



## **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

### **POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE ESTIRENO EMPLEANDO LÍQUIDOS EUTÉCTICOS COMO FASE CONTINÚA**

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

ITZEL ALEJANDRA QUINTANAR ARELLANO

TUTOR PRINCIPAL

DR. JORGE HERRERA ORDÓÑEZ

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. JOSUÉ DAVID MOTA MORALES

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES

CINVESTAV UNIDAD QUERÉTARO

QUERÉTARO, MARZO 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis 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.

## Agradecimientos

Al término de esta etapa, quiero expresar un profundo agradecimiento a **quienes** me brindaron ayuda y apoyo incondicional me han alentado a lograr mi meta.

A mi comité tutor, formado por el Dr. Jorge Herrera Ordóñez, Dr. Josué Mota Morales y Dr. Juan Francisco Pérez por su confianza, apoyo y dedicación en el desarrollo de este trabajo de investigación, muchas gracias.

A mis sinodales, gracias por la oportunidad y por el tiempo que me han dedicado para leer este trabajo.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería en Materiales (**PCeIM**) y al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (**CFATA**) por el apoyo brindado para la realizaciones y desarrollo de este trabajo de investigación en las instalaciones del centro.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**), por la beca otorgada durante la realización de la maestría.

Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (**LaNCaM**), en especial a la M.en I.Q. Alicia del Real López se agradece el apoyo técnico brindado para la caracterización morfológica mediante HRSEM de los látices obtenidos en el presente trabajo.

Al Dr. Enrique Jiménez Regalado, del Centro de Investigación en Química Aplicada (**CIQA**), por su apoyo técnico para las mediciones de viscosidad de los disolventes eutécticos profundos.

A la M.en C.Luz Ma.Reyna Avilés Arellano y el Dr. Juan Francisco Pérez Robles, gracias por la facilitación del equipo de dispersión de luz para caracterización de los materiales obtenidos.

Al M.C. Cristian Felipe Ramírez Gutiérrez, del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, por su apoyo técnico en la elaboración de los espectros infrarrojos.

Al Sr. Rene Preza del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada por su apoyo, asesoría y trabajos realizados en el taller mecánico.

A los amigos y compañeros de trabajo por sus asesorías por sus frases de aliento, por hacer que los días de trabajo fueran lo más agradables y amenos posibles, así como por los llantos que hemos pasado juntos y por llevarme no solo una experiencia profesional sino humana, no solo son mis compañeros de trabajo sino verdaderos amigos.

Y a todas aquellas personas que de manera directa o indirecta me han apoyado para lograr esta meta, que han dejado en mí una huella de duda y conocimiento.

GRACIAS

## **Dedicatorias**

Son muchas las personas especiales a las que me gustaría agradecer su amistad, apoyo, ánimo y compañía en diferentes etapas de la vida. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en el corazón. Sin importar en donde estén o si alguna vez llegan a leer estas dedicatorias, quiero darles las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado.

### **A mis padres María Alejandra Arellano Montesillo y Alfonso Jesús Quintanar Mejía,**

Este logro no solo mío, es el resultado de trabajo en equipo. A ustedes también les agradezco por conducirme en la vida con amor, confianza y paciencia, porque han hecho todo en la vida para que yo pueda lograr mis sueños; gracias por enseñarme a ver siempre la vida desde el lado positivo y que los problemas deben enfrentarse con inteligencia, pero sobre todo con humildad. Hoy por fin ven que sus sacrificios, desvelos y tragos amargos tienen una recompensa.

### **A mi hermano Alfonso,**

Que por nada del mundo cambiaría mi infancia y adolescencia a su lado, gracias por ofrecerme una sonrisa y un consejo cuando las cosas no marchaban bien, por ser parte importante en el desarrollo de mi vida, gracias por siempre estar ahí para mí y por nunca dejarme caer. Así como por poner a prueba mi paciencia y mi capacidad de superación, por enseñarme con tu manera tan peculiar la importancia de las palabras y el conocimiento.

### **A mi abuelos Teodora Montecillo López†, Felipe de Jesús Arellano Piña† y Doroteo Quintanar Paz†**

Que a pesar de ya no estar físicamente, seguirán siendo mi ejemplo, los valores y que me enseñaron los preservaré y pondré en práctica para con eso engrandecer su memoria, además de ellos aprendí que no todo el conocimiento se da en las aulas.

**A mi abuela Virginia Mejía Marmolejo,**

Por ser de vital importancia en mi vida, ya que los relatos e historias quedaron marcados en mi mente y corazón.

**A mis grandes amigos Juan Pablo Mendoza Esqueda† y Glenda Ramos García†, Guillermina Granados Ayala**

Gracias por apoyar a mis padres como guías en mi camino, y aunque dos de ustedes ya no están físicamente, sé que estarán orgullosos de este logro que también es de ustedes.

Y a todas las personas que me impulsan, me apoyan y me quieren.

*Lo más bello en la vida es lo insondable, lo que está lleno de misterio, este es el sentimiento básico que se encuentra junto a la cuna del arte verdadero y de la auténtica ciencia, quien no lo experimenta, quien no es capaz de asombrarse y maravillarse, está muerto por decirlo así y con la mirada apagada.*

*Albert Einstein*

# Índice General.

<b>Agradecimientos</b> .....	ii
<b>Dedicatorias</b> .....	iv
<b>Acrónimos</b> .....	x
<b>Índice de figuras</b> .....	xi
<b>Índice de tablas</b> .....	xiv
<b>Resumen</b> .....	1
<b>1- Introducción</b> .....	2
<b>2- Marco teórico</b> .....	5
<b>2.1 Polimerización por radicales</b> .....	5
<b>2.2 Polimerización en emulsión y sus componentes</b> .....	7
<b>2.2.1 Medio dispersante</b> .....	8
<b>2.2.2 Tensoactivo</b> .....	9
<b>2.2.3 Iniciador</b> .....	11
<b>2.2.4 Monómero</b> .....	11
<b>2.3 Teoría clásica de la cinética y mecanismo de polimerización en emulsión convencional</b> .....	12
<b>2.4 Mecanismos de nucleación</b> .....	17
<b>2.5 Determinación de la concentración micelar crítica mediante tensiometría</b> .....	19

2.6	Líquidos iónicos.....	21
2.7	Disolventes eutécticos profundos .....	23
2.7.1	Propiedades fisicoquímicas de DES.....	26
2.7.2	Comportamiento de DES al añadirle agua .....	28
2.7.3	Comportamiento de tensoactivos en DES .....	29
3-	Antecedentes .....	31
3.1	Polimerizaciones usando DES como medio .....	31
4-	Enfoque de la tesis .....	33
4.1	Hipótesis .....	33
4.2	Objetivo General .....	33
4.3	Objetivos particulares .....	33
5-	Metodología experimental .....	35
5.1	Materiales y reactivos.....	35
5.2	Procedimiento para preparar disolvente eutéctico profundo ChCl1:2Urea . .....	35
5.3	Procedimiento para estudio cinético de polimerización en emulsión .....	38
5.3.1	Usando medio acuoso.....	39
5.3.2	Usando disolvente eutéctico profundo ChCl1:2Urea .....	40
5.3.3	Usando mezcla agua/disolvente eutéctico profundo ChCl1:2Urea.....	41
5.4	Equipos de caracterización .....	42
5.4.1	Calorimetría y gravimetría .....	42

5.4.2	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	43
5.4.3	Dispersión de luz dinámica	44
5.4.4	Determinación de número de partículas	44
5.4.5	Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de látices con DES como medio continuo	45
5.4.6	Medición de viscosidad de DES ChCl1:2Urea	45
5.4.7	Determinación de la CMC del tensoactivo en agua y en DES ChCl1:2Urea .....	46
5.5	Estrategia experimental	49
6-	Resultados y discusión	51
6.1	Selección de concentración de iniciador	51
6.2	Medición de viscosidad de DES ChCl1:2Urea	54
6.3	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	56
6.4	Microscopía electrónica de barrido	61
6.5	Distribución de tamaño de partículas (DTP)	64
6.6	Cálculo de número de partículas (N)	67
6.7	Conversión en función del tiempo de polimerización	70
7-	Conclusiones	72
8-	Trabajo futuro	74
Apéndices		75
Apéndice A. Principio de funcionamiento de las técnicas de caracterización empleadas		75

<b>A.1 Dispersión de Luz Dinámica .....</b>	<b>75</b>
<b>Apéndice B. Metodología de reacción de polimerización por radicales libres</b>	<b>77</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>81</b>

## Acrónimos

	<i>Siglas</i>
<b>Persulfato de amonio</b>	APS
<b>Estireno</b>	St
<b>Cloruro de colina</b>	ChCl
<b><i>Deep Eutectic Disolventes</i></b>	DES
<b>Dodecil sulfato de sodio</b>	SDS
<b>Líquidos iónicos</b>	ILs
<b>Concentración micelar crítica</b>	CMC
<b>Dispersión de luz dinámica</b>	DLS
<b>Distribución de tamaño de partícula</b>	DTP
<b>Persulfato de amonio</b>	APS
<b>Microscopia electrónica de barrido</b>	SEM
<b>Rapidez de polimerización</b>	R <sub>p</sub>
<b>Índice de polidispersidad</b>	IPD

## Índice de figuras

FIGURA 2.1 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE MOLÉCULA DE TENSOACTIVO Y DE UNA MICELA ESFÉRICA .....	10
FIGURA 2.2 REPRESENTACIÓN SIMPLIFICADA DE LOS TRES INTERVALOS DE UNA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN: (A) INTERVALO I O ETAPA DE NUCLEACIÓN/CRECIMIENTO EN PRESENCIA TANTO DE GOTAS COMO DE MICELAS, (B) INTERVALO II O DE CRECIMIENTO DE PARTÍCULAS A COSTA DE TRANSFERENCIA DE MONÓMERO DE LAS GOTAS A LAS PARTÍCULAS A TRAVÉS DE LA FASE ACUOSA, EN AUSENCIA DE MICELAS, (C) INTERVALO III, YA NO EXISTEN NI GOTAS NI MICELAS, EL MONÓMERO SE CONSUME EN EL INTERIOR DE LAS PARTÍCULAS HASTA AGOTARSE. ....	13
FIGURA 2.3 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS INTERVALOS DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN EN FUNCIÓN DE LA LOCALIZACIÓN DE MONÓMERO.....	16
FIGURA 2.4 DESCRIPCIÓN CUALITATIVA CLÁSICA DE LOS INTERVALOS I, II Y III EN FUNCIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN DEL MONÓMERO (X), LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN (DX/DT) Y EL NÚMERO DE PARTÍCULAS(N). TAMBIÉN SE INDICA LA PRESENCIA Y AUSENCIA DE GOTITAS DE MONÓMERO. ....	16
FIGURA 2.5 MECANISMO DE FORMACIÓN DE PARTÍCULAS .....	18
FIGURA 2.6 ESQUEMA DE FUERZAS ACTUANTES EN EL SENO DEL LÍQUIDO Y EN LA SUPERFICIE .....	19
FIGURA 2.7 ESQUEMA DE FUERZAS ACTUANTES EN EL SENO DEL LÍQUIDO Y EN LA SUPERFICIE.....	21
FIGURA 2.8 ESTRUCTURA QUÍMICA DE CATIONES Y ANIONES EMPLEADOS EN ILS TÍPICOS .....	22
FIGURA 2.9 DIFERENTES SALES CUATERNARIAS DE AMONIO QUE SE USAN EN COMBINACIÓN CON VARIOS DONADORES DE ENLACES DE HIDRÓGENO EN FORMACIÓN DE DES .....	24
FIGURA 2.10 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN PUNTO EUTÉCTICO PARA UN DIAGRAMA DE FASES BINARIO .....	25
FIGURA 2.11 VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE KAMLET – TAFT, $\pi^*$ , B, A EN FUNCIÓN DEL % AGUA (w / w) EN RELINE A 298.15 K. VALORES EN LOS PARÉNTESIS DENOTAN SUS RESPECTIVOS VALORES MEDIOS DE CAC OBTENIDOS DE LAS MEDICIONES DE FLUORESCENCIA Y CONDUCTIVIDAD.....	29
FIGURA 5.2.1 MOLÉCULA DE CLORURO DE COLINA .....	36
FIGURA 5.2.2 MOLÉCULA DE UREA.....	36
FIGURA 5.2.3 MUESTRA Y ESTRUCTURA DE LEWIS DE RELINE (DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO CHCl/UREA 1:2) .....	37
FIGURA 5.2.4 POSIBLES FUNCIONES DE DENSIDAD ESPACIAL (SDF) DE LAS ESTRUCTURAS TRIDIMENSIONALES DE LOS COMPONENTES DE RELINE. LAS SUPERFICIES AMARILLAS REPRESENTAN CATIONES DE COLINA, LAS SUPERFICIES PÚRPURAS REPRESENTAN MOLÉCULAS DE UREA Y LOS IONES DE CLORURO DE COLOR VERDE. CADA	

GRÁFICO REPRESENTA EL SDF PARA UNA MOLÉCULA PARTICULAR. SE DIBUJAN DOS ISOSUPERFICIES POR SDF PARA PROPORCIONAR UNA REFERENCIA VISUAL PARA AYUDAR A LA INTERPRETACIÓN.....	37
FIGURA 5.3.1 REACTOR DE 7 BOCAS CON CHAQUETA DE VIDRIO, DE 250 ML .....	39
FIGURA 5.4.7.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE DODECIL SULFATO DE SODIO ([SDS]) EN LA TENSIÓN INTERFACIAL ( $\gamma$ ) AGUA-TOLUENO A LA TEMPERATURA (T) INDICADA. EL CRUCE DE LAS LÍNEAS PUNTEADAS INDICA EL VALOR DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC) .....	47
FIGURA 5.4.7.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE DODECIL SULFATO DE SODIO ([SDS]) EN LA TENSIÓN SUPERFICIAL ( $\gamma$ ) DEL DES CHCL/UREA, A LA TEMPERATURA (T) INDICADA. EL CRUCE DE LAS LÍNEAS PUNTEADAS INDICA EL VALOR DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC) .....	48
FIGURA 6.1.1 EVOLUCIÓN DE RP PARA POLIMERIZACIONES EN EMULSIÓN DE ESTIRENO, VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE INICIADOR Y $M_0=49\text{G/L}$ .....	52
FIGURA 6.1.2 EVOLUCIÓN DE CONVERSIÓN DE MONÓMERO PARA POLIMERIZACIONES EN EMULSIÓN DE ESTIRENO, PARA LAS CONDICIONES DE LA FIGURA 6.1.1 .....	53
FIGURA 6.2.1 MEDICIÓN DE VISCOSIDAD DE DES CHCL1:2UREA A 25°C. DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS POR JIMÉNEZ-REGALADO (2018) .....	54
FIGURA 6.2.2 MEDICIÓN DE VISCOSIDAD DE DES CHCL1:2UREA A 50°C .....	55
FIGURA 6.3.1 ESPECTRO INFRARROJO DEL UREA, CLORURO DE COLINA (CHCL) Y DES CHCL1:2UREA. ....	56
FIGURA 6.3.2 COMPARACIÓN ENTRE ESPECTRO INFRARROJO DEL LÁTEX EN DES CHCL1:2UREA Y EL DEL DES CHCL1:2UREA, DONDE SE OBSERVA UNA BANDA PERTENECIENTE AL POLIESTIRENO DISPERSO EN EL DES CHCL1:2UREA.....	58
FIGURA 6.3.3 COMPARATIVA ENTRE ESPECTROS INFRARROJOS DE MUESTRA SECA DE POLIESTIRENO SINTETIZADO POR POLIMERIZACIÓN EN EMULSION USANDO DES CHCL1:2UREA COMO MEDIO CONTINUO Y POLIESTIRENO COMERCIAL. ....	59
FIGURA 6.4.1 MICROGRAFÍA SEM DE PST SINTETIZADO POR POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN CONVENCIONAL .....	61
FIGURA 6.4.2 MICROGRAFÍA SEM DE MUESTRA FINAL DE REACCIÓN EMPLEANDO 100% DES CHCL1:2UREA COMO FASE CONTINUA .....	62
FIGURA 6.4.3 MICROGRAFÍA SEM DE MUESTRA FINAL DE REACCIÓN EMPLEANDO 100% DES CHCL1:2UREA COMO FASE CONTINUA. SE OBSERVAN PARTÍCULAS MICROMÉTRICAS, ASÍ COMO PARTICULAS NANOMÉTRICAS.....	63
FIGURA 6.5.1 EFECTO DE % DES SOBRE DIÁMETRO PROMEDIO FINAL .....	64
FIGURA 6.5.2 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS EN NÚMERO PARA FINALES PARA LAS CORRIDAS EFECTUADAS CON 100% AGUA Y 100% DES COMO FASE CONTINUA, A LAS CONCENTRACIONES INICIALES DE INICIADOR ( $[I]_0$ ), MONÓMERO ( $[M]_0$ ) Y TENSOACTIVO ( $[S]_0$ ) INDICADOS. ....	65
FIGURA 6.5.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS EN FUNCIÓN DEL % VOLUMEN .....	66
FIGURA 6.6.1 EFECTO DE % DES SOBRE NÚMERO FINAL DE PARTÍCULA(N) .....	67

