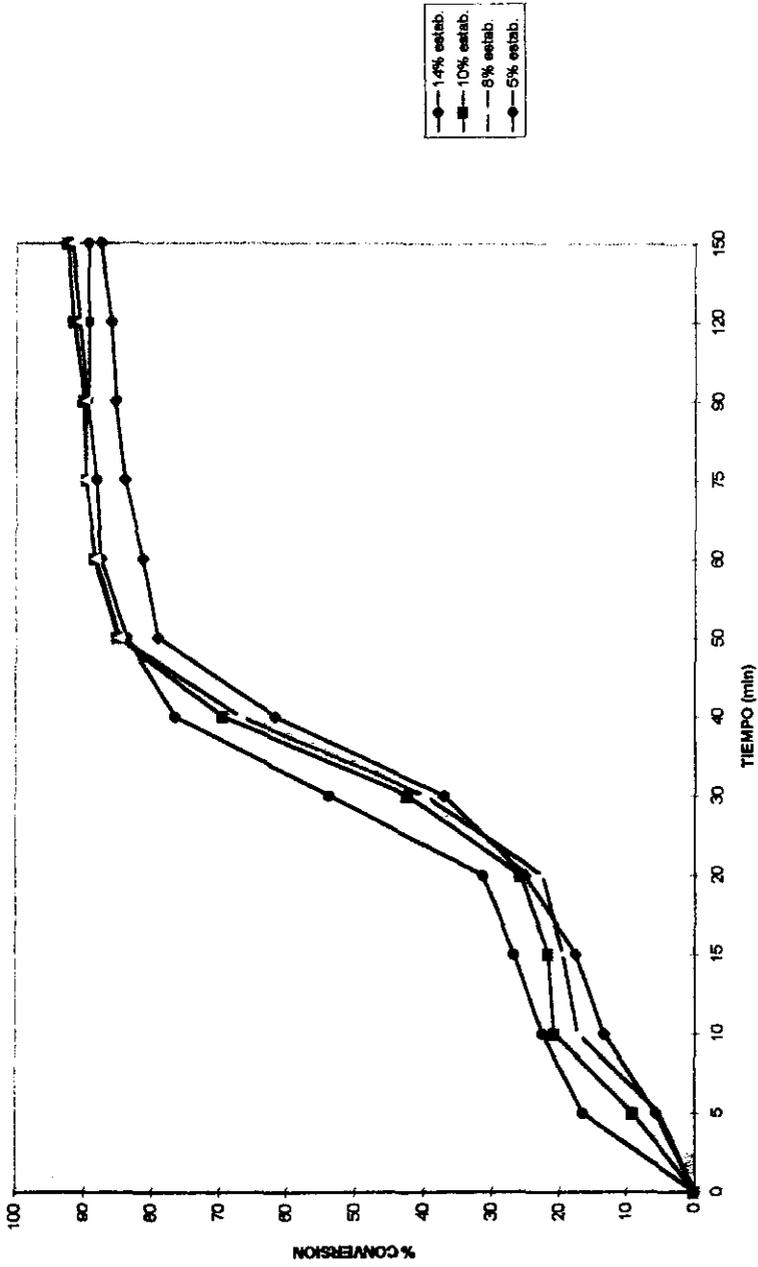
En el sistema VAM / AB **80/20** se estudió el efecto de la concentración de estabilizante, el cual se encontraba a un 5%, 8% y 10% en base a la concentración de monómeros, estos se compararon con el sistema que contenía el 14%. En la gráfica 4.6 se aprecia el efecto del estabilizante en la copolimerización del VAM / AB 80/20 con respecto al % de Conversión vs Tiempo de reacción. La concentración al 10% de estabilizante tiene una conversión más alta que las demás polimerizaciones. Al 14% tarda más tiempo en alcanzar la meseta, aunque a todas las concentraciones se observa el efecto gel. La polimerización al 5% de concentración de estabilizante presenta una conversión menor a las anteriores y el sistema al final de la reacción es inestable (hay formación de dos fases). En la tabla 4.8 se presentan los

resultados puntuales de la gráfica 4.6. El % de conversión aumenta conforme disminuye la concentración del estabilizante en el sistema VAM / AB 80/20, pero a la vez provoca que el sistema sea menos estable.

**Tabla 4.8 Resultados del % de conversión con respecto a la variación en la concentración del estabilizante del sistema VAM/AB (80/20).**

VAM / AB (80/20)	Conversión
14 % Estabilizante	89.6
10 % Estabilizante	92.7
8 % Estabilizante	92.01
5 % Estabilizante	87.62

Una posible causa de que el % de conversión aumente al disminuir la concentración de estabilizante y a su vez provoque inestabilidad en el sistema puede ser debido a que el material estabilizante proporciona una débil barrera protectora. Para que la dispersión sea estable deben reducirse las colisiones intermoleculares (partícula - partícula) ocasionada por el movimiento browniano, para reducir éstas colisiones hay que estabilizar a las partículas administrando más material estabilizante que contrapesa la atracción entre ellas (59). Posiblemente por esto el sistema VAM / AB con el 14% de estabilizante sea el más estable pero no el de mayor conversión.



Gráfica 4.6 % de conversión vs tiempo para el sistema VAM/AB 80/20. Efecto de la concentración de estabilizante sobre el sistema seleccionado.

## Tamaño de Partícula:

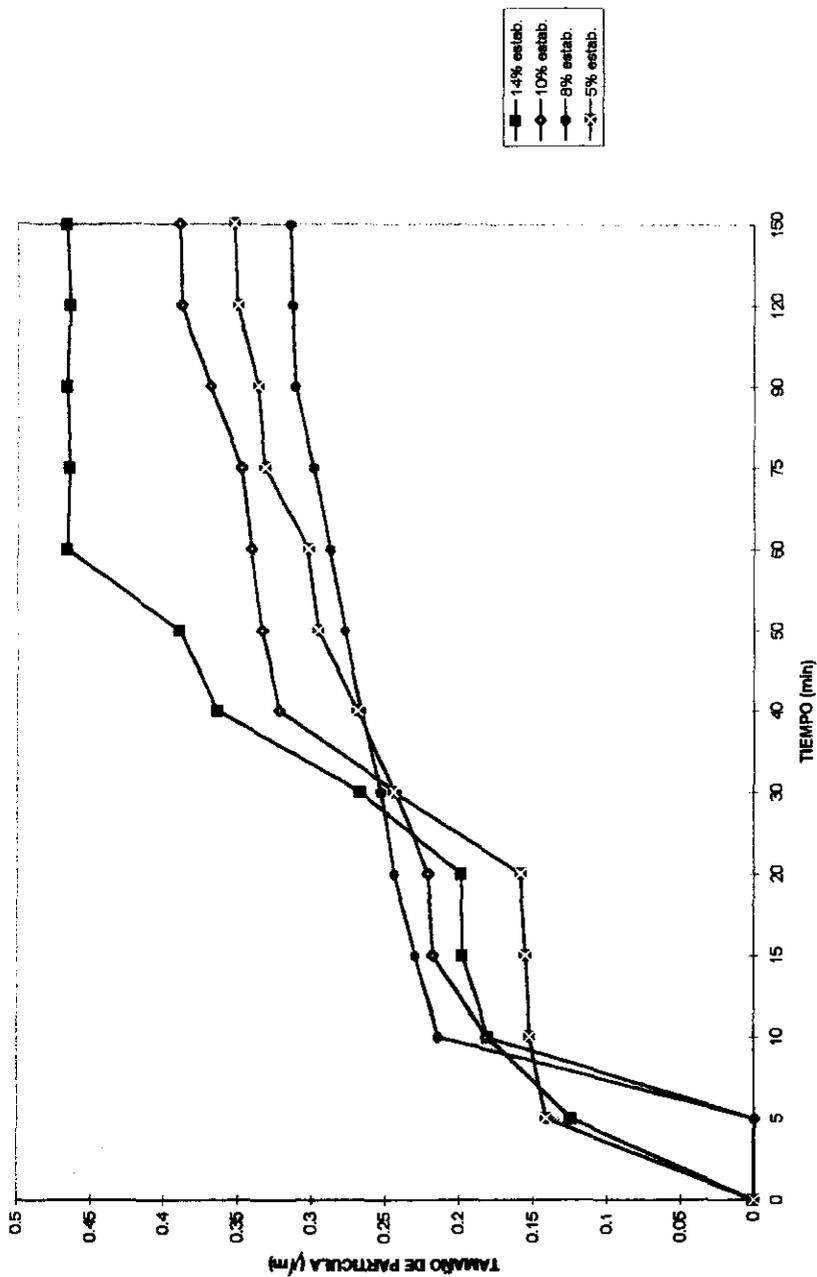
El tamaño de partícula determinado por dispersión de luz dinámica (DLS) para el copolímero VAM / AB (80/20) a diferentes concentraciones de estabilizante, indica que con el 14% se obtiene un tamaño de partícula más grande que cuando se tiene una concentración del 8%. En la tabla 4.9 y la gráfica 4.7 se presentan los resultados del tamaño de partícula determinado por DLS:

**Tabla 4.9 Tamaño de partícula determinado por DLS al variar la concentración de estabilizante del sistema VAM / AB (80/20).**