FIGURA 6.6.2 EVOLUCIÓN DEL NÚMERO DE PARTÍCULAS (N) PARA LAS POLIMERIZACIONES EN LAS QUE SE EMPLEÓ 100% AGUA Y 100% DES CHCL1:2UREA COMO FASE CONTINUA. ....	69
FIGURA 6.7.1 EFECTO DE % DES CHCL1:2UREA SOBRE EVOLUCIÓN DE CONVERSIÓN DE MONÓMERO (X) .....	70
FIGURA 6.7.2 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA (HIPOTÉTICA) DE CÓMO CAMBIA LA ESTRUCTURA DE LA FASE CONTINUA FORMADA POR AGUA Y/O DES EN SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN. ADAPTACIÓN DE MODELO PROPUESTO POR DEL MONTE Y COLABORADORES (NARDECCHIA ET AL. 2012) .....	71
FIGURA A.0.1 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA DISPERSIÓN DE LUZ POR UNA PARTÍCULA EN SOLUCIÓN.....	75

## Índice de tablas

TABLA 2.1 COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN .....	7
TABLA 5.1.1 REACTIVOS UTILIZADOS .....	35
TABLA 5.3.1.1 CONCENTRACIONES DE CADA REACTIVO PARA LA SÍNTESIS DE POLIESTIRENO.....	40
TABLA 5.3.1.2 MASAS DE CADA REACTIVO PARA LA SÍNTESIS DE POLIESTIRENO .....	40
TABLA 5.3.2.1 CONCENTRACIÓN DE CADA REACTIVO PARA LA SÍNTESIS DE POLIESTIRENO USANDO DES CHCL1:2UREA.....	40
TABLA 5.3.2.2 MASAS DE CADA REACTIVO PARA LA SÍNTESIS DE POLIESTIRENO USANDO DES CHCL1:2UREA .....	41
TABLA 5.3.3.1 DENSIDAD DE RELINA (DES CHCL1:2UREA) Y AGUA A T=60°C, DONDE X1RELINE ES EL % EN PESO DE RELINA .....	41
TABLA 6.1.1 DIÁMETRO ( $\langle D \rangle$ N), Y NÚMERO DE PARTÍCULAS (N) E ÍNDICE DE POLIDISPERSIDAD (IPD) FINALES, EN FUNCIÓN A LA CONCENTRACIÓN INICIAL ( $[I]_0$ ) DE INICIADOR. ....	53
TABLA 6.3.1 VIBRACIONES CORRESPONDIENTES A UREA, CLORURO DE COLINA (CHCL) Y DES CHCL/UREA1:2 .....	57

## Resumen

En el presente trabajo se sintetizó nanopartículas de poliestireno mediante el proceso de polimerización en emulsión usando agua y un disolvente eutéctico profundo (DES) y mezclas de ellos como medio continuo para la síntesis, estos dos últimos como alternativas de medio.

La caracterización del tamaño de partículas se realizó por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Dispersión de Luz Dinámica (DLS) y Espectroscopia de Infrarrojo (IR) se usó para monitorear la no reacción química del solvente con los demás componentes de la emulsión.

Las morfologías de las nanopartículas se estudiaron mediante SEM, donde se observó que para el caso de polimerizaciones en emulsión convencional (agua como fase continua), el tamaño de partículas promedio es de 50nm mientras que para polimerizaciones empleando DES puro es 85nm, además, en este caso las partículas formaron aglomerados, los cuales están relacionados con la iniciación térmica de la polimerización en las gotas de monómero provocada por un tiempo prolongado de reacción.

Las diferentes mezclas agua/DES en polimerizaciones en emulsión estudiadas promovieron la formación de partículas esféricas de una concentración de partículas en el medio ( $N$ ) del mismo orden de magnitud que las polimerizaciones usando agua, excepto para DES puro, en la que el número de partículas es un orden de magnitud menor. La conversión límite cuando se usó DES puro es tan alta como en el caso de agua, a pesar de que el número de partículas es un orden de magnitud menor.

# 1- Introducción

Las polimerizaciones en emulsión convencionales emplean agua como medio dispersante y otros componentes (tensoactivos, iniciadores) que son solubles en agua y uno o más monómeros que son insoluble en este medio polar. Esta técnica de polimerización emplea el mecanismo vía radicales libres.

La polimerización en emulsión empezó a tener auge durante la segunda guerra mundial, esto debido a las necesidades de encontrar alternativas para la obtención de hule sintético. Actualmente, por cuestiones ambientales, se está siguiendo la tendencia de fabricar productos, los cuales no generen contaminación en el agua. La polimerización en emulsión es aplicada en la industria del hule sintético, pinturas, adhesivos, aditivos para cemento. Los látices tienen aplicaciones en el área médica, tales como: inmuno-ensayos, marcadores celulares, sistemas de liberación de fármacos, entre otros.

En los últimos años, se ha presentado el interés por realizar polimerizaciones en emulsión no acuosas, con la intención de ampliar las temperaturas de operación del proceso convencional que está limitada por el punto de fusión y ebullición del agua, así como también explorar la posibilidad de obtener nanopartículas con morfologías diferentes o establecer nuevas alternativas para la obtención de partículas de polímeros.

Algunos de los líquidos que diversos autores (Alonso et al. 2016) han estudiado son ácido fórmico, amoniaco, etilenglicol entre otros, los cuales son una buena opción de sustitución del agua en las polimerizaciones en emulsión para estos fines. Por ejemplo el uso de amoniaco, que posee bajo punto de ebullición, es ventajoso para polimerizaciones a bajas temperaturas; otras propiedades del amoniaco como su volatilidad permitiría el aislamiento del polímero y la

recuperación del medio; y su baja viscosidad permitiría la agitación durante el proceso.

Los solventes eutécticos profundos son mezclas homogéneas de dos o más componentes sólidos de elevado punto de fusión que se pueden asociar entre sí, mediante enlaces de hidrógeno y cuyo punto de fusión es menor a cada uno de los compuestos que lo forman en estado puro; en estos al menos uno de los componentes actúa como donador de enlace de hidrogeno y otro como el aceptor del enlace.

En el presente proyecto de investigación se hará uso de un disolvente eutéctico profundo (Deep Eutectic Solvent) como medio dispersante, el cual está sintetizado a base de urea y cloruro de colina (sal cuaternaria de amoniaco). Este tipo de disolventes son más polares y de mayor punto de ebullición que el agua. La utilización de DES como medio dispersante en polimerizaciones en emulsión no está reportado en la literatura por lo que ofrece un campo muy fértil para realizar investigación, realizando en primera instancia estudios de su mecanismo y cinética de polimerización, así como del efecto de condiciones de reacción en la morfología de las nanopartículas obtenidas.

El presente documento estará estructurado de la siguiente manera. En el capítulo 2 se presentaran algunas generalidades de la polimerización en emulsión, como la teoría clásica de polimerización en emulsión, mecanismos de nucleación, así como generalidades de los ILS y DES.

En el capítulo 3 se presentan los antecedentes de polimerizaciones vía radicales libres usando DES como medio. En el capítulo 4 se presentan tanto la hipótesis como el objetivo general y los particulares del trabajo.

En el capítulo 5 se presentan la metodología para llevar a cabo las reacciones y la estrategia experimental usada.

En el capítulo 6 se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la concentración de iniciador tanto en aspectos cinéticos como en DTP.

## 2- Marco teórico

### 2.1 Polimerización por radicales

Al ser la polimerización en emulsión (convencional) un tipo de polimerización por radicales libres, es pertinente revisar aspectos básicos de la química y cinética de ésta.

Las reacciones químicas, incluyendo las reacciones de polimerización, constan de una etapa difusiva y una química. La primera se refiere al recorrido que deben hacer las especies hasta encontrarse y la segunda es la formación del producto debido a la colisión exitosa de los extremos reactivos (tratándose de cadenas poliméricas). A continuación, nos enfocaremos en la etapa química.

#### *Polimerización*

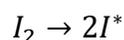
Un átomo o grupo de estos que poseen un electrón desapareado se denominan radical libre, estos pueden generarse a partir de la ruptura homolítica de un enlace, en donde cada fragmento conserva un electrón del par.

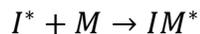
$A:B \rightarrow A\cdot + B\cdot$  Ruptura homolítica: Un electrón a cada fragmento

La formación de polímeros por radicales libres comprende de las siguientes etapas: iniciación, propagación y terminación o transferencia de cadena.

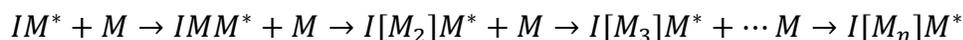
En la primera etapa (**Iniciación**), se involucran dos reacción químicas: la primera es cuando el iniciador ( $I_2$ ) produce radicales libres ( $I^*$ ), usualmente debido a la ruptura homolítica de las moléculas del iniciador.

La segunda reacción de iniciación involucra, la reacción de los radicales primarios con la primera molécula de monómeros formando una especie química en la que el electrón desapareado se encuentra en la unidad monomérica.





En la segunda etapa, el crecimiento de la especie radicalica  $IM^*$  continua creciendo debido a la adición sucesiva de un gran número de cientos e inclusive miles de moléculas de monómero. La adición de cada molécula, genera un nuevo radical que tiene la misma identidad que el previo, con excepción, de ser más grande por una unidad monomérica.



La **terminación** involucra la reacción de dos cadenas poliméricas para producir una o dos cadenas inactivas, esta puede ser terminación por combinación (acoplamiento) o por desproporción. (Herrera-Ordóñez, 2000; Hoff, n.d.)

Para el caso de **terminación por combinación**, los dos electrones desapareados se unen para formar un par y se establece un nuevo enlace químico que une a las cadenas.



Para la **terminación por desproporción**, el electrón desapareado de una de las cadenas se une a un electrón del enlace C-H del átomo que se encuentra junto al radical de la otra cadena. El carbono terminal de la primera cadena cumple el octeto, mientras que la segunda cadena forma un doble enlace terminal



## 2.2 Polimerización en emulsión y sus componentes

Un sistema de polimerización en emulsión tiene cuatro componentes fundamentales: medio dispersante, monómero, emulsificante o tensoactivo e iniciador soluble en el medio acuoso (Odián 2004). La característica principal de esta técnica de polimerización es que la generación de radicales se da en la fase acuosa y la reacción se lleva a cabo predominantemente en las partículas de polímero hinchadas con monómero y no en las gotas de monómero. Los polímeros obtenidos mediante esta técnica se conocen como látex, dispersiones poliméricas o coloides poliméricos. (Arnold et al. 2015; Sanchez-Fernandez et al. 2016)

Mediante esta técnica de polimerización, se obtienen pesos moleculares altos a velocidades de polimerización elevadas, esto debido a la segregación de radicales dentro de las partículas en crecimiento. Sin embargo, posee desventajas, tales como la impureza del polímero debido a las altas cantidades de tensoactivo, así mismo si se requiere del uso del polímero en polvo, es necesario secarlo y aislarlo.

Dentro de la polimerización en emulsión, existen tres variantes: Polimerización en emulsión convencional o macroemulsión, miniemulsión y microemulsión. En la tabla 2.1 se muestran las principales características de estas técnicas.

**Tabla 2.1 Comparación de los diferentes tipos de sistemas de polimerización en emulsión**  
(G.Gilbert 1995; Anderson et al. 2003)

Tipo de emulsión	Emulsión convencional	Miniemulsión	Microemulsión
Tamaño de gotas	1-10 $\mu$ m	30-100nm	10nm
Mecanismo de nucleación	Micelar homogénea	Gotas	Micelar homogénea

<b>Tamaño de partículas</b>	50-300nm	30-100nm	10-30nm
<b>Número de partículas (N/cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O)</b>	10 <sup>16</sup> -10 <sup>19</sup>	10 <sup>16</sup> -10 <sup>19</sup>	10 <sup>18</sup> -10 <sup>21</sup>
<b>Duración de estabilidad</b>	Segundos a horas	Horas a meses	Indefinidamente
<b>Estabilización difusional</b>	Cinética	Cinética	Termodinámica
<b>Método de homogenización</b>	Mecánica (10 <sup>2</sup> rpm)	Mecánica (10 <sup>3</sup> rpm) o ultrasonido	Ninguna

En este estudio, nos enfocaremos a la polimerización en emulsión convencional, en la cual hay dos fases: fase dispersa donde se encuentra el o los monómeros y otros componentes solubles en el monómero, y la fase continua donde se encuentran todos los componentes solubles en agua o en el líquido eutéctico.

El sistema debe estar sometido a agitación constante, así como a un calentamiento; este último da lugar a la producción de radicales libres, por la descomposición térmica del iniciador. Una vez que se generan estas especies, la polimerización por radicales tiene lugar (siempre y cuando no esté presente un inhibidor, por ejemplo oxígeno).

A continuación se describen los componentes individuales así como sus funciones en la polimerización:

### 2.2.1 Medio dispersante

El medio dispersante es un líquido, usualmente agua, la cual tiene una alta capacidad calorífica y baja viscosidad que junto con un bien mezclado, lo que facilita la remoción de calor liberado por la polimerización.

La relación agua/monómero(s) está en intervalo 70/30 a 60/40 (en peso) (Farías 2009).

### 2.2.2 Tensoactivo

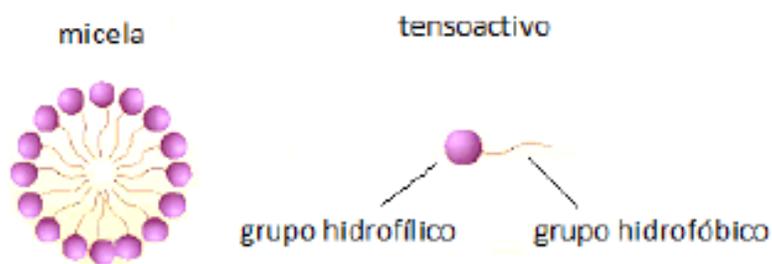
La acción del tensoactivo se debe a que sus moléculas son anfífilas, es decir, contiene una parte afín al agua (parte hidrófila) y otra parte es afín a compuestos orgánicos (parte lipófila o hidrófoba). El tensoactivo es el que controla el tamaño de la partícula del látex y provee la estabilidad coloidal al sistema. Los tensoactivos iónicos son aquellos donde la parte hidrófila puede ser un anión o catión, está localizada generalmente en un extremo de la molécula. La parte lipófila esta compuestas por cadenas alifáticas ya sean cadenas lineales o ramificadas en las cuales pueden estar presentes grupos aromáticos; mientras que los tensoactivos no iónicos poliméricos son aquellas macromoléculas, a lo largo de las cuales, existen grupos hidrófilos iónicos.(Farías 2009; Zaragoza Martínez 2012).

Cuando la concentración de tensoactivo excede la concentración micelar crítica (CMC), el exceso de moléculas se agrupa para formar pequeños grupos coloidales denominados *micelas* como se presenta en la figura 2.1 ; donde las cadenas hidrófobas hidrocarbonadas se orientan hacia el interior de la micela, mientras que los grupos hidrofílicos quedan en contacto con el medio acuoso. La CMC puede verse afectada por la estructura del tensoactivo, propiedades del disolvente y temperatura.(M.J.Rosen 1978)

Las micelas tienen dos funciones en la polimerización en emulsión: Actuar como sitios de nucleación y proveer de tensoactivo a las partículas en crecimiento para su estabilización coloidal mediante su adsorción en la superficie de las mismas. (G.Gilbert 1995; Odian 2004; Villafaña 2014)

El número promedio de moléculas de tensoactivo que forman una micela se denomina número de agregación ( $n_{ag}$ ). Este depende del tipo de tensoactivo, la

presencia de sales disueltas en el medio, compuestos orgánicos y de la temperatura. Otra condición necesaria para la formación de micelas es que la temperatura de trabajo sea mayor que la temperatura de "Kraft", que corresponde a aquella en la cual la solubilidad en agua y la CMC del tensoactivo en cuestión son iguales. Las micelas típicamente presentan forma esférica, sin embargo si se continua añadiendo tensoactivo al sistema éstas pueden llegar a ser de forma cilíndrica. (M.J.Rosen 1978)



**Figura 2.1 Representación esquemática de molécula de tensoactivo y de una micela esférica**(Villafaña 2014)

En una misma formulación, es común el uso de una mezcla de tensoactivos aniónicos y no iónicos; los tensoactivos aniónicos ayudan en el control de la etapa de nucleación de las partículas, mientras que los tensoactivos no iónicos dan estabilidad mecánica, así como estabilidad al congelamiento y descongelamiento.

### 2.2.3 Iniciador

La función principal del iniciador es generar radicales que den lugar a la polimerización. Los iniciadores más comunes en polimerización en emulsión son los persulfatos de potasio (KPS) o amonio (APS), los cuales son iónicos y sales solubles en agua.

La polimerización en fase acuosa produce oligómeros que son anfífilos debido al grupo iónico proveniente del iniciador, este grupo se encuentra en un extremo de la cadena polimérica, lo cual se conoce como producción *in situ* de tensoactivo. Estos oligómeros proporcionan una carga superficial aniónica que ayuda a promover la estabilidad coloidal mediante repulsiones electrostáticas en las partículas (G.Gilbert 1995; Anderson et al. 2003).

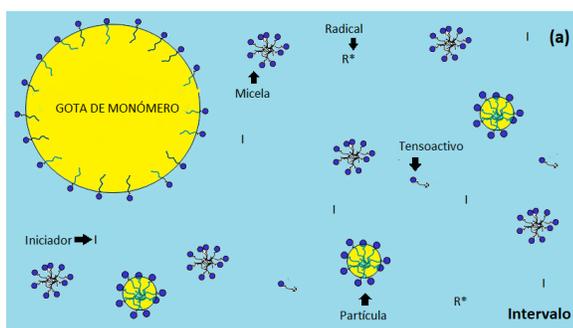
### 2.2.4 Monómero

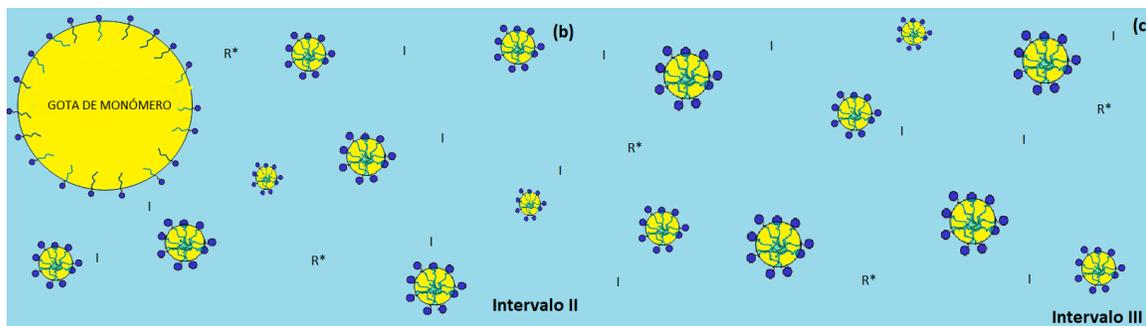
El monómero debe elegirse en función de los requerimientos del producto deseado, tales como Tg, resistencia a la intemperie, etc. Debe considerarse que el monómero no puede ser totalmente miscible en la fase acuosa (de otra manera sería polimerización en solución) así como tampoco puede ser totalmente insoluble ya que si bien se requieren dos fases, el transporte de masa se da a través de la fase continua por lo que se requiere que el monómero se disuelva ligeramente en ésta. Los monómeros más usados en procesos de polimerización en emulsión industrial son: estireno, metacrilatos, acrilatos, acetato de vinilo, acrilonitrilos, butadieno y cloruro de vinilo.

### 2.3 Teoría clásica de la cinética y mecanismo de polimerización en emulsión convencional.

Los aspectos cualitativos fueron establecidos por Harkins (Harkins 1946) , en el cual se establece que al añadir un monómero, de baja solubilidad en agua, a un sistema micelar, se reparte entre las fases de la manera siguiente: la mayor parte del monómero forma gotas de tamaño micrométrico que se encuentran dispersas en la fase acuosa; otra parte del monómero queda solubilizada en el interior de las micelas formadas por moléculas del tensoactivo, las cuales aumentan de tamaño por esta razón; mientras que una cantidad mucho menor queda disuelta en la fase acuosa.

La formación del sistema coloidal se ve favorecida con aplicación de agitación para mantener el equilibrio ruptura-coalescencia que da lugar a gotas de tamaño micrométrico; en ausencia de una adecuada agitación eventualmente se presenta separación de fases. Cuando al sistema se le adiciona un iniciador soluble en el medio acuoso, su descomposición genera radicales libres, los cuales son absorbidos por las micelas hinchadas de monómero, por lo cual éstas se convierten en sitios de polimerización, tal como se observa en la figura 2.2a.





**Figura 2.2** Representación simplificada de los tres intervalos de una polimerización en emulsión: (a) Intervalo I o etapa de nucleación/crecimiento en presencia tanto de gotas como de micelas, (b) Intervalo II o de crecimiento de partículas a costa de transferencia de monómero de las gotas a las partículas a través de la fase acuosa, en ausencia de micelas, (c) Intervalo III, ya no existen ni gotas ni micelas, el monómero se consume en el interior de las partículas hasta agotarse.

A continuación se explica el mecanismo de polimerización de una emulsión convencional, en el cual se diferencian tres intervalos:

### **Intervalo I: Hinchamiento de micelas con monómero**

Se generan radicales por la descomposición térmica del iniciador y pueden crecer en tamaño debido a reacción de propagación con las moléculas de monómero que se hayan disueltas en la fase acuosa, formando oligo-radicales.

La concentración de micelas disminuye debido a que parte de ellas se convierten en partículas de polímero (entre 0.1 y 1%) y otras (el mayor porcentaje) desaparecen porque las micelas se disgregan para adsorberse en la creciente área interfacial de las partículas (existe un equilibrio termodinámico entre el tensoactivo libre en el agua, el que se encuentra formando micelas y el adsorbido). El área interfacial total de las micelas es varios órdenes de magnitud mayor que el área interfacial de las gotas, por lo que la probabilidad de colisión de radicales con gotas es despreciable. Esto explica por qué no hay formación de polímero en las gotas; éstas actúan únicamente como reserva de monómero. La probabilidad mayor es que los radicales libres producidos en la fase

continua, colisionen con micelas y una vez en su interior se propaguen. Esto es la nucleación micelar (fig. 2.3a) a la nos referiremos más adelante.

La desaparición de micelas del sistema marca la finalización de este intervalo, el cual es caracterizado por el incremento drástico del número de partículas así como de la rapidez de polimerización ( $R_p$ ) que está determinada por:

$$R_p = \frac{K_p C_{Mp} \bar{n} N}{N_A} \quad \text{Ecuación 2-1}$$

Donde  $K_p$ ,  $C_{Mp}$ , y  $\bar{n}$  son el coeficiente de propagación, concentración de monómero y número promedio de radicales en una partícula,  $N$  es concentración de partículas que, en la literatura de polimerización en emulsión, se le conoce como “número de partículas”,  $N_A$  es la constante de Avogadro.

En este intervalo se observa una aceleración de la polimerización debido al incremento en el número de partículas. Típicamente, esta etapa termina con una conversión de entre 2 y 10% de conversión.

### **Intervalo II: Crecimiento de partículas**

El intervalo II, de acuerdo a lo reportado por Harada y colaboradores (Harada et al. 1972) , inicia con una conversión aproximada del 15% y termina al 43%, para la polimerización en emulsión de estireno. Las partículas incrementan su tamaño a costa de transferencia de masa de monómero de las gotas a las partículas a través de la fase acuosa (Fig. 2.3b), por lo que eventualmente las primeras desaparecen marcando el final del intervalo II. Esta transferencia de masa permite reponer en las partículas el monómero consumido en la

polimerización de tal manera que su concentración local ( $C_{Mp}$ ) corresponde a la de saturación.

Es común que se considere que la  $R_p$  es constante durante este intervalo como se observa en la descripción clásica de los intervalos mostrada en la figura 2.4.

Se ha reportado que la  $R_p$  no necesariamente es constante durante el intervalo II ya que el aumento de  $\bar{n}$  que se encuentra asociado con el incremento del tamaño de partícula puede dar lugar al aumento de la  $R_p$ . (Herrera-ordoñez, et al., 2004)

### **Intervalo III: Consumo de monómero residual**

En el intervalo III, comienza al momento en el cual todas las gotas de monómero han desaparecido, tal como se muestra en la figura 2.2c. Ya no hay gotas que repongan el monómero consumido por polimerización en las partículas. Por esta razón, la  $R_p$  disminuye durante el intervalo III, como se observa en la figura 2.4. Existe la posibilidad de que durante este intervalo, la  $R_p$  aumente rápidamente al acercarse a conversiones elevadas (>80, %). Esto se atribuye a una terminación bimolecular muy reducida entre dos radicales poliméricos dentro de una partícula, a este efecto se le conoce como efecto gel (Chern et al. 2006; Stuart C. Thickett a 2007; Oropeza, n.d.; Nomura,2005)

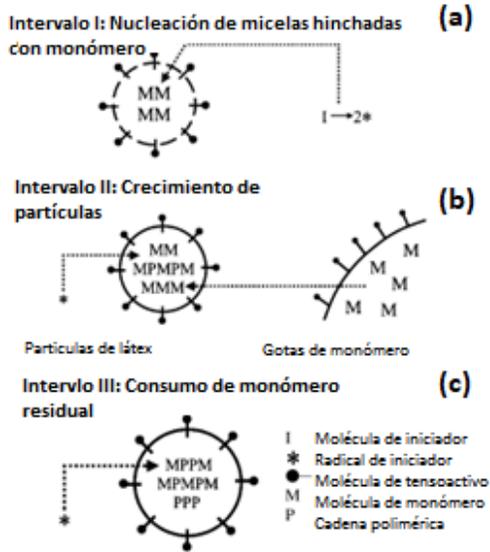


Figura 2.3 Representación esquemática de los intervalos de la polimerización en emulsión en función de la localización de monómero

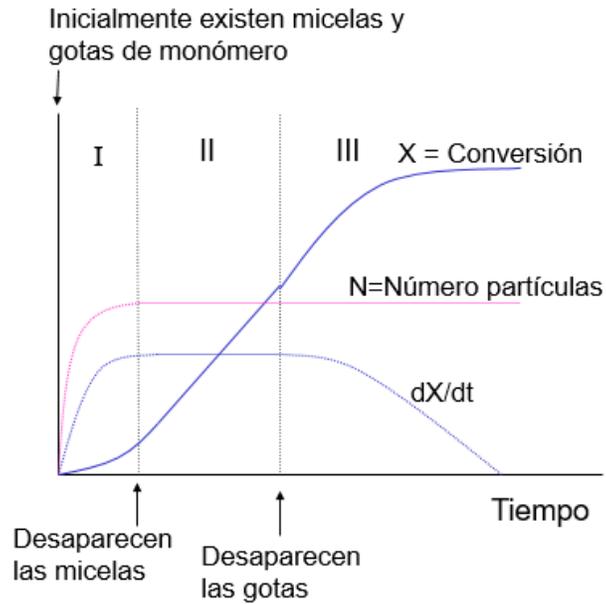


Figura 2.4 Descripción cualitativa clásica de los intervalos I, II y III en función de la evolución de la conversión del monómero (X), la velocidad de polimerización ( $dX/dt$ ) y el número de partículas (N). También se indica la presencia y ausencia de gotitas de monómero. (Herrera-Ordóñez, et al., 2004)

## 2.4 Mecanismos de nucleación

La formación de partículas cuando la concentración de tensoactivo es mayor a la CMC ocurre predominantemente por **nucleación micelar**, que consiste en la difusión de radicales generados de la descomposición del iniciador hacia el interior de micelas hinchadas con monómero, dando lugar a la formación de partículas de polímero hinchadas con monómero (Figura 2.5a).

Existe otro mecanismo alternativo para la formación de partículas, la **nucleación homogénea** en la cual los radicales derivados del iniciador se propagan en la fase acuosa formando radicales oligoméricos que, al llegar al grado de polimerización crítico ( $j_{cr}$ ) se vuelven insolubles y precipitan (Figura 2.5b). Las especies formadas se estabilizan mediante la adsorción superficial del tensoactivo que proviene de la fase acuosa.

La **nucleación homogénea-coagulativa** (Figura 2.5c), consiste en la coagulación de partículas precursoras o primarias, las cuales se formaron por nucleación homogénea. La coagulación homogénea-coagulativa tiene gran importancia por debajo de la CMC, donde no existe la cantidad de tensoactivo suficiente para estabilizar un número grande de partículas, por lo cual, al alcanzar las partículas un tamaño lo suficientemente grande para ser estabilizadas por el tensoactivo disponible, ya no hay una fuerza impulsora para una coagulación adicional y a partir de este punto el crecimiento ocurre por propagación. El mecanismo de **nucleación coagulativa** es aquella donde las partículas primarias, formadas ya sea por nucleación micelar u homogénea, coagulan debido a su poca estabilidad coloidal (Figura 2.5d) (Villafaña 2014)

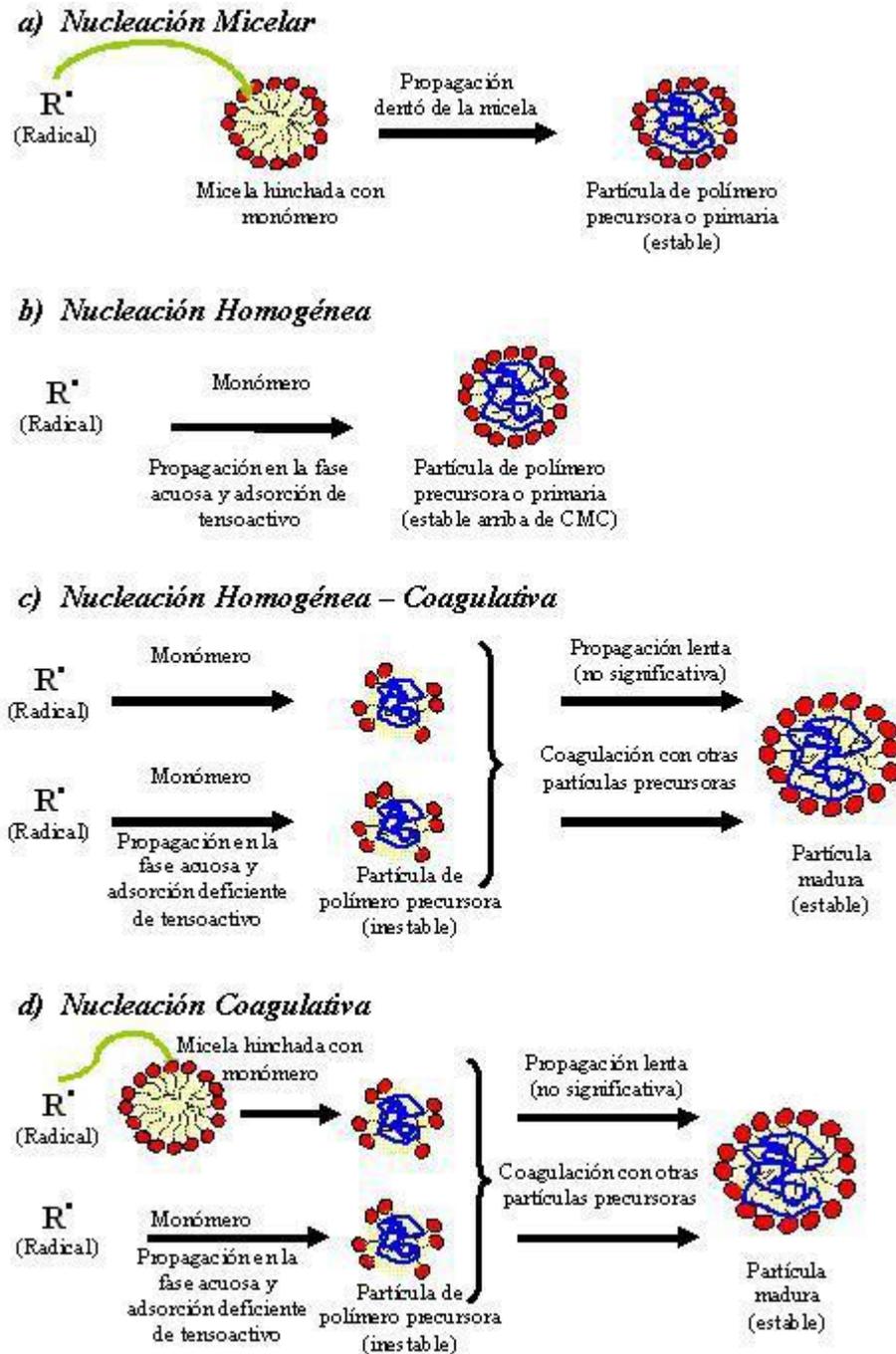


Figura 2.5 Mecanismo de formación de partículas (Farías 2009)

## 2.5 Determinación de la concentración micelar crítica mediante tensiometría

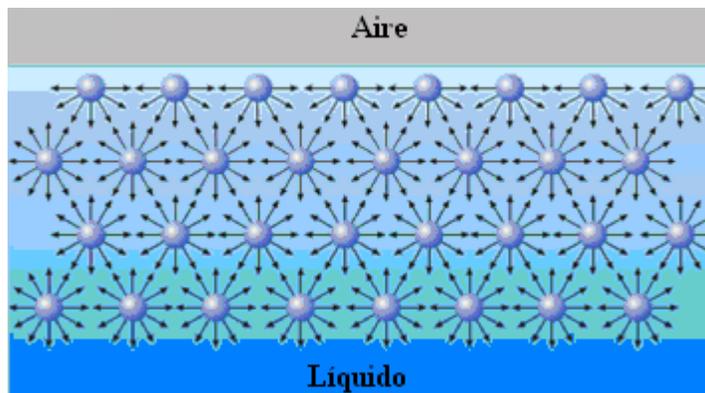


Figura 2.6 Esquema de fuerzas actuantes en el seno del líquido y en la superficie (Farías 2009)

La tensión superficial es la medida de fuerzas cohesivas presentes en una interfase. Para el caso de un líquido, las moléculas que se encuentran en el seno de éste, están sometidas a la acción de fuerzas débiles de Van der Waals en todas las direcciones, resultando en una fuerza nula; sin embargo las moléculas situadas en la interfase, están sometidas a fuerzas de cohesión no balanceadas, lo cual resulta en una fuerza perpendicular a la superficie que se encuentra dirigida hacia el interior del líquido, como se presenta en la figura 2.6.