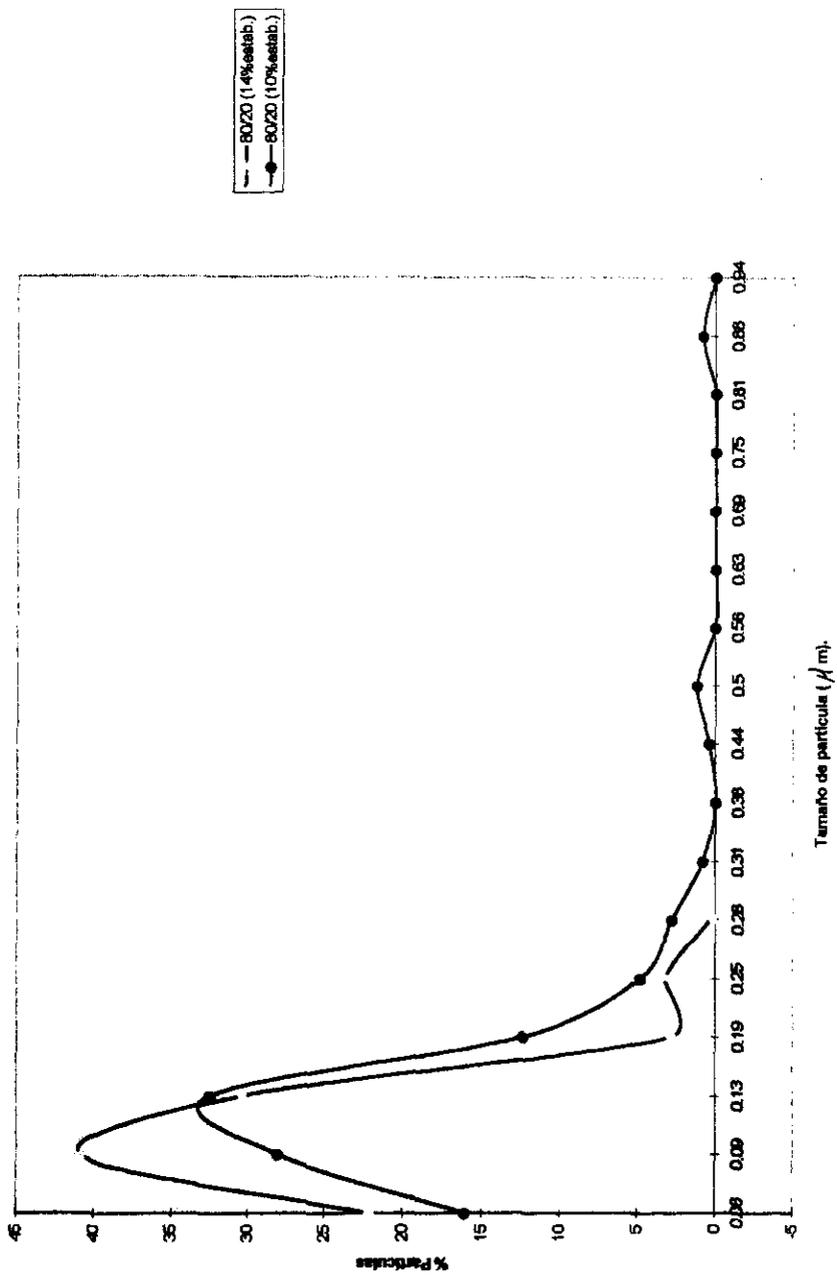
VAM / AB (80/20)	Tamaño de Partícula ( $\mu\text{m}$ )
14 % Estabilizante	0.467
10 % Estabilizante	0.39
8 % Estabilizante	0.315
5 % Estabilizante	0.353

Al parecer cuando se disminuye la concentración de estabilizante el tamaño de partícula también disminuye y el sistema es más inestable. Pero al medir el tamaño de partícula por medio de microscopía de transmisión electrónica (TEM) a los látex del VAM / AB (80/20) al 14% y 10% de concentración de estabilizante (gráfica 4.8), se observa que la muestra al 10% presenta polidispersidad, es decir tiene diferentes tamaños de partícula. Y la muestra con el 14% de estabilizante tiende a ser más monodispersa ( anexo I fotografías).

El intervalo del tamaño de partícula determinado por DLS y TEM de los látex sintetizados de VAM / AB a diferentes concentraciones de agente estabilizante es



Gráfica 4.7 Tamaño de partícula vs tiempo para el sistema VAM/AB 80/20. Efecto de la concentración de estabilizante sobre el sistema seleccionado. Tamaño de partícula determinado por DLS.



Gráfica 4.8 Tamaño de partícula determinado por Microscopía de Transmisión Electrónica de los látex VAM/AB (80/20). Efecto de la concentración del estabilizante sobre el tamaño de partícula.

consecuencia principalmente del medio polar empleado y del tipo de estabilizante (polimérico). A baja concentración de estabilizante se provoca que la barrera de protección entre las moléculas sea débil y por tanto el sistema sea inestable. También es posible que existan reacciones de transferencia dado a que el VAM frecuentemente las presenta; estas contribuyen a la disminución del tamaño de partícula. Estas reacciones producen un desplazamiento de radicales, así como la *destrucción de un radical en crecimiento*. Todas las especies presentes en la reacción pueden tener función de agente de transferencia (monómero, polímero, disolvente, estabilizante, iniciador, etc.) (36,59). Y es que en la mayoría de las investigaciones realizadas reportan que al disminuir la concentración de estabilizante el tamaño de partícula aumenta aún cuando las partículas queden desprotegidas por la débil barrera protectora de estabilizante.

Otra posible explicación es que puede haber una competición entre el límite de agregación de núcleos y la adsorción de estabilizante, las partículas pequeñas son favorecidas por la rápida adsorción del estabilizante y la lenta producción de oligómeros, los cuales forman el núcleo. Así a bajas concentraciones de iniciador se producen partículas pequeñas (19).

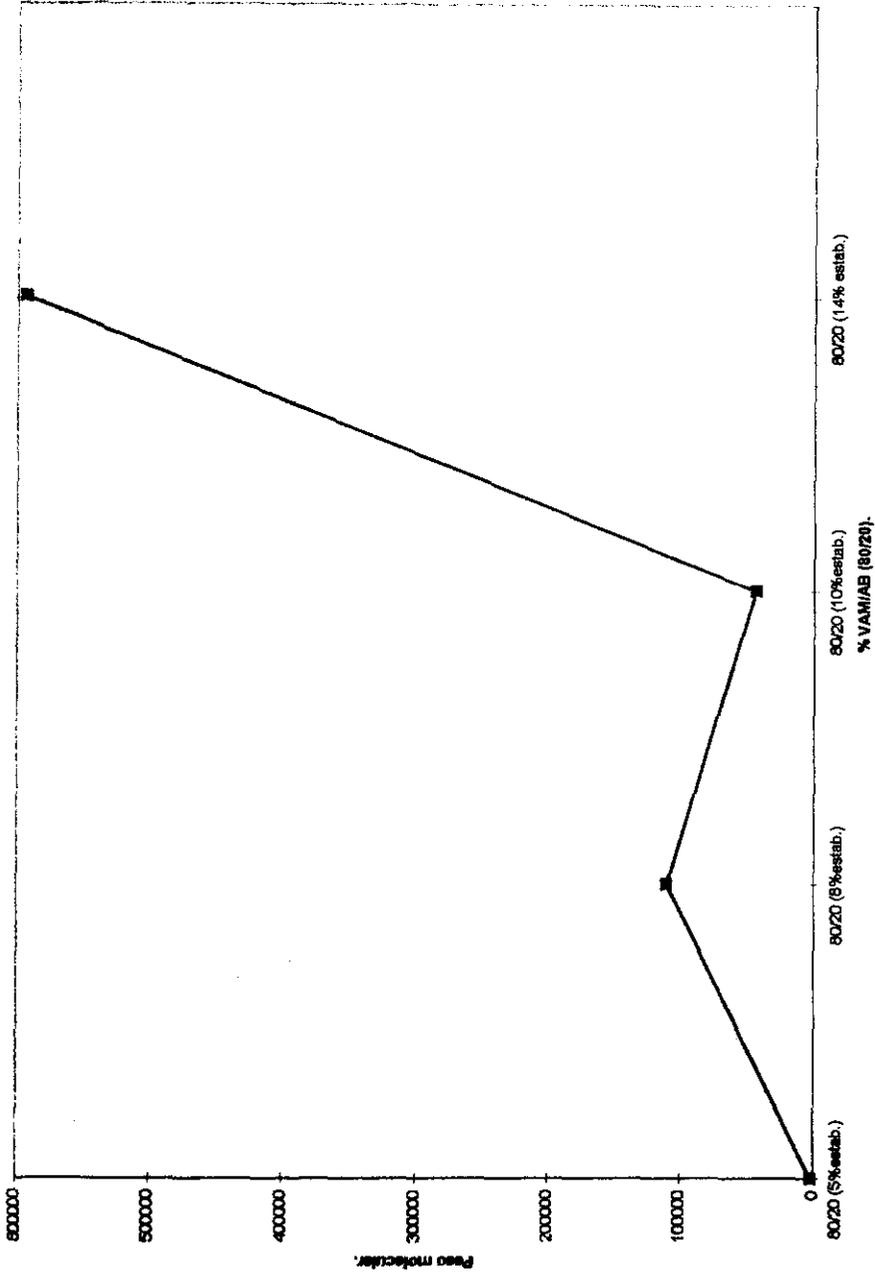
## Peso Molecular.

El peso molecular determinado por viscosidad intrínseca para el sistema VAM / AB 80/20 es bajo al variar la concentración de estabilizante, gráfica 4.9. Esto posiblemente se debe a que como hay un menor contenido de estabilizante, este reacciona y forma oligómeros más solubles en el medio, lo cual permite que el tamaño de las cadenas crezcan más antes de precipitar. En la tabla 4.10 se presentan los resultados del peso molecular obtenidos (anexo II).

**Tabla 4.10** Peso molecular determinado por viscosidad intrínseca, variando la concentración de estabilizante en el sistema VAM / AB (80/20).

VAM/AB (80/20)	Peso Molecular
14 % Estabilizante	594384
10 % Estabilizante	43630
8 % Estabilizante	110434
5 % Estabilizante	2477

Como ya antes se ha mencionado es muy factible que el sistema VAM / AB presente reacciones de transferencia las cuales tienden a disminuir el peso molecular, existen varias explicaciones sobre esto: 1) cuando el peso molecular del polímero injertado sobre el estabilizante es bajo, este es más soluble en el medio y provoca que el estabilizante no sea efectivo (49) y 2) más transferencia de cadenas compromete a que el iniciador se encuentre con más radicales existentes, bajando la formación de núcleos y así el peso molecular disminuya (50).