Al tener mayor energía libre, las moléculas de la superficie tienden a irse al seno del líquido, por tal razón, se presenta una contracción o una reducción de la superficie del líquido lo cual forma una membrana que tiende a ocupar la menor área posible. Si la interfase se encuentra entre un líquido y un gas se conoce como tensión superficial ( $\gamma_s$ ) pero si esta es entre dos líquidos se nombra como tensión interfacial ( $\gamma_i$ ); tanto  $\gamma_s$  y  $\gamma_i$  pueden afectarse por la temperatura y por la presencia de impurezas.

Para medir la tensión superficial (tensiometría), se cuelga una probeta de una balanza y esta probeta se sumerge y pone en contacto con la interfase del analito. La fuerza que ejerce la balanza conforme la probeta está en interacción con la superficie del líquido se usa para el cálculo de tensión superficial. En caso que se requiera la medición de tensión interfacial, se realiza la determinación de forma semejante, asegurando que la probeta esté sumergida en la fase ligera antes de comenzar con la medición. Las fuerzas presentes dependen de factores tales como: forma y tamaño de la probeta, ángulo de contacto de interacción entre sólido/líquido.

Para la presente investigación se utilizó el método del anillo de DuNouy para determinar la CMC del tensoactivo.

### **a) Anillo de DuNouy**

Este método usa la interacción de un anillo de platino con la superficie de interés. El anillo se sumerge por debajo de la interfase y se eleva posteriormente a su posición inicial. Conforme se eleva el anillo se observa la generación de un menisco proveniente del líquido, el cual se rompe y regresa a su posición original.

Antes de que ocurra la ruptura del menisco, el volumen del líquido contenido en el anillo y por consiguiente de la fuerza aplicada por el líquido, alcanzan un máximo y disminuyen hasta la ruptura del menisco (Figura 2.7).

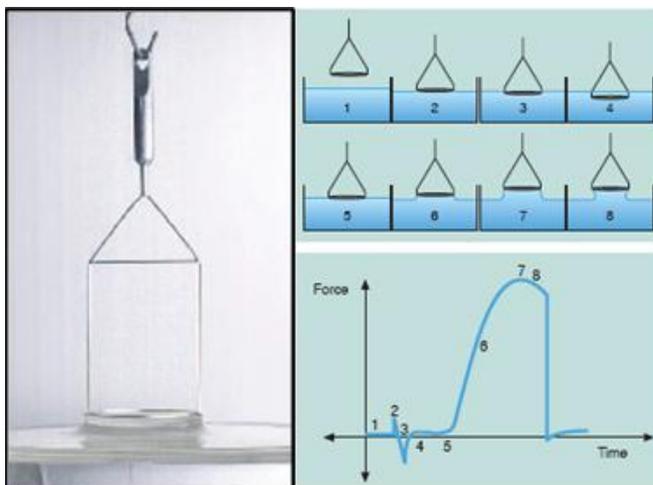


Figura 2.7 Esquema de fuerzas actuantes en el seno del líquido y en la superficie

## 2.6 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (ILs, por sus siglas en inglés, Ionic Liquids) son mezclas de bajo punto de fusión ( $<100^{\circ}\text{C}$ ), consisten en cationes y aniones orgánicos o inorgánicos, como se observa en la figura 2.8, que poseen características como presión de vapor despreciable, excelente estabilidad térmica y química, no inflamabilidad y puede reutilizarse (Smith, et al., 2014; Wadekar 2016).

Gorke (Gorke et al., 2010) clasifica los ILs en tres generaciones, la primera (Fig.2.8a), constituida por ILs basados en sales tales como cloroaluminatos  $[[\text{AlCl}_4]^-]$ , los cuales son líquidos a temperatura ambiente, sin embargo estos eran sensibles al aire y agua. La segunda generación (Fig.2.8b) surgió con el remplazo del anión por iones menos sensibles a la humedad como tetrafluoroboratos o hexafluorofosfatos. Estos líquidos iónicos son moderadamente polares (similares al etanol), estables al agua y aire, y son los ILs más estudiados.

La tercera generación, conocida también como líquidos iónicos avanzados (Fig.2.8c), conserva la polaridad moderada, la estabilidad y distribución de carga negativa de la segunda generación pero estos son biodegradables, de

fácil disponibilidad, sus cationes y aniones son de baja toxicidad y son a menudo miscibles en agua. Dentro de los líquidos iónicos avanzados, Gorke ha incluido a los DES (Fig.2.8d), sin embargo éstos contienen un componente no cargado por lo cual no pueden considerarse como líquidos iónicos.

Las propiedades de los ILs pueden ajustarse fácilmente para usos y aplicaciones específicas, lo cual depende de la viscosidad, tamaño de ion, la agregación y dislocación de carga iónica. Se consideran sustitutos de disolventes orgánicos volátiles, debido a que dentro de sus propiedades se encuentra una alta estabilidad térmica y baja volatilidad.

Los ILs han dejado de considerarse como alternativas sustentables a los disolventes orgánicos volátiles, debido a su elevado costo, dificultad de síntesis, así como por la toxicidad de algunos de sus componentes y su toxicidad incierta a largo plazo.

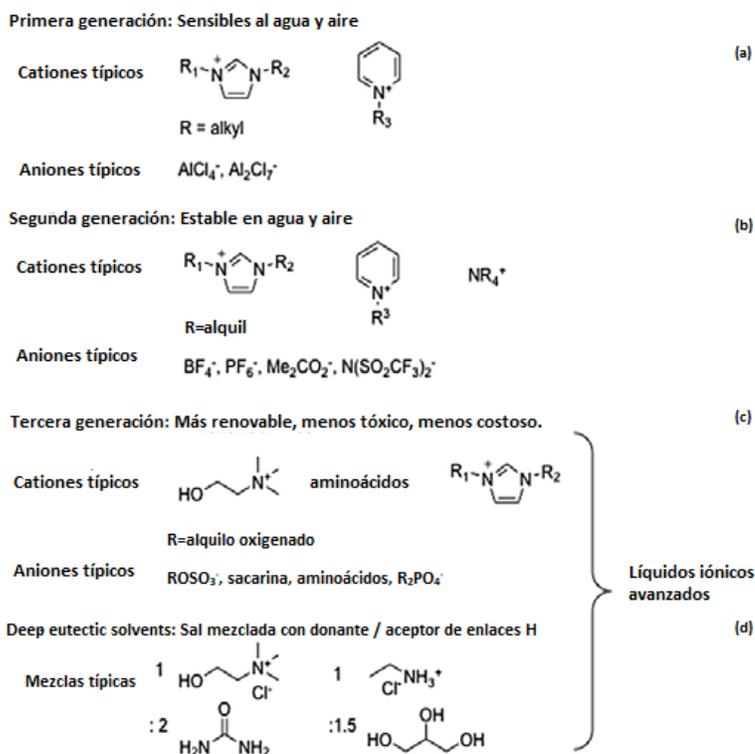


Figura 2.8 Estructura química de cationes y aniones empleados en ILs típicos (Gorke et al.,2010)

## 2.7 Disolventes eutécticos profundos

Los disolventes eutécticos profundos (DESs, por sus siglas en inglés) se describieron por primera vez en 2003, cuando Abbott y colaboradores acuñaron el término para referirse a mezclas binarias de sales de amonio (que actúan como aceptores de enlace de hidrógeno, HBA) y donadores de enlaces de hidrógeno no iónicos (HDB) con una composición correspondiente a un punto eutéctico, tal como se muestra en la figura 2.10 (Abbott et al. 2003; Mota-Morales, et al., 2017).

Los DESs se consideran una subclase de líquidos iónicos, debido a que contienen iones provenientes de la sal cuaternaria de amonio; sin embargo, varias técnicas fisicoquímicas han sido usadas a fin de demostrar su analogía con las propiedades ya conocidas de los ILs tales como presión de vapor despreciable, alta estabilidad química y térmica, alta viscosidad, etc. Estos DESs son del tipo III, de acuerdo con la clasificación propuesta por Abbott y colaboradores (Abbott et al. 2004).

La disminución en el punto de fusión se debe a la fuerza de los enlaces de hidrógeno que se forman entre las especies involucradas, donde una de ellas actúa como donador de enlaces de hidrógeno y la otra como aceptor de enlace de hidrógeno (Smith et al., 2014; Hammond et al., 2017).

Para simplificar y comprender de mejor manera el comportamiento de los DESs, Abbott y su grupo los definieron usando la fórmula general  $R_1R_2R_3R_4N^+X^-Y^{-12}$ , quedando clasificados de la siguiente manera:

- Tipo I
- Tipo II
- Tipo III: Sal cuaternaria y donador de enlace de hidrógeno, donde  $Y=R_5Z$  con  $Z=-CONH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$ .

Estos dependen de la formación de puentes de hidrógeno entre el anión de haluro de la sal y el donador de hidrógeno, donde estos últimos son multifuncionales, el punto eutéctico tiende a estar en relación molar 1:1 entre la sal y el donador de hidrógeno.

- Tipo IV (Zhang et al. 2012; Smith et al., 2014)

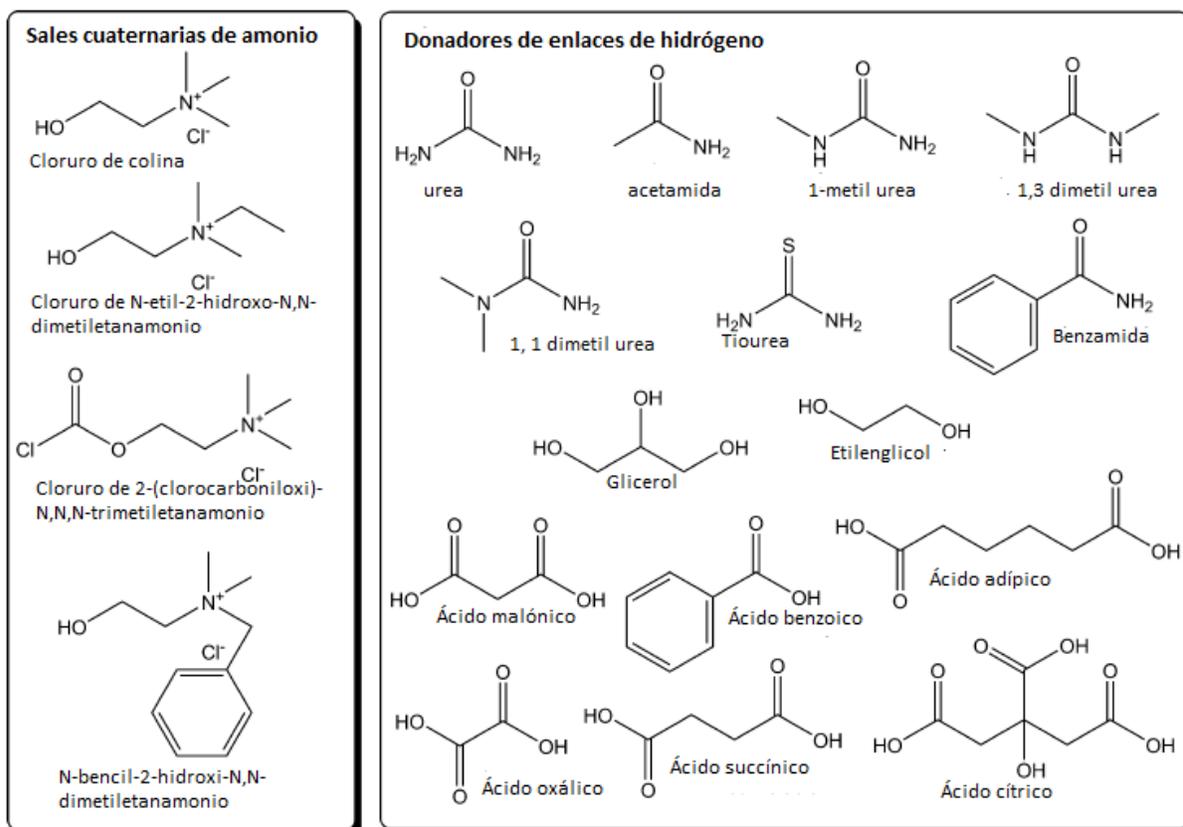
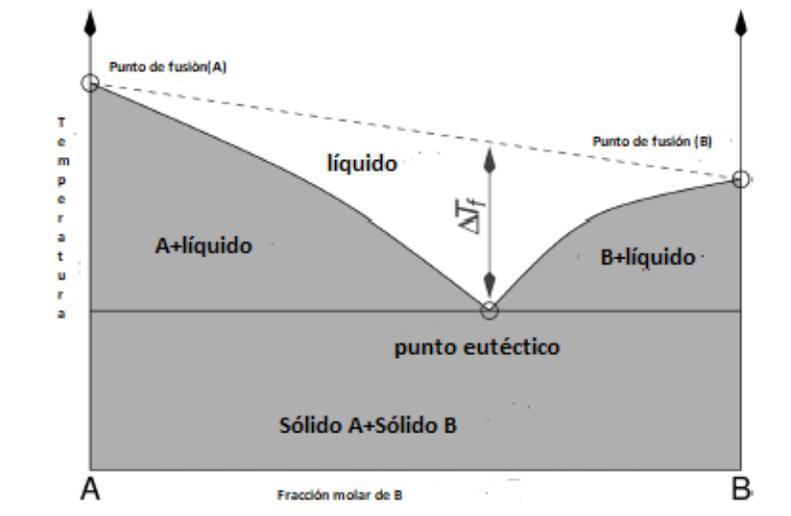


Figura 2.9 Diferentes sales cuaternarias de amonio que se usan en combinación con varios donadores de enlaces de hidrógeno en formación de DES (Smith, et al., 2014)



**Figura 2.10** Representación esquemática de un punto eutéctico para un diagrama de fases binario (Smith et al., 2014)

El DES más estudiado está formado por la mezcla de cloruro de colina (cloruro de 2-hidroxietilmetilamonio) y urea. La mezcla de estos compuestos en proporción molar 1:2, respectivamente, tiene un punto de fusión de 12°C mientras que por separado, el cloruro de colina tiene un punto de fusión de 302°C y la urea de 133°C. La depresión en el punto de fusión se debe al acomplejamiento del anión por el donador de enlaces de hidrógeno, que da como resultado la deslocalización de la carga negativa y reduce las interacciones de Coulomb entre el anión y catión.

### 2.7.1 Propiedades fisicoquímicas de DES

- Punto de congelación

La fase líquida formada por la mezcla de dos sólidos que se caracteriza por un bajo punto de congelación mucho menor que el de sus componentes individuales. La elección del donador de enlace de hidrógeno es crítica para la formación de DESs de bajos puntos de congelación, debido a la dependencia de esta característica con la energía de red, la interacción del par de aniones-donadores de enlaces de hidrógeno y los cambios de entropía propios de la formación de una fase líquida.