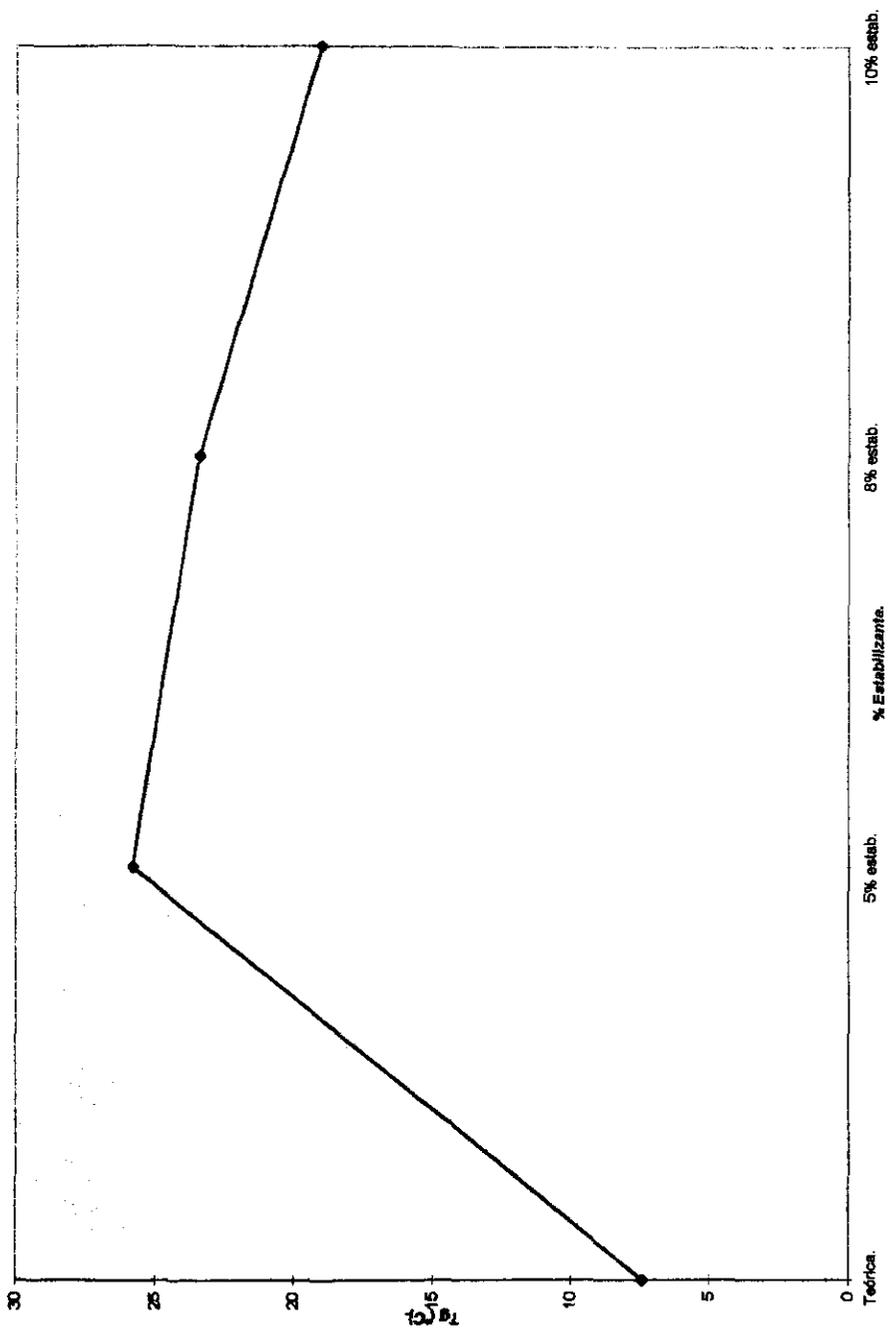
Gráfica 4.9 Peso molecular vs % de concentración de estabilizante del VAM/AB (80/20) determinado por viscosidad intrínseca. Efecto de la concentración del estabilizante.

## Temperatura de Transición Vítrea (Tg).

Por último, en la gráfica 4.10 se observa la variación de la temperatura de transición vítrea (Tg) vs la concentración de estabilizante del copolímero VAM / AB (80/20). La Tg experimental de los sistemas VAM / AB 80/20 demuestran que al disminuir la concentración de estabilizante la Tg aumenta acercándose más al valor del monómero VAM (29 °C) (57) (anexo III termogramas). Y si comparamos la Tg teórica (7.3 °C) (1) con la experimental se observa que la primera es mas pequeña. Cabe mencionar que el estabilizante utilizado también es un monómero que reacciona con el copolímero y por lo tanto puede modificar el valor de la Tg. En la tabla 4.11 se presentan los resultados anteriores

**Tabla 4.11 Temperatura de transición vítrea del sistema VAM/AB (80/20) a diferentes concentraciones de estabilizante.**

VAM / AB (80/20)	Temperatura de Transición Vítrea experimental (Tg) . (°C)
14 % estabilizante	19.13
10 % estabilizante	19.05
8 % estabilizante	23.44
5 % estabilizante	25.83



Gráfica 4.10 Temperatura de transición vítrea vs % de concentración de estabilizante en el sistema de polimerización del VAM/B (80/20). Efecto de la concentración del estabilizante sobre la Tg.

## **CAPITULO 5. CONCLUSIONES.**

En el presente trabajo se prepararon partículas coloidales del copolímero acetato de vinilo - acrilato de butilo (VAM / AB), en medio polar (agua - etanol); por un proceso de polimerización por dispersión.

Se estudió el efecto de la concentración entre monómeros y de estabilizante en el sistema VAM / AB, los cuales influyen en el crecimiento de la partícula y la estabilidad. La cinética y el posible mecanismo no esta completamente entendido, debido a que la polimerización se ve alterada por otros parámetros como la temperatura, el tipo de iniciador y su concentración, el medio de reacción etc., los cuales son también importantes pero aún no son estudiados para este sistema.

Se obtuvieron partículas de tamaño coloidal del copolímero VAM / AB en un intervalo de 0.2 - 0.6  $\mu\text{m}$ , con conversiones del 90% en un tiempo de reacción de 2.5 horas. El uso de un estabilizante polimérico no iónico y el medio polar permitió obtener partículas pequeñas. Se observa que al bajar la concentración de estabilizante disminuye el tamaño de partícula y el peso molecular, provocando la inestabilidad del sistema. Ahora bien, conforme aumenta la concentración del VAM la película del copolímero tiende a ser más rígida, debido a que la Tg del monómero tiene un valor más alto, impidiendo así la penetración de especies (monómero, iniciador) del medio hacia el interior de la partícula, con esto se evita el hinchamiento de las partículas provocando la precipitación hacia el medio, siendo estabilizadas por el agente estabilizante.

Existe también la posibilidad de que el sistema VAM / AB presente reacciones de transferencia ya que algunos de los resultados obtenidos así lo demuestran. Como la disminución del peso molecular al modificar las concentraciones de los monómeros y/o del agente estabilizante. Las reacciones de transferencia reducen subsecuentemente el tamaño de las cadenas, las cuales se agregan o crecen para formar núcleos y reducir el número de partículas. Y es que todas las especies presentes en la reacción pueden tener la función de agente de transferencia.

Algo que es muy importante mencionar es el medio de dispersión polar utilizado, es decir para la copolimerización por dispersión del VAM / AB los disolventes empleados fueron agua-etanol (70/30); los cuales tienen la característica de ser ecológicos. Las ventajas de utilizarlos es que tienen un bajo riesgo de incendio, libres de olor y efectos tóxicos hacia el medio ambiente. Son económicos debido a que reducen los costos durante la producción de los látex.

El presente trabajo puede ser sometido a más investigación, teniendo como perspectivas de estudio, el efecto de la concentración del iniciador, monitorear la composición del copolímero; es decir integrar con un mayor número de análisis al sistema en estudio. Esto es debido a que las partículas del copolímero VAM / AB preparadas por el proceso de polimerización por dispersión tienen una amplia aplicación en la industria de las pinturas base agua (vinílicas), donde se buscan partículas monodispersas y estables, con el fin de obtener un recubrimiento superficial casi completo.

**ANEXOS:**

**ANEXO I**

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

**ANEXO II**

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

**ANEXO III**

**TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA  
(TERMOGRAMAS)**

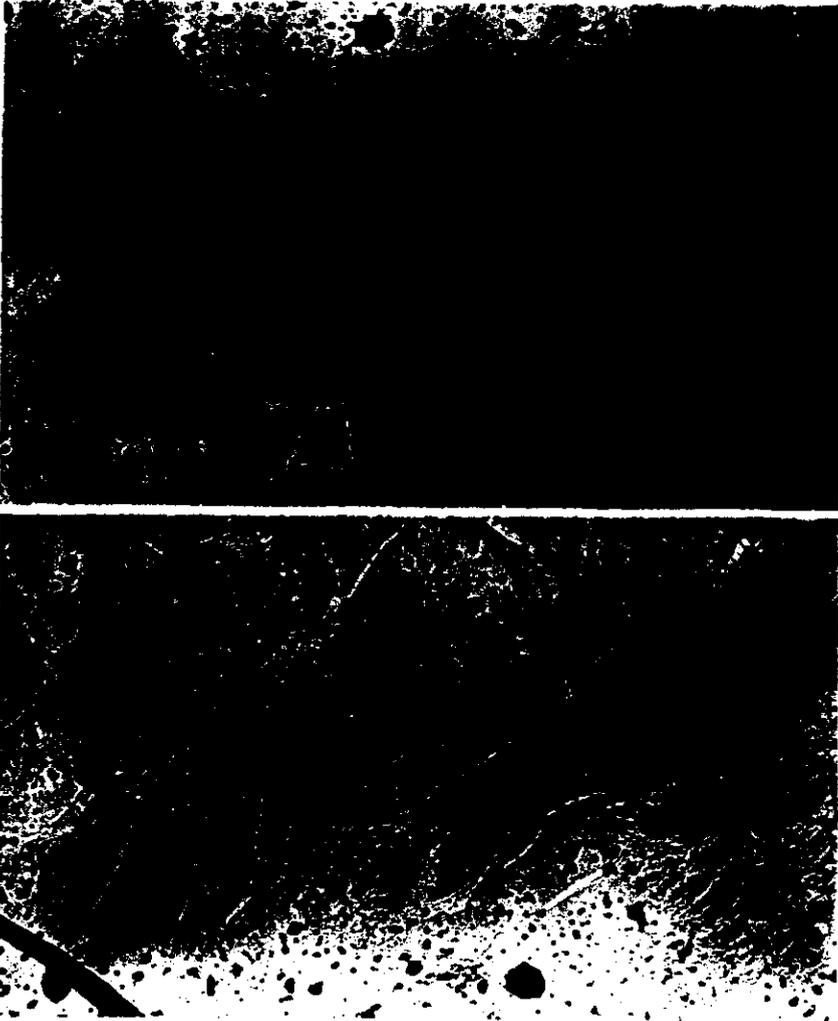
**MORFOLOGÍA - TAMAÑOS**

REGISTRO: ME-183

MUESTRA : MUESTRA 1 (VAM/AB)

PREPARACION : DISP. H2O

AMPLIFICACION : 8.000X



**Morfología y tamaño del copolímero VAM/AB 90/10.  
Amplificación: 8000 x.**

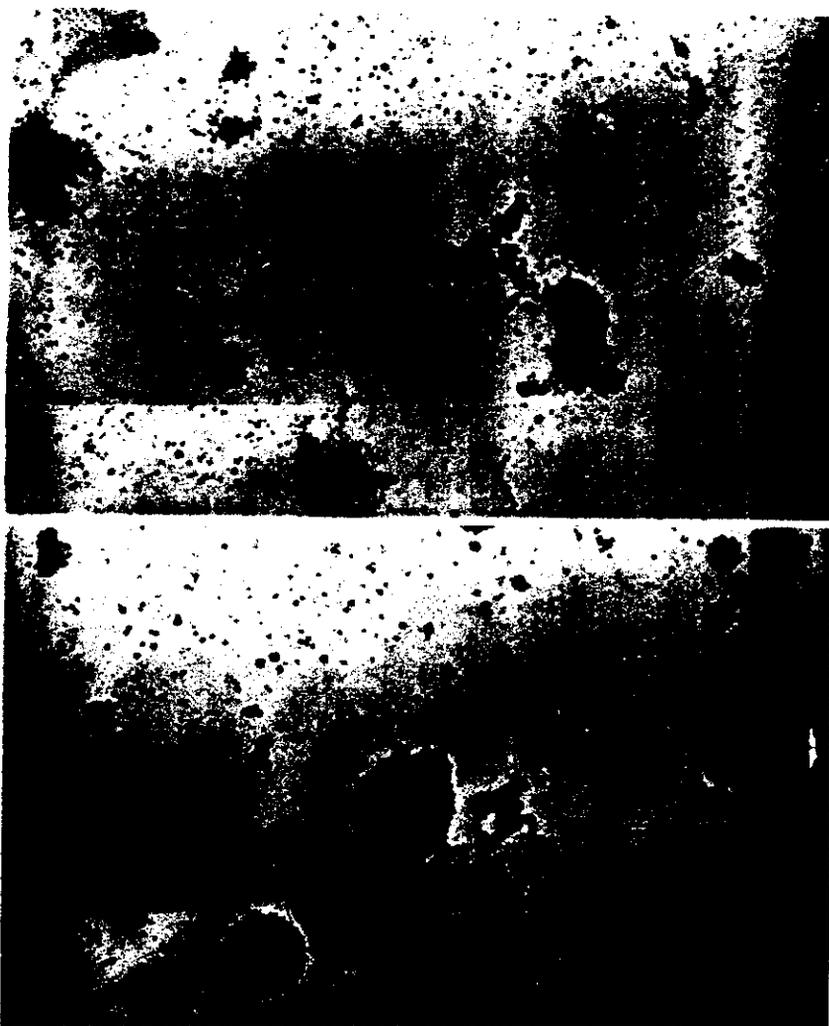
**MORFOLOGÍA - TAMAÑOS**

REGISTRO: ME-184

MUESTRA : MUESTRA 2 (VAM/AB)

PREPARACION : DISP. 1120

AMPLIFICACION : 8.000X



**Morfología y tamaño del copolímero VAM/AB 80/20.  
Amplificación: 8000 x.**

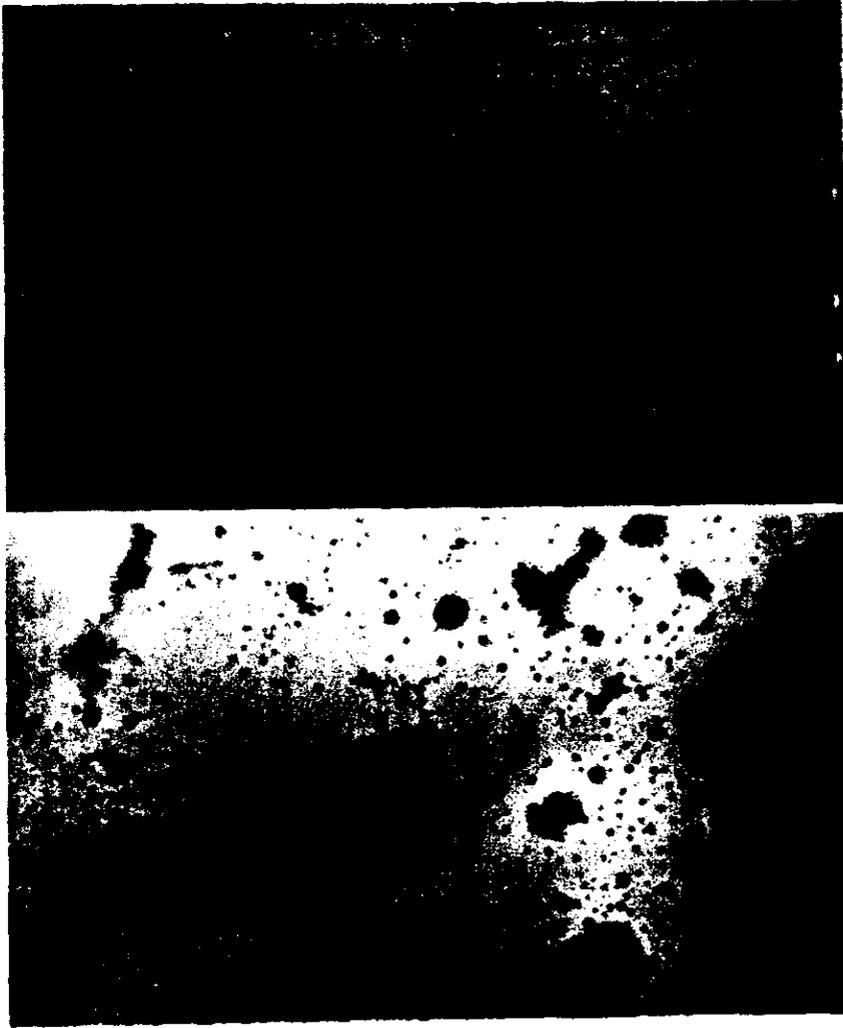
**MORFOLOGÍA - TAMAÑOS**

**REGISTRO: ME-185**

**MUESTRA: MUESTRA 3 (VAM/AB)**

**PREPARACION: DISP. H2O**

**AMPLIFICACION: 8,000X**



**Morfología y tamaño del copolímero VAM/AB 80/20 con 10 % de estabilizante.  
Amplificación: 8000 x.**

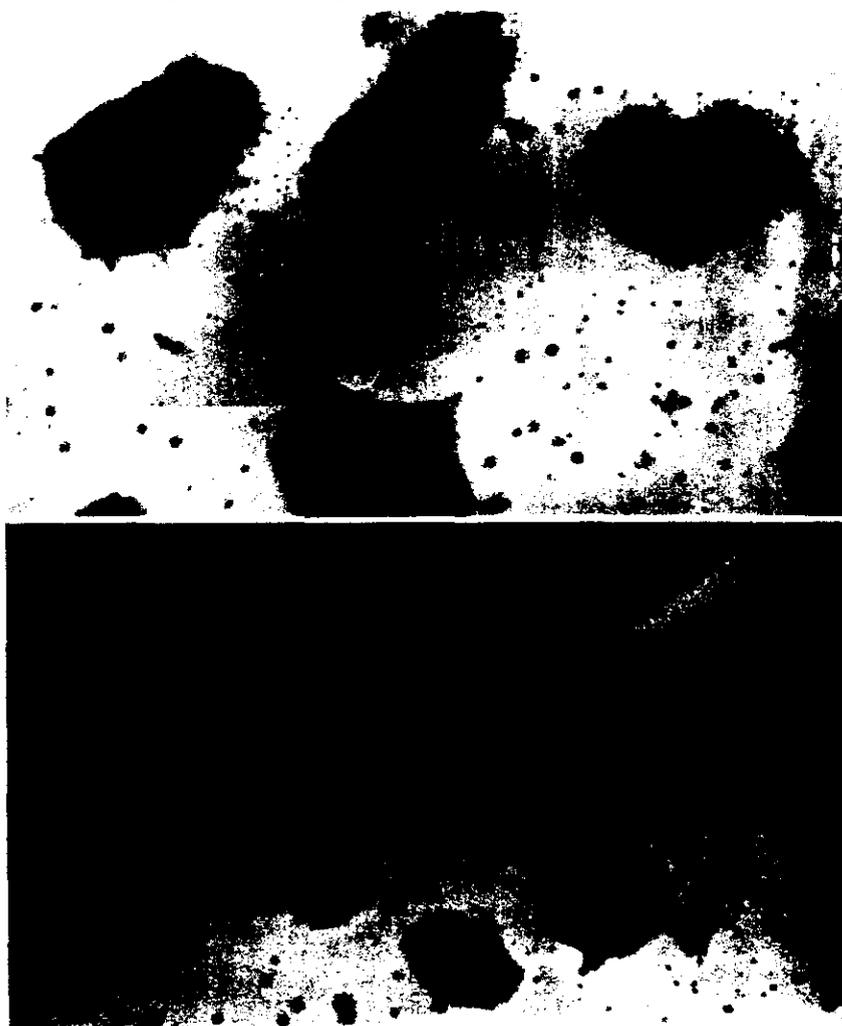
**MORFOLOGÍA - TAMAÑOS**

REGISTRO: ME-186

MUESTRA : MUESTRA 4 (VAM/AB)

PREPARACION : DISP. H2O

AMPLIFICACION : 8,000X



**Morfología y tamaño del copolimero VAM/AB 60/40.  
Amplificación: 8000 x.**

**ANEXO II**

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

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

Información sobre la viscosidad reducida vs concentración, para el sistema VAM/AB (100/0), extrapolación hacia la ordenada para la obtención de la viscosidad intrínseca = 1.14565

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: C:NREDUC.VAR1 Independent variable: C:CONCENTR.VAR1

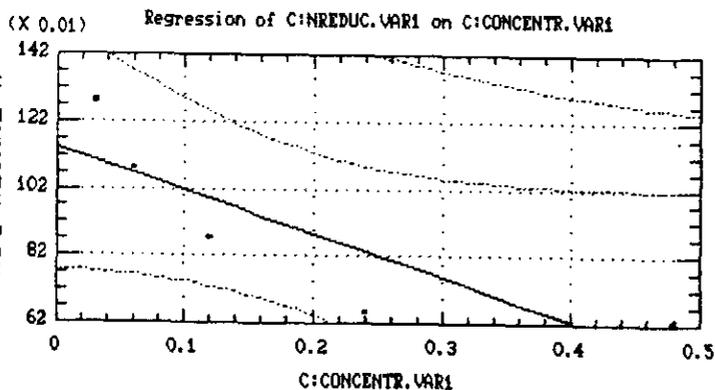
Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	1.14565	0.11455	10.0013	2.12761E-3
Slope	-1.29499	0.462362	-2.80083	0.0678064

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.2245854	1	.2245854	7.8446293	.06781
Error	.0858876	3	.0286292		
Total (Corr.)	.3104730	4			

Correlation Coefficient = -0.850509  
Std. Error of Est. = 0.169202

R-squared = 72.34 percent



Información sobre la viscosidad reducida vs concentración, para el sistema VAM/AB (90/10), extrapolación hacia la ordenada para la obtención de la viscosidad intrínseca = 1.02035

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: C:NREDUC.VAR2      Independent variable: C:CONCENTR.VAR1

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	1.02035	0.16185	6.30429	8.06416E-3
Slope	-1.35754	0.65328	-2.07804	0.129245