Para el caso de ácidos carboxílicos o polioles derivados del azúcar se pueden obtener DES a temperatura ambiente. Si se usa sales orgánicas (sales de amonio o fosfonio), la naturaleza de estas afecta el punto de congelación correspondiente, por ejemplo si se selecciona urea y es mezclada con diferentes sales de amonio en relaciones molares 2:1 (urea: sal), los puntos de congelación de DES se encuentran entre  $-38^{\circ}\text{C}$  a  $113^{\circ}\text{C}$ .

- Densidad

La densidad de DES es determinada experimentalmente mediante gravimetría. Muchos de los DESs exhiben densidades mayores a las del agua, lo cual se atribuye a las diferentes organizaciones o empaquetamientos moleculares. Este fenómeno puede explicarse mediante la teoría del agujero o vacancia, en la cual se supone que al fundirse, el material iónico contiene espacios vacíos que surgen debido a fluctuaciones generadas térmicamente en la densidad local, estos orificios tienden a ser de ubicación y tamaños aleatorios.

- Viscosidad

La mayoría de los DESs presentan altas viscosidades (>100 cP) a temperatura ambiente, las cuales son a causa de extensas redes de enlaces de hidrógeno entre los componentes, resultando en una baja movilidad de las especies libres dentro del DES, así como el gran tamaño de los iones, el volumen vacío muy pequeño, las fuerzas electrostáticas o fuerzas de Van Der Waals, la relación molar donador/aceptor de enlaces de hidrógeno, la temperatura de trabajo y el contenido de agua presente.

- Acidez o alcalinidad

La naturaleza de los donadores de enlace de hidrógeno juega un papel importante en la acidez o alcalinidad del DES correspondiente, la cual se mide con la función de Hammett, que se usa para disolventes no acuosos mediante la determinación de la relación de ionización de los indicadores de un sistema. Para una solución básica, la función mide la tendencia de la solución a capturar protones, mientras que si son ácidos débiles, se define mediante la siguiente ecuación:

$$H_- = pK(HI) + \log\left(\frac{[I^-]}{[HI]}\right) \quad \text{Ecuación 2-2}$$

Donde pK (HI) es la constante de ionización termodinámica del indicador en agua,  $[I^-]$   $[HI]$ , concentración molar de formas aniónicas y neutras del indicador, respectivamente.

- Tensión superficial

Se considera que la tendencia presente en la tensión superficial sea similar a la que se presenta en la viscosidad, ya que dependen estrictamente de la fuerza de la interacción molecular que gobierna la formación del DES. (Zhang et al. 2012; Khandelwal, Tailor, and Kumar 2016)

### 2.7.2 Comportamiento de DES al añadirle agua

La adición de agua al DES da como resultado una mayor dipolaridad/polarización y una disminución en los enlaces de hidrógeno entre los constituyentes de los DES. Esto reduce la viscosidad y estabiliza el carácter iónico del disolvente.

Como es de esperarse, las propiedades fisicoquímicas de un DES dependen de sus constituyentes, estas propiedades pueden ser modificadas e incluso mejoradas mezclando los DESs con otros disolventes. Singh (Singh et al., 2018) encontraron que las interacciones entre los componentes del DES se ven debilitadas de manera no lineal hasta un contenido de agua de 40% en peso, para mayores contenidos, se interrumpe la nanoestructura de DES y el sistema se comporta como una solución acuosa de componentes de DES.

Las mezclas acuosas de los DESs se consideran un disolvente “hibrido verde”, donde las propiedades fisicoquímicas pueden variar de manera significativa debido a las fuertes interacciones de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el agua y los componentes del DES. Las mezclas acuosas de cloruro de colina con etilenglicol o glicerol poseen relativamente más enlaces H entre sus especies en comparación con las mezclas acuosas de cloruro de colina y urea, donde parece predominar el alojamiento intersticial del agua dentro de la red molecular.

Una de las propiedades que se han estudiado en las mezclas acuosas es la polaridad en función de la temperatura. En un artículo reciente, se estudió cómo la polaridad depende de la temperatura del líquido debido a la reorientación térmica de los dipolos. (Pandey and Pandey 2014).

Para evaluar la dependencia de la temperatura de la dipolaridad/polarizabilidad, acidez de HBD y la basicidad del HBA por separado de los DES, se estiman empíricamente los parámetros de Kamlet-Taft:  $\pi^*$  (dipolaridad/polarizabilidad),

$\alpha$  (acidez de HBD) y  $\beta$  (basicidad del HBA). Se tienen reportados los parámetros de DES ChCl/urea, ChCl/glicerol o ChCl/etilenglicol, donde sorprendentemente los parámetros  $\pi^*$  y  $\beta$  no cambian con la temperatura, mientras que  $\alpha$  disminuye linealmente. Para las mezclas acuosas, el incremento en la dipolaridad/polarizabilidad se considera lineal y se relaciona con el incremento del %wt de agua y se debe al establecimiento de interacciones más fuertes entre el agua y los componentes de los DESs, tal como se observa en la figura 2.11.

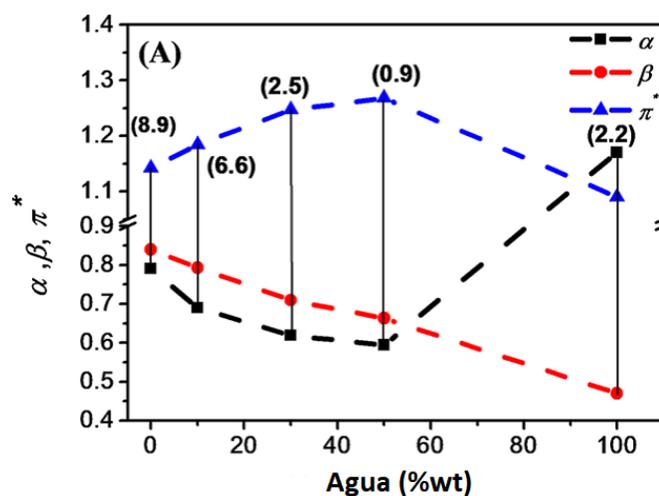


Figura 2.11 Variación de los parámetros de Kamlet – Taft,  $\pi^*$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  en función del % agua (w / w) en Reline a 298.15 K. Valores en los paréntesis denotan sus respectivos valores medios de CAC obtenidos de las mediciones de fluorescencia y conductividad (Singh, et al., 2018).

### 2.7.3 Comportamiento de tensoactivos en DES

Una característica que ha sido estudiada desde sus inicios es la micelización de tensoactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos, donde la estructura auto ensamblada del SDS es de geometría alargada en comparación con las micelas formadas en medio acuoso o en otro disolvente polar orgánico (Arnold et al. 2015); este comportamiento es similar al que se presenta en el agua con altas concentraciones de electrolitos, donde la adsorción de iones a los grupos de

funcionales filtran la carga, permitiendo el crecimiento de la micela. La formación de las estructuras de auto ensamblaje de anfífilos se debe a la polaridad que anticipa interacciones solvóforas con grupos terminales anfífilos hidróforos. (Sanchez-fernandez et al. 2016; Warra 2015)

Estudios recientes sobre el autoensamblaje de SDS en DES base cloruro de colina/urea han demostrado la formación de estructuras de mayor tamaño a las que forma el mismo tensoactivo en agua, lo cual es un comportamiento inesperado, ya que en otros disolventes polares distintos al agua se forman micelas de menor tamaño. En este caso, el autoensamblaje se favorece por la competencia entre las afinidades de los contraiones para el grupo polar de la interfaz y la estructura del disolvente.

Así mismo se ha determinado que las micelas se forman por encima de una concentración micelar crítica (CMC) de aproximadamente 2mM, la cual es sustancialmente más baja que la observada en agua (8mM). Con el aumento de la concentración de tensoactivo, se afecta el empaquetamiento molecular, debido a cambio en el área efectiva del grupo polar del tensoactivo con los contraiones del disolvente y conduce a una transición de forma entre las micelas alargadas y globulares.

### **3- Antecedentes**

Actualmente el uso de DES como medio dispersante en polimerizaciones en emulsión es un campo virgen, razón que motivó la realización de esta investigación, donde se estudia el efecto de la utilización del DES como fase continua, en el mecanismo y cinética de la polimerización en emulsión

#### **3.1 Polimerizaciones usando DES como medio**

En el caso específico de polimerizaciones, la aplicación de los DES como medio de reacción y como monómeros, está en sus inicios, pero la expectativa es que crezca en los próximos años. La combinación de donadores de enlaces de hidrógeno (HBDs) y sales o aceptores de enlaces de hidrógeno (HBAs) disponibles para la formación de DES es mayor que el estimado para ILs, debido a la incorporación de especies químicas no cargadas.

Su rol como disolvente es uno de las posibles funciones en la ciencia de polímeros, debido a que expande las condiciones a las cuales se llevan a cabo las reacciones de polimerizaciones en agua u otros disolventes orgánicos. Sin embargo, si alguna de las contrapartes del DES sufre alguna transformación química debido a una reacción química apropiada (por ejemplo una polimerización), entonces el DES se convierte en reactivo y medio de reacción al mismo tiempo.

Se han aprovechado las propiedades de los DES para llevar a cabo reacciones y procesos que son difíciles de lograr en agua u otro disolvente orgánico, por ejemplo: procesos electroquímicos, reacciones catalizadas por ácidos de Lewis o tratamiento de biomasa resistente. Para el caso del uso de DES como disolvente inerte, es decir, siendo el medio donde se lleva a cabo la

polimerización sin participar en la reacción, el DES proporciona el medio químico adecuado para la disolución de monómeros e iniciadores.

Se han reportado tanto polimerizaciones homogéneas como heterogéneas usando DES como medio de reacción (Mota-Morales et al. 2018) . La polimerización de radicales libres homogénea de acrilatos disueltos en DES basados en cloruro de colina puede llevarse a cabo a condiciones imposibles usando agua u otro disolvente orgánico, por ejemplo, en vacío y a temperatura superior a 100°C.

En lo que respecta a polimerización heterogénea de monómeros de estireno, metil metacrilato, lauril acrilato y metacrilato de estearilo, es posible preparar emulsiones altamente concentradas o emulsiones gel (HIPEs por sus siglas en inglés high internal phase emulsion) con alta estabilidad con ayuda de tensoactivos o nanopartículas. En estos sistemas, los monómeros constituyen la fase continua mientras que DES ChCl/urea, ChCl/glicerol o ChCl/etilenglicol constituye la fase interna inerte. La polimerización y entrecruzamiento de la fase continua y la extracción de la interna producen monolitos poliméricos macroporosos interconectados(Pérez-garcía et al. 2016) .

La polimerizaciones llevadas a cabo en DESs toman ventaja de: i) Alta viscosidad del medio, ii) Su ionicidad, iii) La pre-organización de monómeros en la red de enlaces de hidrógeno que típicamente conforma un DES, iv) Composición a medida que puede diseñarse para establecer enlaces de hidrógeno con monómeros en el caso de polimerizaciones homogéneas, o v) las condiciones favorables en interface del tensoactivo/ monómero en el caso de emulsiones gel.

## **4- Enfoque de la tesis**

### **4.1 Hipótesis**

- Es factible obtener nanopartículas de poliestireno mediante polimerización en emulsión empleando como medio dispersante un líquido eutéctico.
- Debido a que las micelas de tensoactivo de DES, han sido reportadas con geometrías no esféricas, se espera que las partículas de polímero formadas por nucleación micelar conserven la geometría de las micelas a partir de las cuales se formaron.
- Puesto que este campo de investigación es virgen, estas hipótesis no son limitativas, ya que no se descarta la posibilidad de plantear hipótesis durante el desarrollo de la investigación.

### **4.2 Objetivo General**

Estudiar en términos del mecanismo y cinética de reacción así como de las características de las nanopartículas obtenidas, las diferencias entre la polimerización en emulsión convencional de estireno con respecto aquella en la que se emplea un líquido eutéctico.

### **4.3 Objetivos particulares**

- Realizar estudios cinéticos de ambos sistemas de polimerización, enfocados al efecto de las condiciones de reacción en la evolución de las mismas en términos de la conversión de monómero, rapidez de polimerización y tamaño de partícula
- Caracterizar las nanopartículas obtenidas en ambos sistemas de polimerización para evaluar sus diferencias en términos de su morfología.

## Objetivos particulares

- Proponer hipótesis para explicar las diferencias encontradas en los estudios cinéticos y de caracterización.

## 5- Metodología experimental

En el presente capítulo se presentan los aspectos experimentales implicados en la implementación de la polimerización en emulsión empleando DES como fase continua. Esto comprende, adicionalmente a la polimerización, la síntesis del disolvente eutéctico profundo a usar y la determinación de la CMC del tensoactivo empleando dicho disolvente.

### 5.1 Materiales y reactivos

A continuación, se presentan los reactivos utilizados así como algunas de sus características.

Tabla 5.1.1 Reactivos utilizados

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	% Pureza	Marca
Dodecil sulfato de sodio	288.38	≥98	Sigma Aldrich
Persulfato de amonio	228.18	≥98	Sigma Aldrich
Estireno	104.15	≥99	Sigma Aldrich
Cloruro de colina	139.62	≥98	Sigma Aldrich
Urea	60.06	≥99	Sigma Aldrich
Metanol	32.04	≥99	Sigma Aldrich

### 5.2 Procedimiento para preparar disolvente eutéctico profundo ChCl1:2Urea

Para la síntesis del disolvente se requiere la mezcla de dos componentes, el cloruro de colina (Figura 5.2.1), que actuara como aceptor de enlace de hidrógeno, y urea (Figura 5.2.2), como donador de enlace de hidrógeno.

## Procedimiento para preparar disolvente eutéctico profundo ChCl1:2Urea

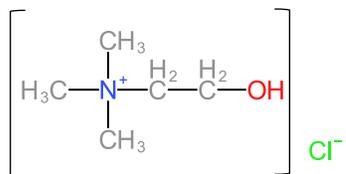


Figura 5.2.1 Molécula de cloruro de colina



Figura 5.2.2 Molécula de urea

Se requiere poner a secar el cloruro de colina, para eliminar la humedad que puede afectar las propiedades fisicoquímicas del medio.

Para sintetizar  $\approx 400\text{mL}$  se requieren  $250.0\text{g}$  de cloruro de colina seca, siguiendo la relación molar cloruro de colina:2urea, se realiza el cálculo, para conocer la masa a usar de urea.

$$n_{ClCh} = \frac{\text{masa}}{\text{peso molecular}} = \frac{250\text{g}}{139.62\frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 1.79\text{mol} \quad \text{Ecuación 5.2-1}$$

$$1.79\text{mol ClCh} \left( \frac{2\text{ mol urea}}{1\text{ mol ClCh}} \right) \left( \frac{60.06\text{ g}}{1\text{ mol urea}} \right) \approx 215\text{g urea} \quad \text{Ecuación 5.2-2}$$

Posterior se debe calentar lentamente a  $80^{\circ}\text{C}$  con agitación constante para generar un fluido incoloro como el que se muestra en la figura 5.2.3, cuya estructura se presenta en la figura 5.2.4.