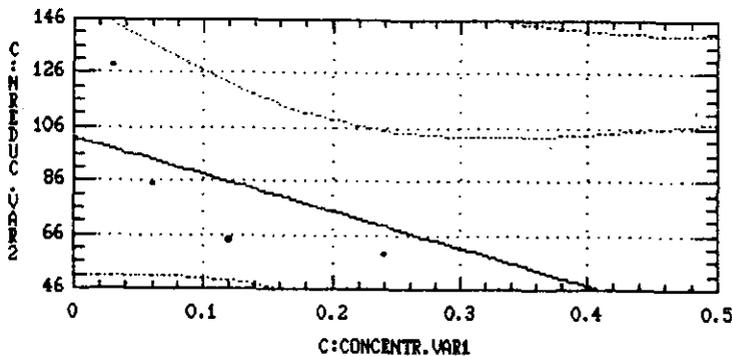
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.2468030	1	.2468030	4.3182333	.12924
Error	.1714611	3	.0571537		
Total (Corr.)	.4182641	4			

Correlation Coefficient = -0.768157  
 Std. Error of Est. = 0.239068

R-squared = 59.01 percent

(X 0.01) Regression of C:NREDUC.VAR2 on C:CONCENTR.VAR1



Información sobre la viscosidad reducida vs concentración, para el sistema VAM/AB (85/15), extrapolación hacia la ordenada para la obtención de la viscosidad intrínseca = 1.31779

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: C:NREDUC.VAR3 Independent variable: C:CONCENTR.VAR1

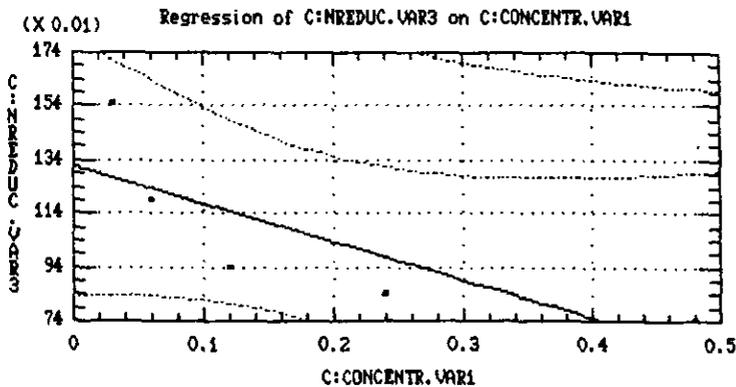
Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	1.31779	0.151078	8.72262	3.17214E-3
Slope	-1.41555	0.609799	-2.32134	0.102958

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.2683469	1	.2683469	5.3886150	.10296
Error	.1493966	3	.0497989		
Total (Corr.)	.4177434	4			

Correlation Coefficient = -0.801481  
 Stnd. Error of Est. = 0.223157

R-squared = 64.24 percent



**Información sobre la viscosidad reducida vs concentración, para el sistema VAM/AB (80/20), extrapolación hacia la ordenada para la obtención de la viscosidad intrínseca = 1.48552**

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: C:NREDUC.VAR4      Independent variable: C:CONCENTR.VAR1

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	1.48552	0.26649	5.57438	0.0113952
Slope	-2.19227	1.07564	-2.03811	0.134291

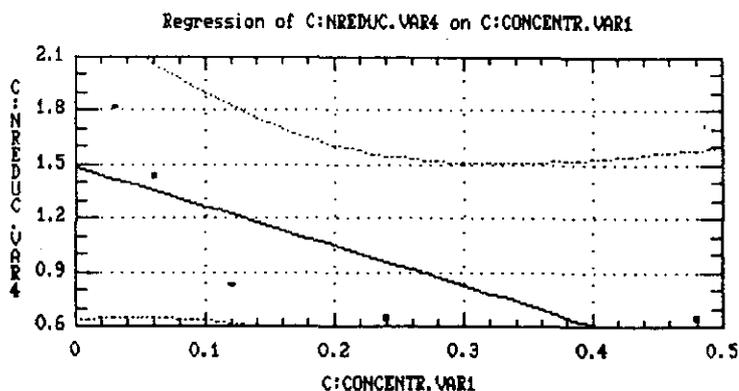
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.6436281	1	.6436281	4.1538871	.13429
Error	.4648379	3	.1549460		

Total (Corr.)      1.1084660      4

Correlation Coefficient = -0.762002  
Std. Error of Est. = 0.393632

R-squared = 58.06 percent



Información sobre la viscosidad reducida vs concentración, para el sistema VAM/AB (80/20), extrapolación hacia la ordenada para la obtención de la viscosidad intrínseca = 1.48552

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: C:NREDUC.VAR4      Independent variable: C:CONCENTR.VAR1

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	1.48552	0.26649	5.57438	0.0113952
Slope	-2.19227	1.07564	-2.03811	0.134291

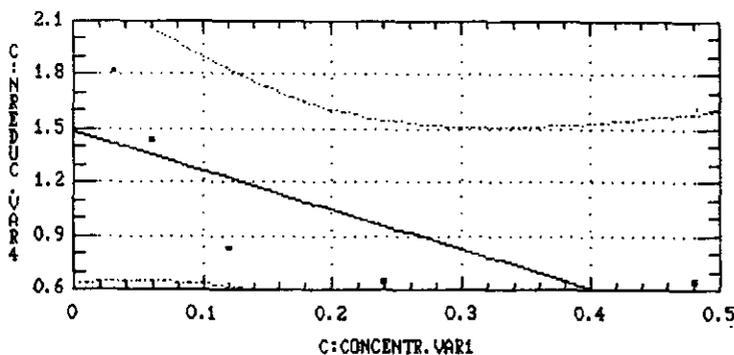
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.6436281	1	.6436281	4.1538871	.13429
Error	.4648379	3	.1549460		
Total (Corr.)	1.1084660	4			

Correlation Coefficient = -0.762002  
 Std. Error of Est. = 0.393632

R-squared = 58.06 percent

Regression of C:NREDUC.VAR4 on C:CONCENTR.VAR1



Información sobre la viscosidad reducida vs concentración, para el sistema VAM/AB (80/20) 10% estab., extrapolación hacia la ordenada para la obtención de la viscosidad intrínseca = 0.251519

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a+bX$

Dependent variable: C:NREDUC.VAR8      Independent variable: C:CONCENTR.VAR1

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	0.251519	0.0767653	3.27647	0.0465494
Slope	-0.590087	0.30985	-1.90443	0.152963

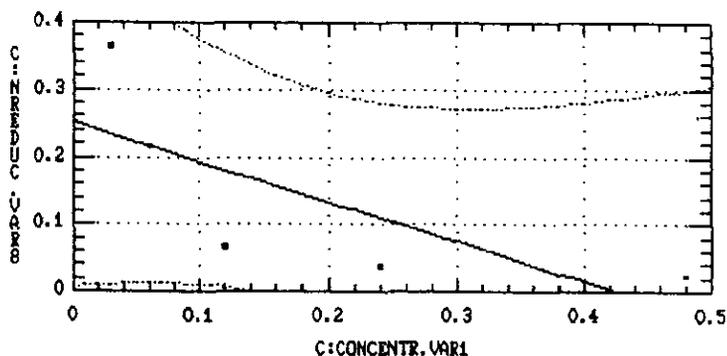
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.0466314	1	.0466314	3.6268495	.15296
Error	.0385718	3	.0128573		
Total (Corr.)	.0852032	4			

Correlation Coefficient = -0.739795  
 Std. Error of Est. = 0.11339

R-squared = 54.73 percent

Regression of C:NREDUC.VAR8 on C:CONCENTR.VAR1



Información sobre la viscosidad reducida vs concentración, para el sistema VAM/AB (80/20) 8% estab., extrapolación hacia la ordenada para la obtención de la viscosidad intrínseca = 0.472959

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: C:NREDUC.VAR9      Independent variable: C:CONCENTR.VAR1

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	0.472959	0.0343765	13.7582	8.30973E-4
Slope	-0.313916	0.138755	-2.26238	0.108687

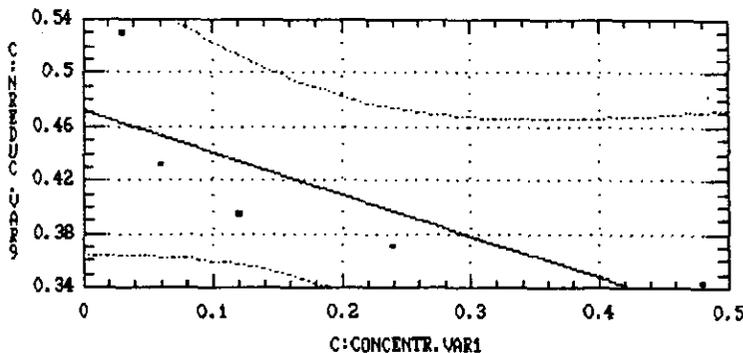
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.0131969	1	.0131969	5.1183524	.10869
Error	.0077351	3	.0025784		
Total (Corr.)	.0209320	4			

Correlation Coefficient = -0.794019  
 Std. Error of Est. = 0.0507775

R-squared = 63.05 percent

Regression of C:NREDUC.VAR9 on C:CONCENTR.VAR1



Información sobre la viscosidad reducida vs concentración, para el sistema VAM/AB (80/20) 5% estab., extrapolación hacia la ordenada para la obtención de la viscosidad intrínseca = 0.0357643

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: C:NREDUC.VAR10 Independent variable: C:CONCENTR.VAR1

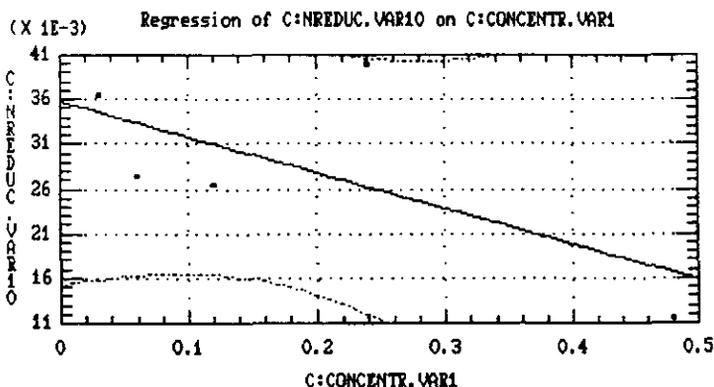
Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	0.0357643	6.45172E-3	5.54337	0.0115738
Slope	-0.0397438	0.0260413	-1.52618	0.224392

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.0002115	1	.0002115	2.3292384	.22439
Error	.0002725	3	.0000908		
Total (Corr.)	.0004840	4			

Correlation Coefficient = -0.661111  
Std. Error of Est. = 9.52983E-3

R-squared = 43.71 percent



Información sobre la viscosidad reducida vs concentración, para el sistema VAM/AB (70/30), extrapolación hacia la ordenada para la obtención de la viscosidad intrínseca = 1.33871

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: C:NREDUC.VARS      Independent variable: C:CONCENTR.VAR1

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	1.33871	0.125196	10.6929	1.74855E-3
Slope	-1.64615	0.505333	-3.25755	0.0472189

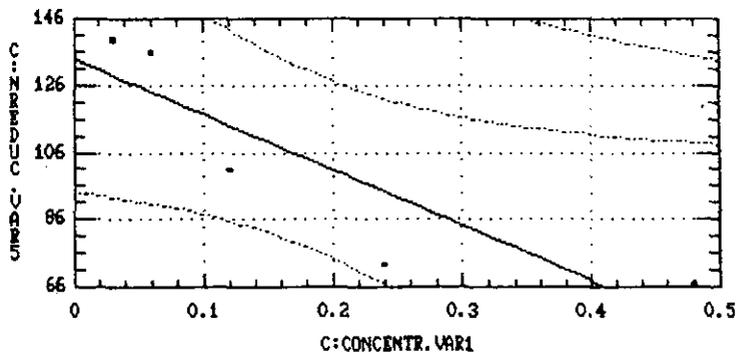
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.362897	1	.362897	10.611651	.04722
Error	.1025939	3	.0341980		
Total (Corr.)	.4654909	4			

Correlation Coefficient = -0.88295  
 Std. Error of Est. = 0.184927

R-squared = 77.96 percent

(X 0.01) Regression of C:NREDUC.VARS on C:CONCENTR.VAR1



**Información sobre la viscosidad reducida vs concentración, para el sistema VAM/AB (60/40), extrapolación hacia la ordenada para la obtención de la viscosidad intrínseca = 1.21101**

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: C:NREDUC.VAR6      Independent variable: C:CONCENTR.VAR1

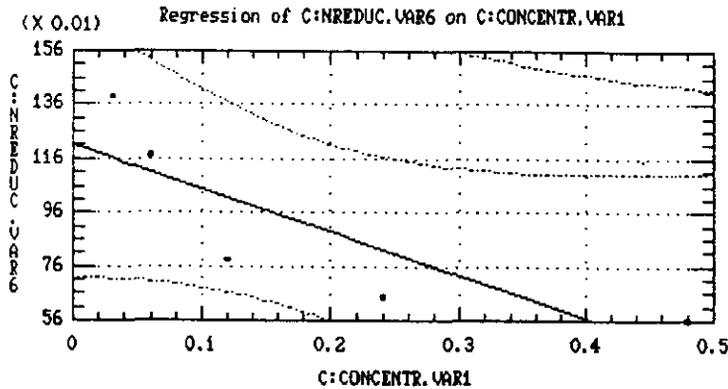
Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	1.21101	0.154757	7.82526	4.34523E-3
Slope	-1.61359	0.624649	-2.58319	0.0815538

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.3486831	1	.3486831	6.6728717	.08155
Error	.1567615	3	.0522538		
Total (Corr.)	.5054446	4			

Correlation Coefficient = -0.830575  
 Std. Error of Est. = 0.228591

R-squared = 68.99 percent



Información sobre la viscosidad reducida vs concentración, para el sistema VAM/AB (50/50), extrapolación hacia la ordenada para la obtención de la viscosidad intrínseca = 0.895135

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

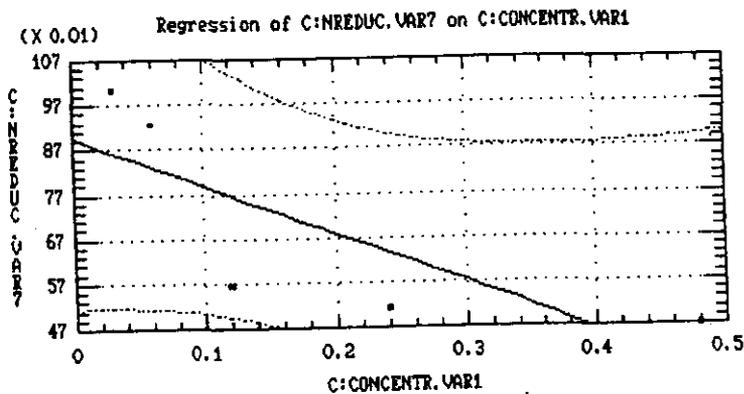
Dependent variable: C:NREDUC.VAR7		Independent variable: C:CONCENTR.VAR1		
Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	0.895135	0.119292	7.50372	4.90397E-3
Slope	-1.07424	0.481503	-2.23103	0.11189

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.1545439	1	.1545439	4.9774753	.11189
Error	.0931459	3	.0310486		
Total (Corr.)	.2476898	4			

Correlation Coefficient = -0.789899  
 Std. Error of Est. = 0.176206

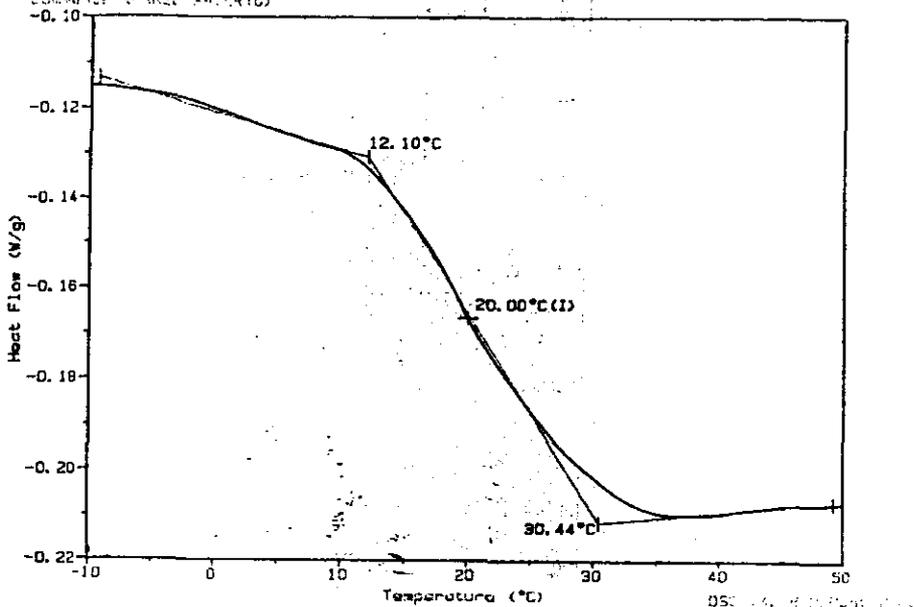
R-squared = 62.39 percent



Sample: Co. VAM/AB 100/0  
Size: 14.1000 mg  
Method: ROSARIO  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A:ROSARIO.718  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 16-Dec-97 07:18

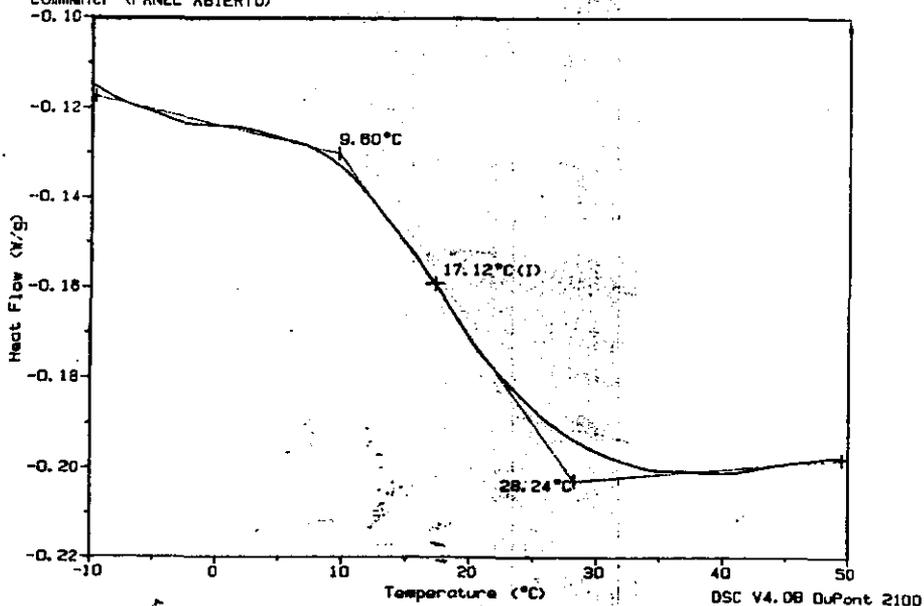


Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero VAM/AB 100/0.

Sample: Co. VAM/AB 90/10  
Size: 15.3000 mg  
Method: ROSARIO  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A:ROSARIO.718  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 17-Dec-97 02:02

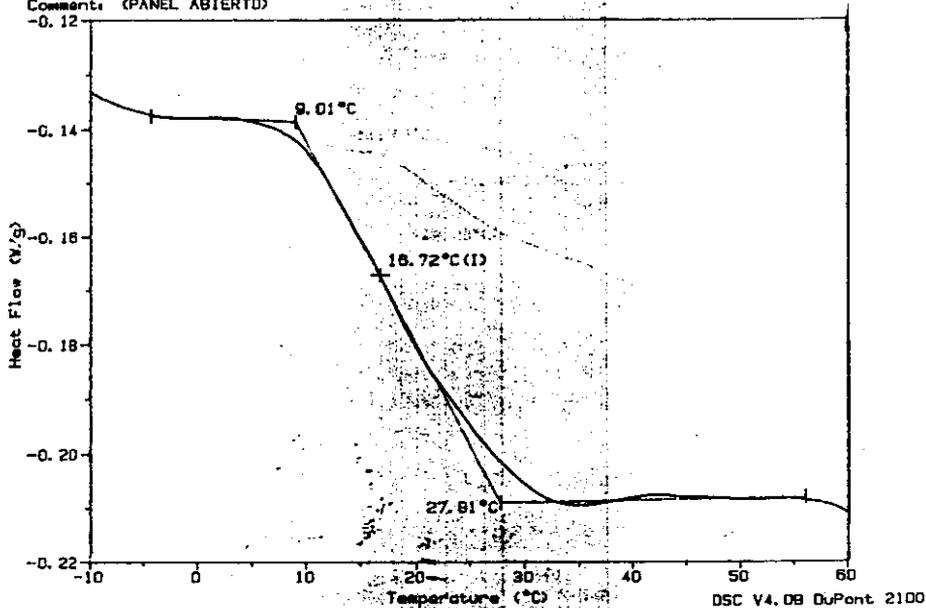


Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero VAM/AB 90/10.