## Procedimiento para preparar disolvente eutéctico profundo ChCl:2Urea

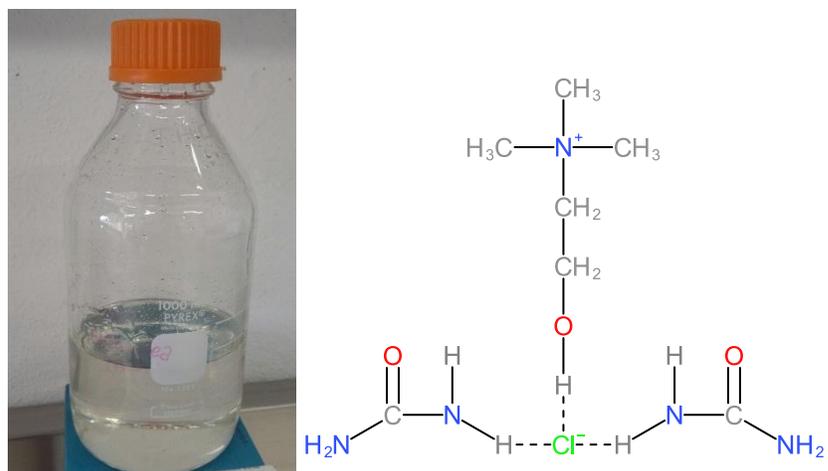


Figura 5.2.3 Muestra y estructura de Lewis de relina (Disolvente eutéctico profundo ChCl/urea 1:2)

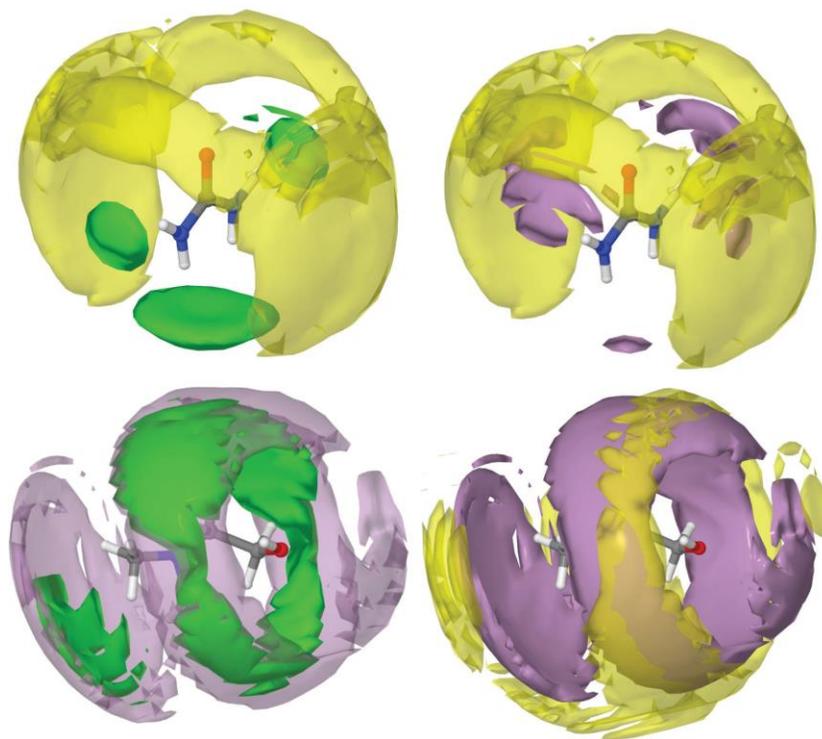


Figura 5.2.4 Posibles funciones de densidad espacial (SDF) de las estructuras tridimensionales de los componentes de relina. Las superficies amarillas representan cationes de colina, las superficies púrpuras representan moléculas de urea y los iones de cloruro de color verde. Cada gráfico representa el SDF para una molécula particular. Se dibujan dos isosuperficies por SDF para proporcionar una referencia visual para ayudar a la interpretación (Hammond, et al., 2016)

### 5.3 Procedimiento para estudio cinético de polimerización en emulsión

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de triple pared (doble enchaquetado) de 250 ml, el cual tiene una tapa provista de 7 bocas, utilizando la boca central para la agitación mecánica efectuada por una flecha con 1 propela de teflón de 4 aspas en su extremo, una boca donde se coloca una septa, a través de la cual se inyecta el iniciador, una boca donde se coloca una resistencia en forma de varilla, una boca donde se coloca el sensor, dos más para la entrada y salida de nitrógeno y finalmente una para la toma de muestras.

En la figura 5.3.1 se muestra una fotografía del reactor. La temperatura de reacción fue de 60°C; esta fue controlada por un baño recirculador conectado a la chaqueta del reactor; el baño recirculador a su vez fue controlado por computadora. Se empleó como iniciador persulfato de amonio, mientras que como tensoactivo se usó dodecil sulfato de sodio (SDS). Las polimerizaciones se efectuaron bajo flujo de nitrógeno. El procedimiento de las polimerizaciones se describe a continuación:

Se adicionó el tensoactivo en el reactor con la mayor parte de agua, formándose así una solución micelar y se agitó la mezcla a una velocidad de 300rpm. El agua restante se utilizó para preparar la solución del iniciador. Se adiciona el total de monómero y sigue agitándose a 300rpm. Se inició el calentamiento del reactor, se requieren 45 min aproximadamente para que la temperatura de la mezcla en el reactor se estabilice en 60°C. Pasado este lapso, se adiciona la solución de iniciador a través de la septa y usando una jeringa de plástico de 5ml con aguja.

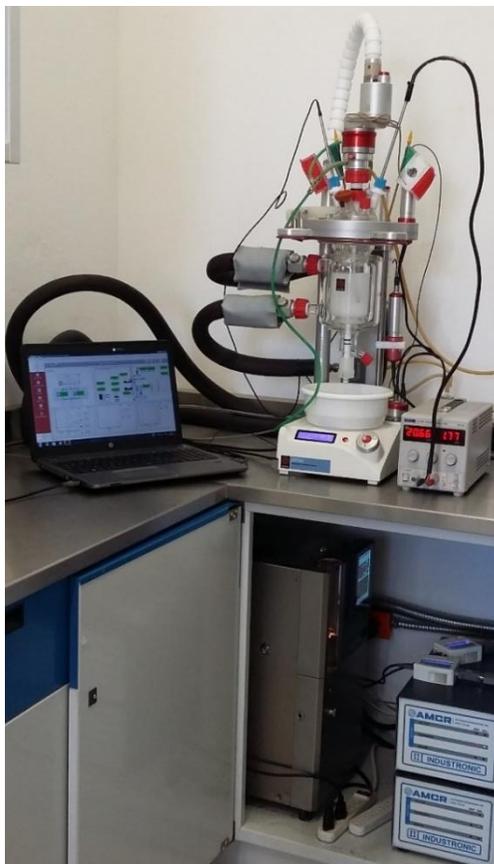


Figura 5.3.1 Reactor de 7 bocas con chaqueta de vidrio, de 250 MI

### 5.3.1 Usando medio acuoso

Originalmente se consideró utilizar el reactor en modo calorimetría para monitorear la rapidez de reacción  $R_p$  mediante esta técnica. Esto implicó encontrar condiciones de reacción cuya liberación de calor no rebasara la capacidad del equipo para cuantificarla. Se partió de la formulación publicada en la literatura (Nomura et al., 1972) a la cual se le fue ajustando la concentración inicial de iniciador por prueba y error cuidando de no provocar inestabilidad coloidal. En la tabla 5.3.1.1 se presentan las respectivas concentraciones de cada reactivo, mientras que en la tabla 5.3.1.2, se muestran las masas a usar de cada reactivo, para diferentes corridas.

## Usando disolvente eutéctico profundo ChCl1:2Urea

Tabla 5.3.1.1 Concentraciones de cada reactivo para la síntesis de poliestireno

Corrida	[S <sub>0</sub> ] (g/L <sub>agua</sub> )	[I <sub>0</sub> ] (g/L <sub>agua</sub> )	[M <sub>0</sub> ] (g/L <sub>agua</sub> )
1	25	1.2	250
2	25	2	250
3	25	1.6	250
4	25	1.8	250

Donde [S<sub>0</sub>]= Concentración de tensoactivo, [I<sub>0</sub>]= Concentración de iniciador, [M<sub>0</sub>]= Concentración de monómero

Tabla 5.3.1.2 Masas de cada reactivo para la síntesis de poliestireno

Corrida	S <sub>0</sub> (g)	I <sub>0</sub> (g)	M <sub>0</sub> (g)	V <sub>agua</sub> (g)
A01	4.9	0.23	49	196
A02	4.9	0.39	49	196
A03	4.9	0.31	49	196
A04	4.9	0.35	49	196

### 5.3.2 Usando disolvente eutéctico profundo ChCl1:2Urea

Usando como medio el DES ChCl1:2Urea se realizó una polimerización con las mismas concentraciones de la corrida 03 de la polimerización en emulsión convencional con agua como medio dispersante. Debido a que se presentó una separación de fases, se tuvo que ajustar la concentración inicial de monómero ([M<sub>0</sub>]), reduciéndola de 250 a 125g/L<sub>agua</sub>.

Tabla 5.3.2.1 Concentración de cada reactivo para la síntesis de poliestireno usando DES ChCl1:2Urea

Corrida	[S <sub>0</sub> ] (g/L <sub>agua</sub> )	[I <sub>0</sub> ] (g/L <sub>agua</sub> )	[M <sub>0</sub> ] (g/L <sub>agua</sub> )
DES01	25	1.6	125

Tabla 5.3.2.2 Masas de cada reactivo para la síntesis de poliestireno usando DES ChCl1:2Urea

Corrida	S <sub>0</sub> (g)	I <sub>0</sub> (g)	M <sub>0</sub> (g)	V <sub>DES</sub> (g)
1	5.5	0.3	27	264

### 5.3.3 Usando mezcla agua/disolvente eutéctico profundo ChCl1:2Urea

Para conocer como el disolvente eutéctico modifica la cinética de la polimerización, se realizaron polimerizaciones con diferentes % en peso de agua y DES ChCl1:2Urea; esto es, se varió la composición de la fase continua. Las concentraciones de tensoactivo, monómero e iniciador usadas en las polimerización mezclas agua-DES ChCl1:2Urea, fueron las mismas que se emplearon en las polimerización en emulsión empleando como fase continua 100% agua ó 100% DES .

Las composiciones de las mezclas agua/DES utilizadas en las polimerizaciones se muestran en la tabla 5.3.3.1

Tabla 5.3.3.1 Densidad de relina (DES ChCl1:2Urea) y agua a T=60°C, donde x1Reline es el % en peso de relina(Yadav et al., 2014)

x <sub>1</sub> <sup>Reline</sup>	x <sub>2</sub> <sup>agua</sup>	% wt (agua)	% wt(reline)	ρ(333.15K=60°C)
0	1	100	0	0.98
0.1	0.9	65	35	1.04
0.2	0.8	45	55	1.08
0.5	0.5	17	83	1.14
1	0	0	100	1.17

## 5.4 Equipos de caracterización

### 5.4.1 Calorimetría y gravimetría

#### Calorimetría

La implementación de la técnica de calorimetría se usó para la determinación de la  $R_p$ . El estudio de la cinética de polimerización es realizado mediante el uso de gravimetría, dilatometría o cromatografía de gases. A partir del uso de estas técnicas, se obtiene la curva conversión contra tiempo, y la derivada de esta curva, es decir, la velocidad de polimerización. La técnica de calorimetría específicamente consiste en medir la evolución de calor que procede de la reacción química, este calor es proporcional a la velocidad de polimerización.

La medición del calor de reacción se lleva a cabo haciendo un balance de energía alrededor del sistema, midiendo las temperaturas de mezcla de reacción y del fluido que pasa por la chaqueta del reactor.

Para el seguimiento de la  $R_p$  mediante calorimetría, se usa un sistema de adquisición de datos y control, el cual consiste en realizar un balance de energía en tiempo real, es decir, conforme avanza la reacción se monitorea el calor y la conversión. La temperatura es controlada mediante un sistema de calentamiento-enfriamiento integrado a la chaqueta con ayuda del proceso (Carro 2006).

#### Para gravimetría:

Durante la reacción se tomaron muestras de 2mL a diferentes tiempos, los cuales dependen del medio usado, para el caso de polimerización en emulsión usando agua o mezclas de hasta 50/50%wt se tomaron en intervalos de 5 y 15 minutos mientras que para polimerización en emulsión empleando DES como medio las muestras se obtuvieron en intervalos de 30 minutos. Las muestras se dejaron enfriar y posteriormente se sometieron a calentamiento de 50°C durante un periodo de 8 horas para evaporar agua y monómero residual.

## Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para calcular la conversión fraccional se usó el método gravimétrico. La determinación de la conversión fraccional de monómero en polímero se llevó a cabo de la siguiente manera: Se pesó la charola de aluminio, posteriormente se tomaron 2 gramos del látex del reactor los cuales se depositaron en una charola para su pesaje. La muestra se sometió a calentamiento a 50°C en un horno para evaporar el agua y monómero residual, por aproximadamente 8 horas. Se pesó la muestra seca y a continuación se calculó el contenido neto de sólidos.

Para la conversión fraccional de la polimerización en emulsión empleando DES ChCl<sub>1</sub>:2Urea, se requiere el uso de una centrifugadora.

Se pesa el tubo eppendorf vacío y después se coloca 0.5g de la mezcla y a continuación se vierte 1mL de metanol, con el cual se removerá el DES así como el estireno que no reaccionó. Se centrifuga por 5 min a 2000rpm y se decanta, para posteriormente añadir 1mL de metanol y centrifugar, esto cuatro veces más.

Al final para eliminar el metanol residual se seca en horno a 60°C. Como último paso se realiza el pesaje del tubo con el material seco y se procede al cálculo de conversión.

### 5.4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para el estudio morfológico y de tamaño de partícula se caracterizaron los látices mediante microscopia electrónica de barrido.

Se separó 1mL más de la muestra final en un vial distinto para su caracterización, del cual se tomó una gota de esta muestra y se diluyó hasta obtener la concentración adecuada y se coloca en el portamuestras metálica, dejándola secar por 1 hora hasta que se evaporen disolvente y compuestos volátiles. Se utilizó el equipo Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo de cátodo frío Hitachi SU8230.

### 5.4.3 Dispersión de luz dinámica

Cuando se toman las muestras para gravimetría, se separa 1mL en otro vial para la determinación de tamaño de partícula así como la distribución de tamaños (Índice de polidispersidad IPD). Posteriormente de la muestra se tomó una gota y se diluyó en agua desionizada y se colocó en una celda desechable. Las mediciones (5 p/muestra) se efectuaron mediante dispersión de luz dinámica (DLS) a 25°C con ayuda de un dispersor de luz Zetasizer Nano S90 con rango de análisis del tamaño de partículas de 0,3 nm a 5 µm con óptica de dispersión de 90°.

### 5.4.4 Determinación de número de partículas

El número de partículas se determinó de manera convencional a partir de la conversión de monómero y de la distribución de tamaño de partícula (DTP) mediante la siguiente ecuación (Herrera-Ordóñez y Olayo, 2000):

$$N = \frac{V}{v} = \frac{6[M_0]x}{\pi\rho_p \sum_i \gamma_i D_i^3} \quad \text{Ecuación 5.4.4-1}$$

Donde

V= volumen de polímero por unidad de volumen de agua, v=volumen promedio no hinchado de partículas en una muestra dada, N=Número de partículas (Part./cm<sup>3</sup> de medio dispersante), [M<sub>0</sub>]=Concentración de monómero (g/cm<sup>3</sup>), x= conversión fraccional de monómero, ρ<sub>p</sub> = densidad del polímero (g/cm<sup>3</sup>), y<sub>i</sub>=Fracción número de ese tamaño de partícula, D<sub>i</sub>=Diámetro de partícula de tamaño i (cm). El valor de densidad para este sistema es PSt=1.03982 g/cm<sup>3</sup>.

## Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de látices con DES como medio continuo

### 5.4.5 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de látices con DES como medio continuo

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , con un espectrómetro Spectrum GX de Perkin Elmer en el modo de reflectancia totalmente atenuada. En cada prueba se aplicaron 24 barridos, con 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolución.

Mediante espectroscopia infrarroja se estudió la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y las muestras estudiadas así mismo se corroboró que no hubiera una interacción química entre el disolvente y las partículas formadas de polímero.

Para el análisis de las muestras usando DES  $\text{ChCl}1:2\text{Urea}$  como medio continuo por FTIR, las muestras se usaron en dispersión, es decir, no se sometieron a ninguna preparación previa, mientras que para el caso de la muestra seca, se hizo uso de las muestras previamente preparadas para cálculo de conversión monómero- polímero, las cuales debieron ser sometidas a un lavado exhaustivo a fin de remover todo residuo del medio de reacción (Solvente eutéctico profundo  $\text{ChCl}1:2\text{Urea}$ ).

### 5.4.6 Medición de viscosidad de DES $\text{ChCl}1:2\text{Urea}$

Esta medición se realizó ya que es un dato que se requiere en el software del dispersor de luz dinámica para la estimación de la distribución de tamaño de partícula. Dicho software emplea la ecuación de Stokes-Einstein para calcular radio hidrodinámico a partir de datos de coeficiente de difusión de las partículas, la temperatura y viscosidad del medio ( $\eta$ )

## Determinación de la CMC del tensoactivo en agua y en DES ChCl1:2Urea

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d}$$

Ecuación 5.4.6-1

Donde T la temperatura absoluta y  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Así mismo se requería el conocimiento de la viscosidad del medio, para ver la factibilidad del uso del motor del reactor calorimétrico.

### 5.4.7 Determinación de la CMC del tensoactivo en agua y en DES ChCl1:2Urea

Como se mencionó anteriormente, el tensoactivo es un componente clave en la polimerización en emulsión, por lo cual se debe determinar su CMC que en la presente tesis se realiza mediante tensiometría.

Cuando la tensión interfacial se vuelve aproximadamente constante corresponde a la CMC del tensoactivo, por lo que el cambio en la pendiente indica la CMC como se observa en la figura 5.4.7.1.

De acuerdo con los valores de CMC en agua ya reportados en la literatura, se obtuvo un valor muy cercano a estos, de aproximadamente 1.8 g/L., el comportamiento constante es a partir de 1.8 en adelante, aproximadamente.

## Determinación de la CMC del tensoactivo en agua y en DES ChCl1:2Urea

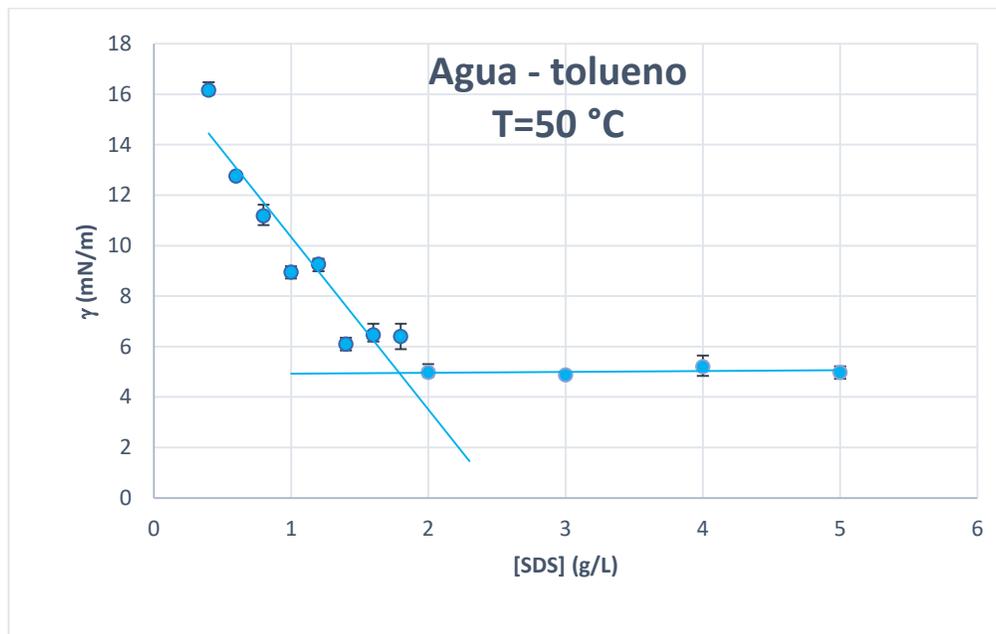


Figura 5.4.7.1 Efecto de la concentración de dodecil sulfato de sodio ([SDS]) en la tensión interfacial ( $\gamma$ ) agua-tolueno a la temperatura (T) indicada. El cruce de las líneas punteadas indica el valor de la concentración micelar crítica (CMC)

En el caso del líquido eutéctico (Figura 5.4.7.2) no se realizó la medición en una interfase agua-tolueno, debido a la formación de hebras al retirar el anillo de la interfase, este fenómeno imposibilitaba tener una tensión interfacial clara y confiable. Debido a esto, en lugar de la interfase agua-tolueno se empleó la interfase agua-aire, es decir, las mediciones fueron de tensión superficial.

En este caso se toma la CMC alrededor de 2g/L, debido a que como se muestra en el gráfico existe un comportamiento constante a partir de este valor.

## Determinación de la CMC del tensoactivo en agua y en DES ChCl:2Urea

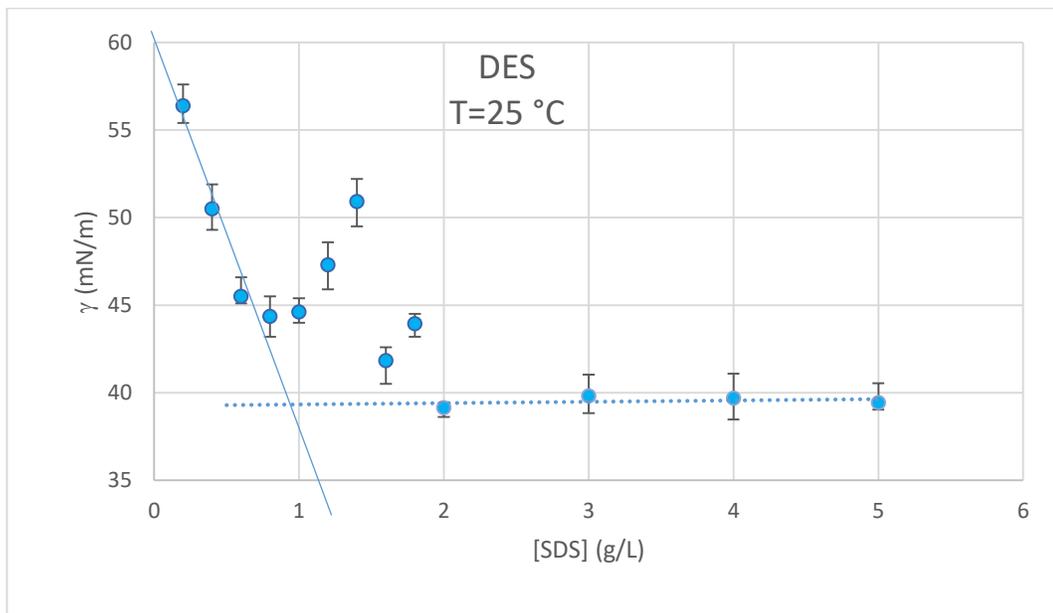


Figura 5.4.7.2 Efecto de la concentración de dodecil sulfato de sodio ([SDS]) en la tensión superficial ( $\gamma$ ) del DES ChCl/urea, a la temperatura (T) indicada. El cruce de las líneas punteadas indica el valor de la concentración micelar crítica (CMC)

## 5.5 Estrategia experimental

En resumen, la estrategia experimental consistió en estudiar el efecto de la composición del medio dispersante en la evolución de la conversión de monómero, así como en el número y morfología de partículas. Para este fin se tomaron muestras de reacción a lo largo de las polimerizaciones para determinar la conversión por gravimetría. Las corridas se realizaron por duplicado y en algunos casos por triplicado. Por limitación en la disponibilidad del dispersor de luz, solo fue posible medir la evolución del tamaño de partícula para las corridas con 100% agua y 100% DES como medio dispersante. Para composiciones intermedias agua-DES solo se reporta el tamaño final.

Se descartó el uso de calorimetría porque en algunos casos la viscosidad elevada de la mezcla de reacción provocaba problemas de control de la temperatura.

Previo a la realización de las polimerizaciones se midió la CMC del tensoactivo en el DES ChCl1:2Urea para asegurarnos de que existen micelas a la concentración de tensoactivo empleada.

En la siguiente tabla se muestran las formulaciones que se realizaron en la investigación:

Corrida	Agua (g)	Solvente eutéctico profundo(g)	SDS(g)	APS(g)	Estireno (g)
AC01	196	0	4.9	0.23	49
AC02	196	0	4.9	0.39	49
AC03	196	0	4.9	0.31	49
AC04	196	0	4.9	0.36	49
ADES01	0	264	5.5	0.35	27
Agua/DES 90/10 %wt	172	92.1	5.5	0.35	27

## Estrategia experimental

<b>Agua/DES 80/20 %wt</b>	113.42	113.62	5.5	0.35	27
<b>Agua/DES 50/50 %wt</b>	42.97	172.23	5.5	0.35	27

## 6- Resultados y discusión

### 6.1 Selección de concentración de iniciador

Para la elección de iniciador, se buscó que la  $R_p$  fuera alta, para que el tiempo de reacción fuera corto. En las figuras 6.1.1 y 6.1.2., se muestra el efecto de la concentración inicial de iniciador ( $[I]_0$ ) en la evolución de rapidez de polimerización ( $R_p$ ) y de la conversión fraccional de monómero.

Se puede observar que para  $[I]_0=1.6$  g/L<sub>agua</sub>, la polimerización es más rápida que para  $[I]_0=1.25$  g/L<sub>agua</sub>, como se esperaba, ya que a mayor concentración de iniciador la frecuencia de generación de radicales es mayor lo que da lugar a un mayor número de partículas (recordar que  $R_p \propto N$ ). Bajo esta lógica se esperaba que para valores mayores de  $[I]_0$ , la  $R_p$  fuera mayor; sin embargo, por el contrario, las polimerizaciones fueron un poco más lentas, lo que sugiere que la alta concentración de iniciador incrementa la fuerza iónica del medio (recordar que el iniciador es una sal) provocando cierto grado de inestabilidad coloidal. En la tabla 6.1.1 se reportan los valores finales de  $N$ ; como puede observarse, para el valor mayor de  $[I]_0$ , el valor de  $N$  es menor, lo cual es consistente con la explicación propuesta. Para  $[I]_0=1.8$  g/L<sub>agua</sub>, las curvas de  $R_p$  y conversión son muy similares a las de  $[I]_0=2$  g/L<sub>agua</sub>, por lo que la diferencia en el valor de número de partículas entre ambas corridas probablemente se deba a algún error experimental.

En la Tabla 6.1.1 se puede observar que los valores más altos de  $[I]_0$  presentan menor índice de polidispersidad y a  $[I]_0 \geq 1.6$  g/L las muestras presentan valores en el rango de 0.1 a 0.4 con lo que se puede deducir que para obtener menor polidispersidad es necesario utilizar mayores concentraciones de iniciador, se confirma también que en esta dirección se incrementa la inestabilidad coloidal del sistema (ocurre mayor coagulación) ya que es bien sabido que la coagulación entre partículas relativamente grandes y pequeñas

## Selección de concentración de iniciador

(heterocoagulación) se favorece sobre la coagulación entre partículas del mismo tamaño (homocoagulación), por lo que la coagulación inherentemente conlleva a una homogenización de tamaños (Coen et al. 1998; Bhattacharjee 2016b) .

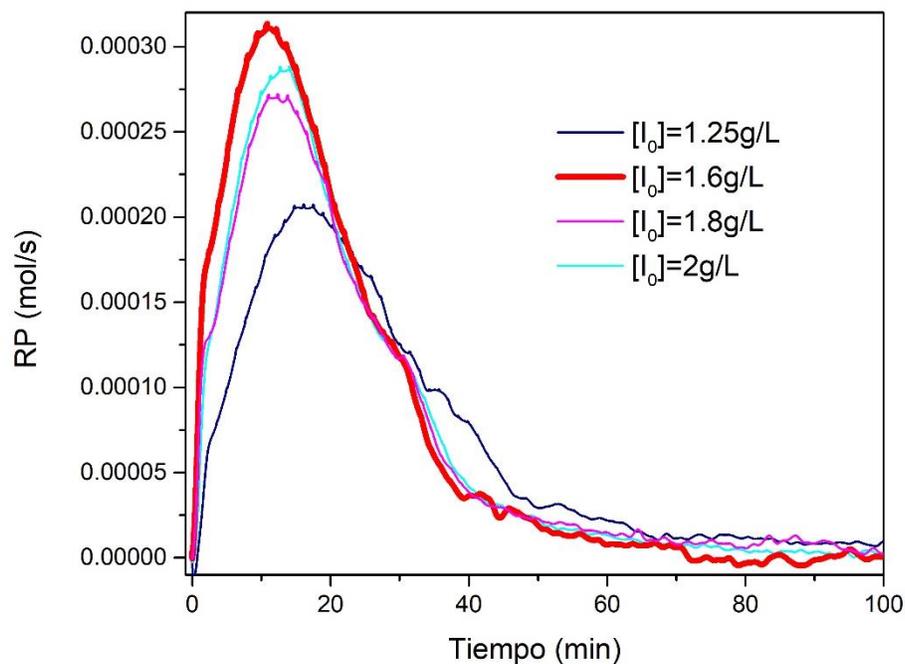
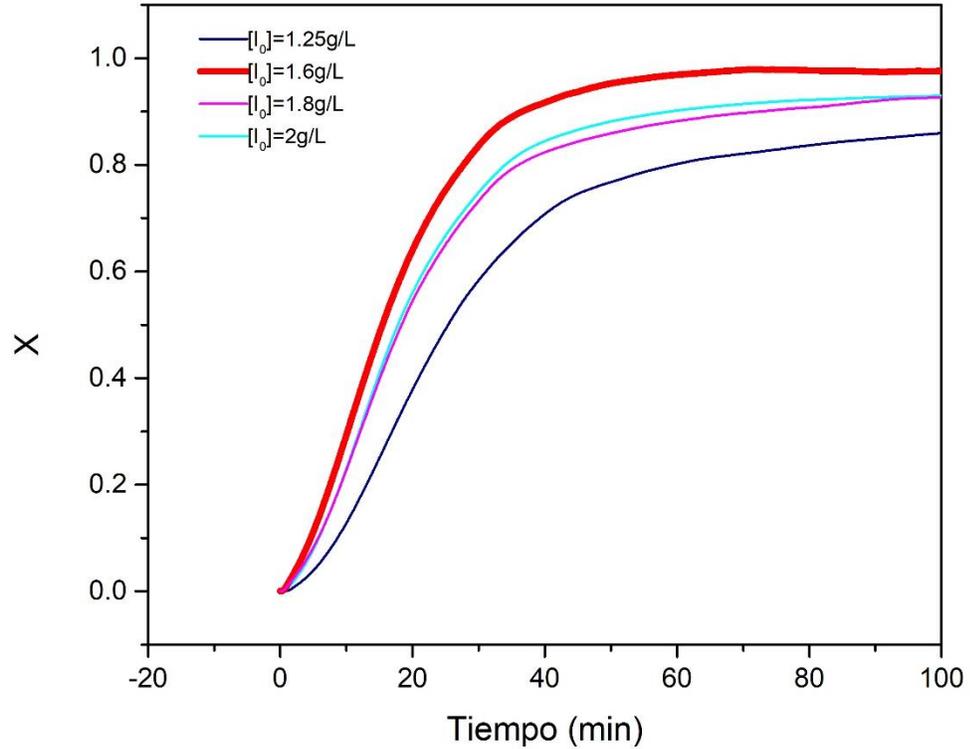


Figura 6.1.1 Evolución de  $R_p$  para polimerizaciones en emulsión de estireno, variando la concentración de iniciador y  $M_0=49\text{g/L}$

## Selección de concentración de iniciador



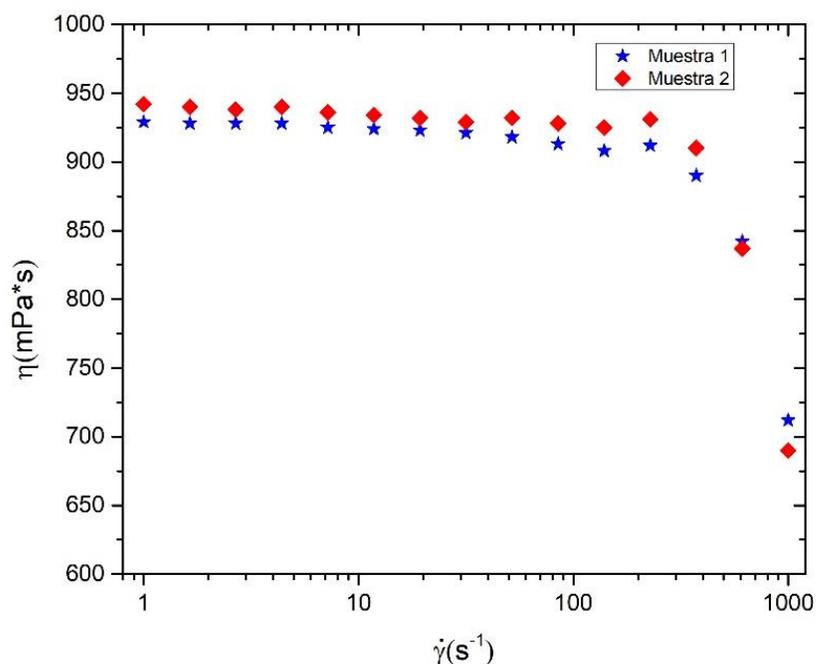
**Figura 6.1.2** Evolución de conversión de monómero para polimerizaciones en emulsión de estireno, para las condiciones de la figura 6.1.1

**Tabla 6.1.1** Diámetro ( $\langle d \rangle_n$ ), y número de partículas (N) e índice de polidispersidad (IPD) finales, en función a la concentración inicial ( $[I_0]$ ) de iniciador.

$[I_0]$ (g/L)	$\langle d \rangle_n$ (nm)	N (partículas/cm <sup>3</sup> )	IPD
1.25	44	$4.050 \times 10^{15}$	0.107
1.6	45	$4.224 \times 10^{15}$	0.072
1.8	39	$6.097 \times 10^{15}$	0.073
2	38	$2.212 \times 10^{15}$	0.0084

## 6.2 Medición de viscosidad de DES ChCl1:2Urea

Las mediciones de viscosidad en función de la tasa de corte se realizaron a dos temperaturas: 25°C y 50°C, que se reportan en las figuras 6.2.1 y 6.2.2, respectivamente. La diferencia entre las muestras 1 y 2 es el tiempo de almacenamiento de cada una así como el número de veces que habían sido sometidos a calentamiento para ser usados.