Sample: Co. VAM/AB 85/15  
Size: 16.6000 mg  
Method: ROSARIO  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A: ROSARIO.720  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 21-Oct-97 22:51

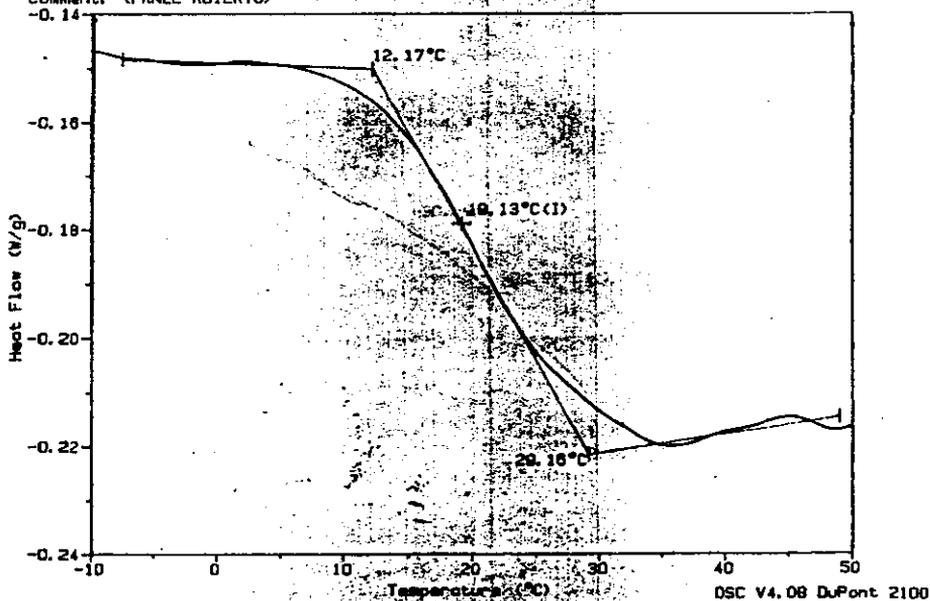


Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero VAM/ AB 85/15.

Sample: Co. VAM/AB 80/20  
Size: 16.8000 mg  
Method: ROSARIO  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A: ROSARIO.720  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 22-Oct-97 00:01

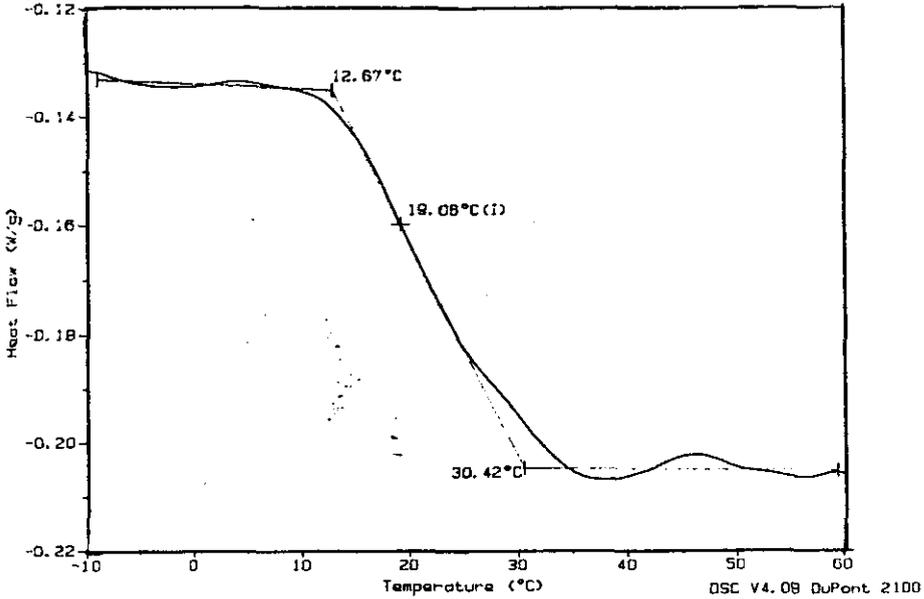


Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero VAM/AB 80/20.

Sample: Co. VAM/AB 80/20/10  
Size: 16.0000 mg  
Method: ROSARIO  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A: ROSARIO.727  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 22-Oct-97 23:47

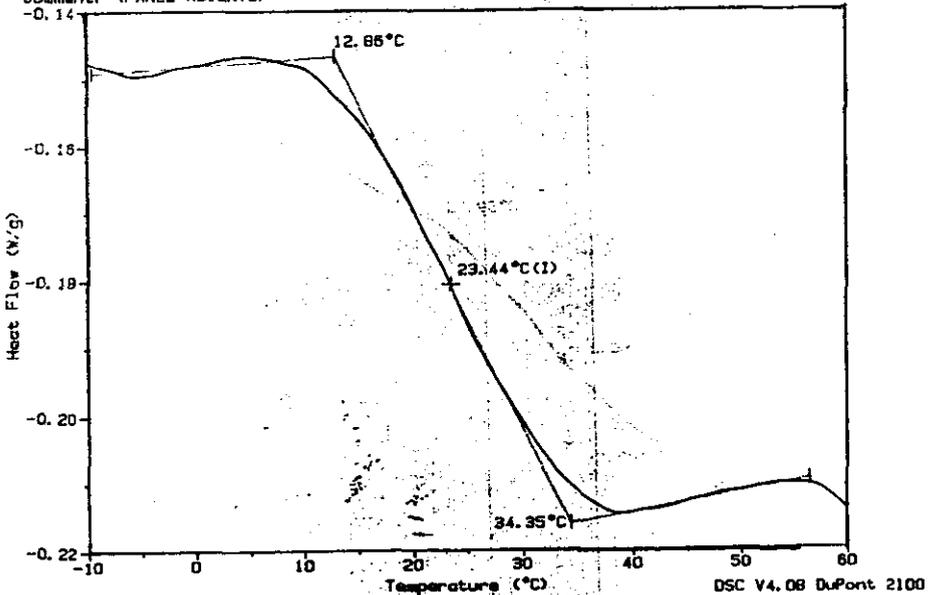


**Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero VAM/AB 80/20 con 10 % de estabilizante.**

Sample: Co. VAM/AB 80/20B  
Size: 17.9000 mg  
Method: ROSARIO  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A: ROSARIO.733  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 27-Oct-97 23:01

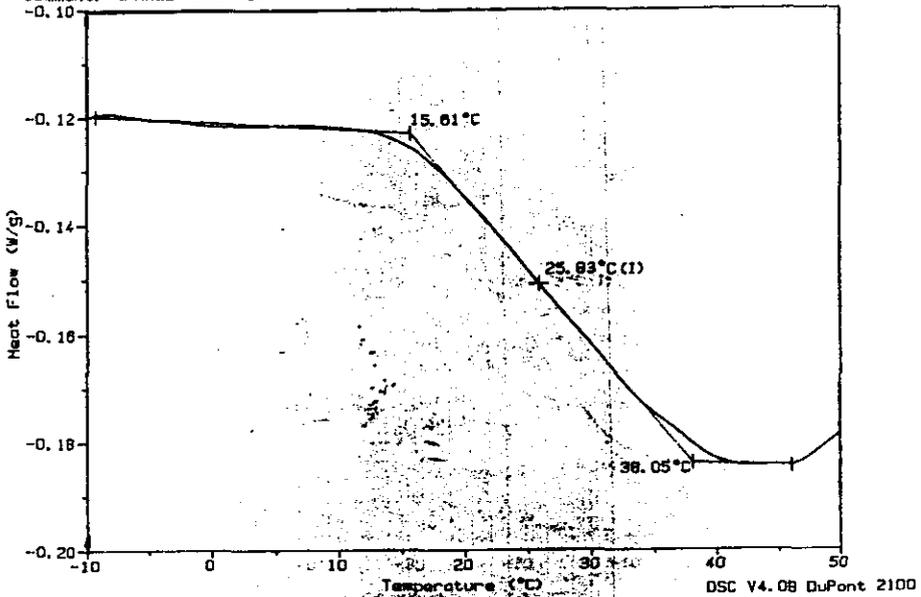


**Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero VAM/AB 80/20 con 8 % de estabilizante.**

Sample: Co. VAM/AB 80/205  
Size: 14.8000 mg  
Method: ROSARIO  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A:ROSARIO.731  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 23-Oct-97 01:30

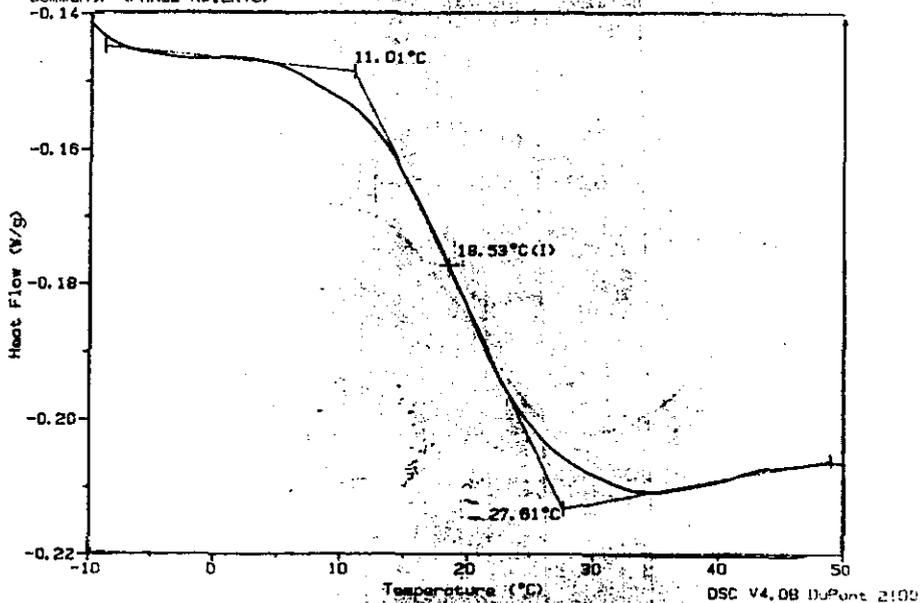


**Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero VAM/AB 80/20 con 5 % de estabilizante.**

Sample: Co. VAM/AB 70/30  
Size: 17.1000 mg  
Method: ROSARIO  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A:ROSARIO.714  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 16-Oct-97 01:40

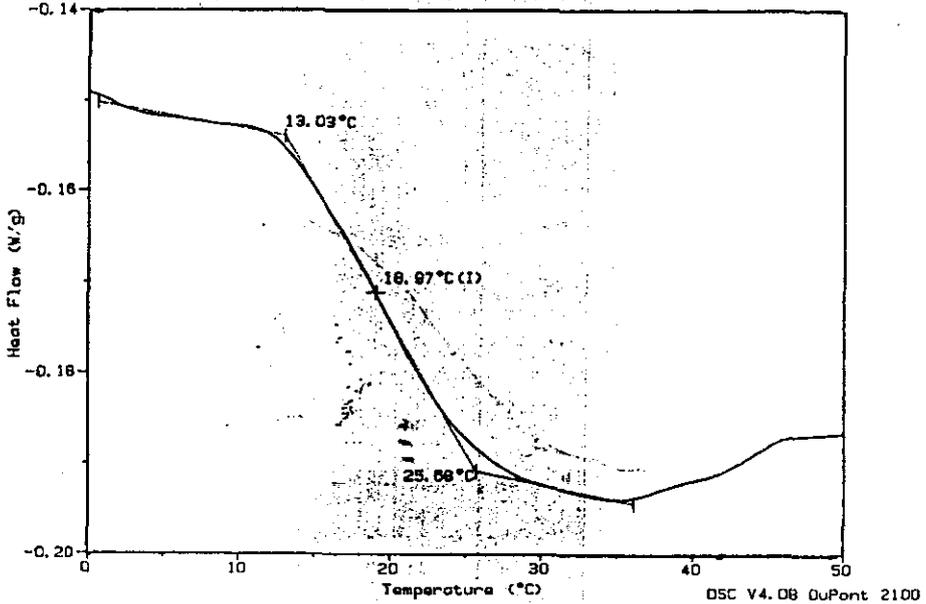


**Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero VAM/AB 70/30.**

Sample: Co. VAM/AB 60/40  
Size: 16.3000 mg  
Method: ROSARIO  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A: ROSARIO.716  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 16-Oct-97 02:43

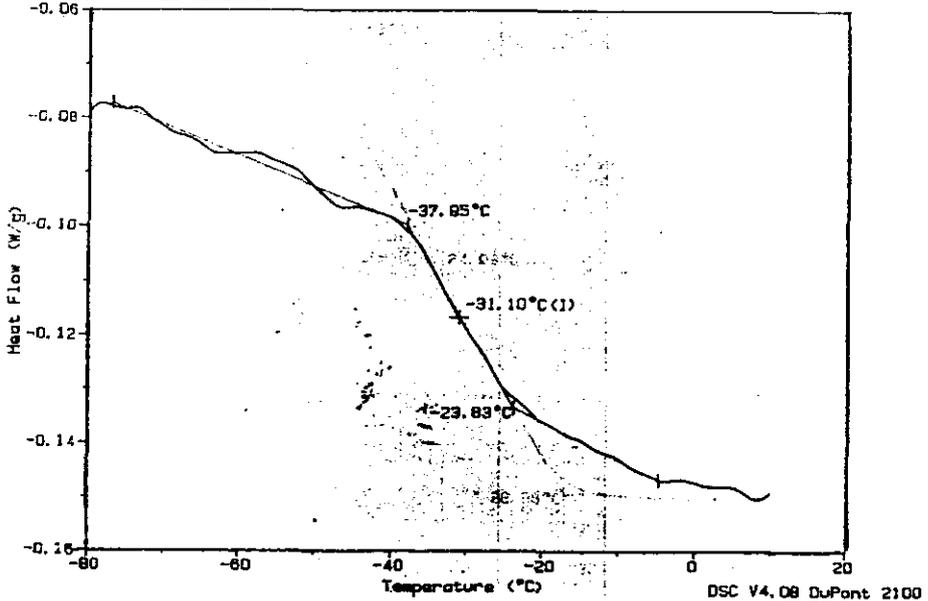


Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero VAM/AB 60/40.

Sample: VAM/AB 50/50  
Size: 13.7000 mg  
Method: ROSARIO  
Comment: (PANEL ABIERTO)

DSC

File: A: ROSARIO.745  
Operator: LMR  
Run Date: 20-Oct-97 23:26



Termograma de temperatura de transición vítrea para el copolímero VAM/AB 50/50.

## REFERENCIAS:

- 1.- G. Odian, "Principles of Polymerization". 3th ed. John Wiley & Sons. New York, 1991.
- 2.- K. E. J. Barrett, "Dispersion Polymerization in Organic Media". Ed. John Wiley, New York, 1975.
- 3.- W.D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1428 (1947).
- 4.- R.M. Fitch, "Latex Particle Nucleation and Growth in Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization". D.R. Bassett and A.E. Hamielec. ACS Symposium Series 165, 1981. P.1
- 5.- D. C. Blackley, "Emulsion Polymerization: Theory and Practice". Applied Science Publisher, London, 1975.
- 6.- V. M. Uribe, "Los Polímeros, Síntesis, Caracterización, Degradación y Reología". IPN, México, 1996.
- 7.- E. Trommsdorff and C. E. Schildknecht, "Polymer Processes". Interscience, New York, Chapter III, 1956.
- 8.- E. Vanzo, J. Appl. Polym. Sci. 16, 1687 (1972).
- 9.- Y. Almog and M. Levy, J. Polym. Chem. Ed. 18, 1 (1980).
- 10.- Y. Almog and M. Levy, J. Polym. Sci. Chem. Ed. 19, 115 (1981).
- 11.- Y. Almog and M. Levy, J. Polym. Sci. Chem. Ed. 20, 417 (1982).
- 12.- Y. Almog and M. Levy, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 21, 163 (1982).

- 13.- D. H. Napper, and R. J. Hunter, Surface Chemistry and Colloids. Vol. 7 M. Kerke, Butterworth, London, 1972.
- 14.- D. H. Napper, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 9, 467 (1980).
- 15.- B. Vincent, "Colloid Science", Vol. 1, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London, 1983.
- 16.- Y. Almog, S. Reich and M. Levy, Polym. J. 14, 131 (1982).
- 17.- K.P. Lok and C. K. Ober, Can. J. Chem. 63, 209 (1985).
- 18.- K. P. Lok and C. K. Ober, U. S. Patent 4, 524, 199, 1985.
- 19.- C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser and J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 24, 2995 (1986).
- 20.- C. W. A. Bromley, Colloids and Surfaces. 17, 1 (1986).
- 21.- M. D. Croucher and M. A. Winnik, "Control of Particle Size in the Dispersion Polymerization of Sterically Stabilized Polymer Colloids in Future Directions" Polymer Colloids. M. S. El-Aasser and R. M. Fitch. Martinus Nijhoff Publishers, Boston, 1987.
- 22.- C. K. Ober and K. P. Lok, Macromolecules. 20, 268 (1987).
- 23.- B Williamson, R. Lukas, M. A. Winnik and M. D. Croucher, J. Colloid Interface Sci. 119, 2, 559 (1987).
- 24.- J. W. Vanderhoff, Preprints A. C. S. Division Org. Coatings Plastics Chem. 24 (2), 223 (1964).
- 25.- L. B. Bangs, "Uniform Latex Particles". 2nd. Ed. Seragen Diagnostics, Inc. 1985.

- 26.- S. Shen, E. D. Sudol and M. S. El-Aasser, J. Polymer Sci: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 32, 1087 - 1100 (1994).
- 27.- D. H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. Academic Press, London, 1983.
- 28.- B. V. Derjaguin and V. M. Muller, Phys. Chem. 176: 738 (1967).
- 29.- A. Lips, C. Smart and E. Willis, Trans. Faraday Soc. 67: 2979 (1971).
- 30.- D. H. Napper, Ind. Eng. Chem. Prod. Dev. 9: 467 (1970).
- 31.- F. London, Trans Faraday Soc. 33 (8) (1987).
- 32.- H. C. Hamaker, Physica. 4: 1058 (1937).
- 33.- R. H. Ottewill, In Emulsion Polymerization. I. Pirrma Academic Press, New York, 1982.
- 34.- B. V. Derjaguin and L. Landau, Acta Physicochimica. XIV: 633 (1941).
- 35.- Oberbeek and E. Verwey, In Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier Amsterdam.
- 36.- M. B. Urquiola, V. L. Dimonie, E. D. Sudol and M. S. El-Aasser, J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem. 25, 2631 - 2644 (1996).
- 37.- W. Heller and T. L. Pugh J. Chem. Phys. 22, 1778 (1954).
- 38.- R. H. Ottewill and T Walker, Colloid. 227: 108 (1968).
- 39.- D. H. Napper, Trans Faraday Soc. 64: 1701 (1968).
- 40.- R. Evans and D. H. Napper, Kolloid Z. 251: 409 (1973).
- 41.- D. H. Napper, J. Colloid Interface Sci. 58: 390 (1977).
- 42.- R. Evans and D. H. Napper, J. Colloid Interface Sci. 52: 269 (1971).

- 43.- D. H. Napper and A. Netschey, *J. Colloids Interface Sci.* 37: 528 (1971).
- 44.- S. Shen, E. D. Sudol and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 31 1393 - 1402 (1993).
- 45.- F. K. Hansen, *Polymer Latexes: Preparation Characterization and Applications.* ACS Symposium Series 492, Washington D. C. (1992).
- 46.- C. K. Ober and M. L. Hair, *J. Polym. Sci. : Part A. Polym. Chem.* 25, 1395 - 1407 (1987).
- 47.- S Kobayashi and H. Uyama, *Polym. J.* 22, 759 - 761 (1990).
- 48.- A. Tuncel, R. Kahraman and E. Piskin. *J. Appl. Polym. Sci.* 50, 303 - 319 (1990).
- 49.- A. J. Paine, W. Luymes and J. McNulty. *Macromol.* 23, 3104 - 3109 (1990).
- 50.- H. Uyama and S. Kobayashi, *Polym. Int.* 34, 339 - 344 (1994).
- 51.- M. A. Awan, V. L. Dimonie and M. S. El-Aasser, *J. Polym Chem. Aceptd.* (1996).
- 52.- D. Wang, D. L. Dimonie, E. D. Sudol and M.S. El-Aasser, *Graduate Research Progress Reports, Emulsion Polymers Institute, Lehigh University,* 45, 191 - 202 (1996).
- 53.- C. K. Ober and K. P. Lok, *Macromol.* 20, 268 - 273 (1987).
- 54.- A. J. Paine, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 28, 2485 - 2500 (1990).
- 55.- A. Thomson and A. J. Rudin, *J. Polymer Science. Part. A: Polymer Chemistry.* Vol. 33, 345-357. (1995)
- 56.- A. L. Pérez, "Obtención de Partículas de Polímero de Tamaño Coloidal por un Proceso de Polimerización por Dispersión". México, 1999. Tesis (Químico) UNAM, FES - Cuautitlán.

- 57.- Brandrup and Immergut, Polymer Handbook. 3th. Ed. CR Press, Inc. USA, 1992.
- 58.- J. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry. Coronel University Press.
- 59.- I. Piirma, Polymeric Surfactants. Marcel Dekker Inc. New York, 1992.