**Figura 6.2.1 Medición de viscosidad de DES ChCl1:2Urea a 25°C. Datos experimentales obtenidos por Jiménez-Regalado (2018)**

Se observó que la viscosidad real difiere de la reportada a 25°C (Zhang et al. 2012) , la cual es 750mPa\*s. Esto puede deberse a una desviación en el punto eutéctico del líquido, causada principalmente por la presencia de agua residual en los precursores sólidos, que interfiere en la temperatura de fusión eutéctico (Figura 6.2.1)

## Medición de viscosidad de DES ChCl1:2Urea

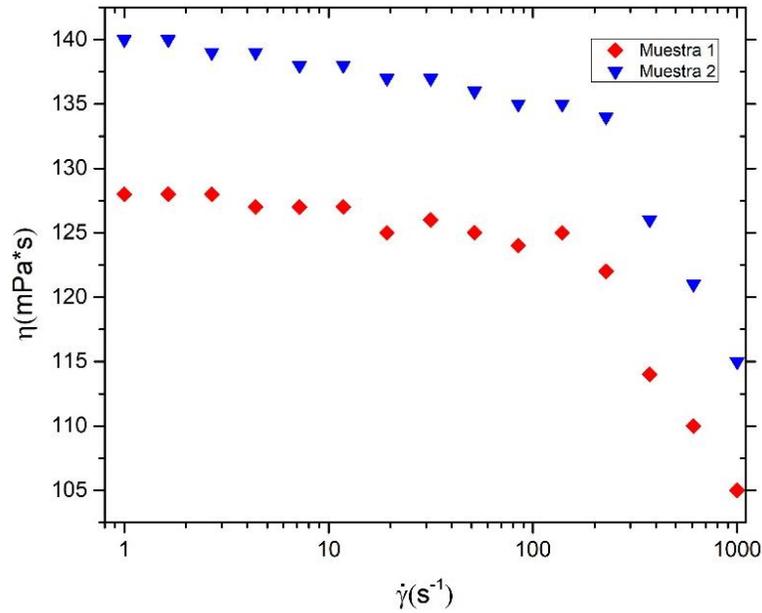


Figura 6.2.2 Medición de viscosidad de DES ChCl1:2Urea a 50°C

La viscosidad a bajas tasas de corte de la muestra 1 de DES ChCl1:2Urea a 50°C es de 128 mPa s (cP), mientras que la viscosidad a bajas tasas de corte de la muestra 2 es de 140 mPa s (cP). Esta diferencia es también debida a un desplazamiento en el punto eutéctico lo cual nos conlleva a que el DES presente valores distintos, en las propiedades físicas, de los reportados. En la literatura el valor de viscosidad es de 152cP (Figura 6.2.2).

Se observa que la viscosidad del DES ChCl1:2Urea, disminuye conforme aumenta la tasa de corte, lo cual le da el carácter de fluido no newtoniano. Este comportamiento reológico se atribuye a la presencia de una red extensa de enlaces de hidrógeno entre los componentes, teniendo menor movilidad los componentes libres en el DES

### 6.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El espectro IR del DES ChCl1:2Urea se presentan en la figura 6.3.1 con sus respectivas bandas características descritas en la tabla 6.3.1

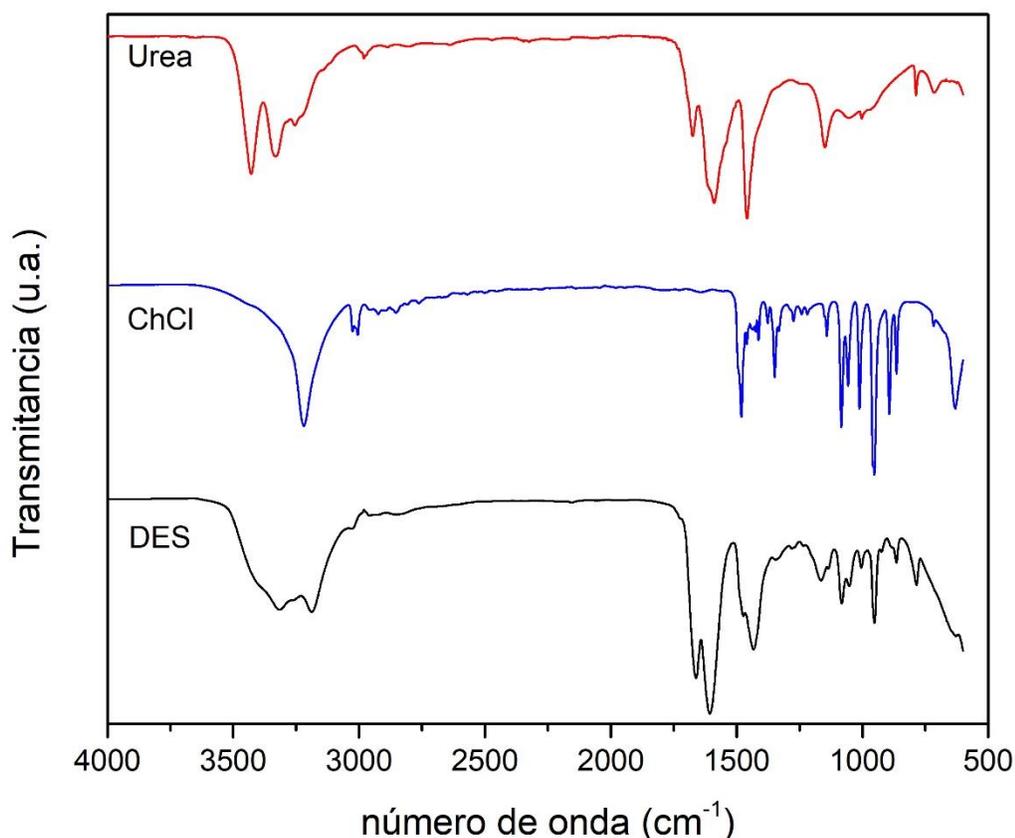


Figura 6.3.1 Espectro infrarrojo del urea, cloruro de colina (ChCl) y DES ChCl1:2urea.

En la figura 6.3.1 se muestra el espectro del DES (ChCl1:2Urea), donde se observa que las bandas asociadas al ChCl tales como CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, C-O, CCO Y NH<sub>3</sub> aparecen en el espectro, lo cual indica que la estructura del ChCl no se perdió es decir no ocurre reacción química alguna durante la formación del DES, es decir el cloruro de colina no perdió su estructura al asociarse con la urea mediante enlaces de hidrógeno a través de las interacciones (N-H) ... H)...(O-H), (NH)...(O=C) y (OH)...(Cl). La asignación de bandas para el solvente eutéctico profundo ChCl/urea se realizó en base a lo publicado por Olarte (Olarte 2018).

# Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

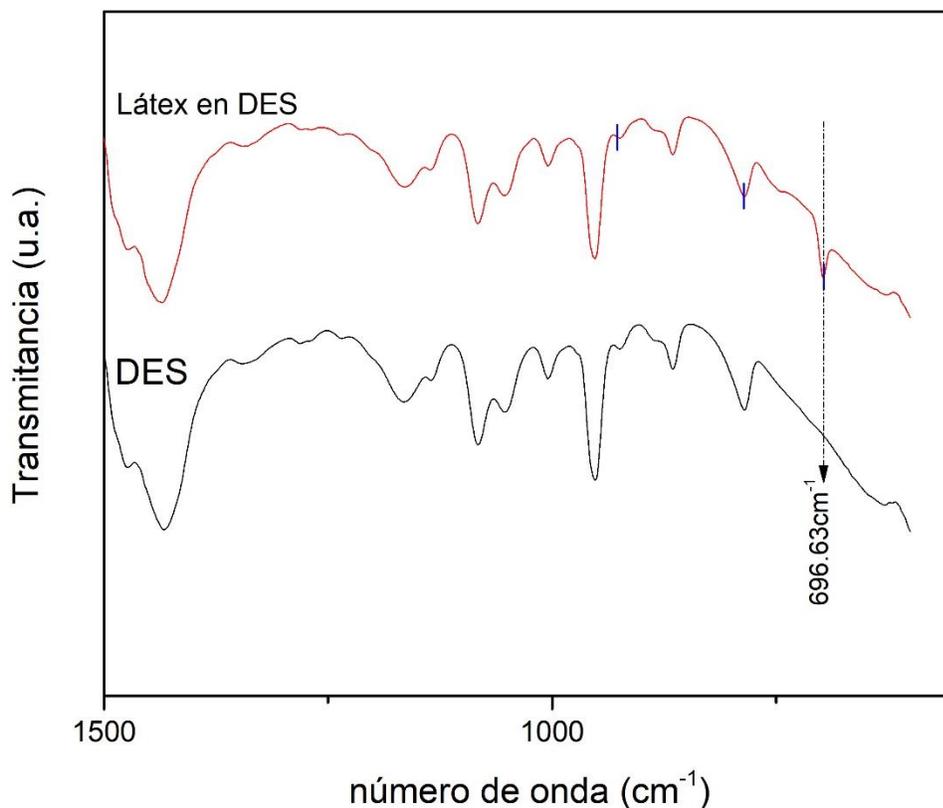
**Tabla 6.3.1 Vibraciones correspondientes a urea, cloruro de colina (ChCl) y DES ChCl/urea1:2**

Vibración	Número de onda cm <sup>-1</sup>		
	DES	Urea*	ChCl*
$\nu_{as}NH_2$		<b>3429</b>	
$\nu_{as}CH$			<b>3418</b>
$\nu_sNH_2$	<b>3313</b>	<b>3332</b>	
$\nu_{as}CH$			<b>3220</b>
$\delta_sNH_2 \nu C=O$	<b>3188</b>		
$\delta_{as}OH$	<b>3024</b>		<b>3018</b>
$\nu CH$	<b>3006</b>		<b>3018</b>
$\delta_sNH_2$	<b>1661</b>	<b>1677</b>	
$\delta_{as}NH_2$	<b>1605</b>	<b>1631</b>	
$C=O$		<b>1603</b>	
$\rho CH_3$	<b>1474</b>		<b>1489</b>
$\rho_sNH_2$	<b>1430</b>	<b>1457</b>	
$\delta_sOH$			<b>1347</b>
$\nu_{as}CN$	<b>1165</b>	<b>1143</b>	
$\rho CH_2$	<b>1084</b>		<b>1086</b>
$\nu C-O$	<b>1006</b>	<b>1000</b>	<b>1007</b>
$\nu_{as}CCO$	<b>953</b>		<b>958</b>
$\nu_sN-CH_3$	<b>864</b>		<b>867</b>
$\omega C=O$	<b>784</b>	<b>787</b>	
$\delta CH_3$			<b>1347</b>
$\rho CH_2$			<b>1284</b>
$\omega CH_2$			<b>1134</b>
$\delta_{as}OH$			
$\tau_{as}NH_2$		<b>715</b>	

s=simétrico, as= asimétrico,  $\omega$ =débil,  $\nu$ = tensión,  $\delta$ =flexión

## Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El espectro IR del látex usando como medio DES ChCl1:2Urea se presentan en la figura 6.3.2 con sus respectivas bandas características.



**Figura 6.3.2 Comparación entre espectro infrarrojo del látex en DES ChCl1:2Urea y el del DES ChCl1:2Urea, donde se observa una banda perteneciente al poliestireno disperso en el DES ChCl1:2Urea**

En la figura 6.3.2 se hace la comparativa entre el sistema de polimerización y el medio, donde se observa la no interacción química del medio con la reacción. Se muestra la región de huella dactilar, en la cual se observa la existencia de tres bandas características del poliestireno, en  $926.98\text{cm}^{-1}$  y  $786.24\text{cm}^{-1}$  [□ (HC-CH<sub>2</sub>)] mientras que la banda que se encuentra en  $696.63\text{cm}^{-1}$  es una deformación del enlace C-H del anillo bencénico.

## Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

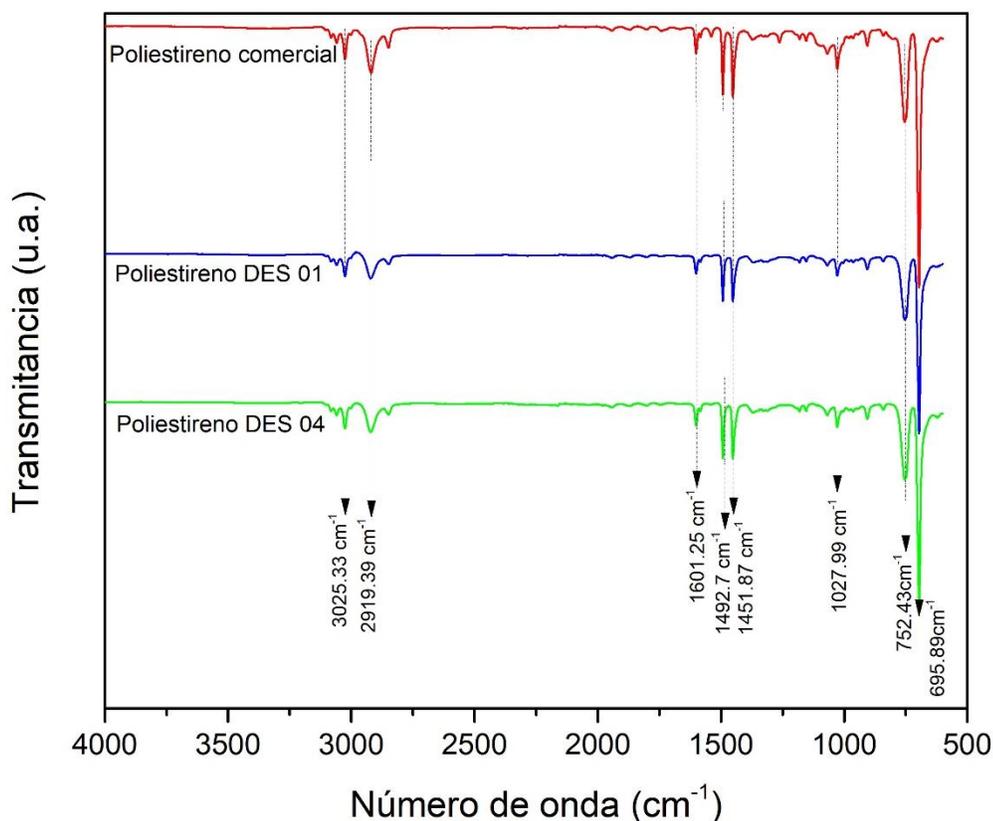


Figura 6.3.3 Comparativa entre espectros infrarrojos de muestra seca de poliestireno sintetizado por polimerización en emulsión usando DES ChCl1:2Urea como medio continuo y poliestireno comercial.

La figura 6.3.3 se presenta el espectro de IR en el cual se hace la comparativa entre poliestireno comercial y el sintetizado mediante polimerización en emulsión empleando el solvente eutéctico profundo ChCl/urea, a este último se le removió el solvente eutéctico profundo mediante un lavado exhaustivo con metanol; se observa la existencia de las bandas de vibración de tensión C-H en 3025.33, 2919.39, 1492.7 y 1451.87 cm<sup>-1</sup>, así como una banda en el 1601.25 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de tensión de enlace de los enlaces C-H en el anillo bencénico, así como tres bandas en la región de huella dactilar, las cuales son pertenecientes a vibraciones de deformación de enlaces C-H de 1027.99, 752.43 y 695.89 cm<sup>-1</sup>.

## Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Así mismo se observa la presencia de tres bandas pertenecientes al tensoactivo usado en la reacción, una banda de deformación simétrica de  $-\text{CH}_3$  en  $1646.29\text{ cm}^{-1}$ , tensión simétrica  $\text{S}=\text{O}$  en  $1080.42\text{ cm}^{-1}$  y una más de vibración asimétrica del enlace  $\text{C}-\text{O}-\text{S}$  en  $992.48\text{ cm}^{-1}$ ; la banda en  $3321.38$  corresponde a enlace  $\text{O}-\text{H}$  pertenecientes al metanol, solvente usado para remover el DES  $\text{ChCl}1:2\text{Urea}$ .

## 6.4 Microscopía electrónica de barrido

La morfología final de los látex obtenidos se determinó mediante imágenes obtenidas por SEM.

En la figura 6.4.1 se muestra que el látex empleando agua como medio continuo tiene una morfología esférica de las nanopartículas de poliestireno, con una distribución de tamaño estrecha en un intervalo de 40nm hasta 65 nm, con un tamaño de partícula promedio de 50nm.

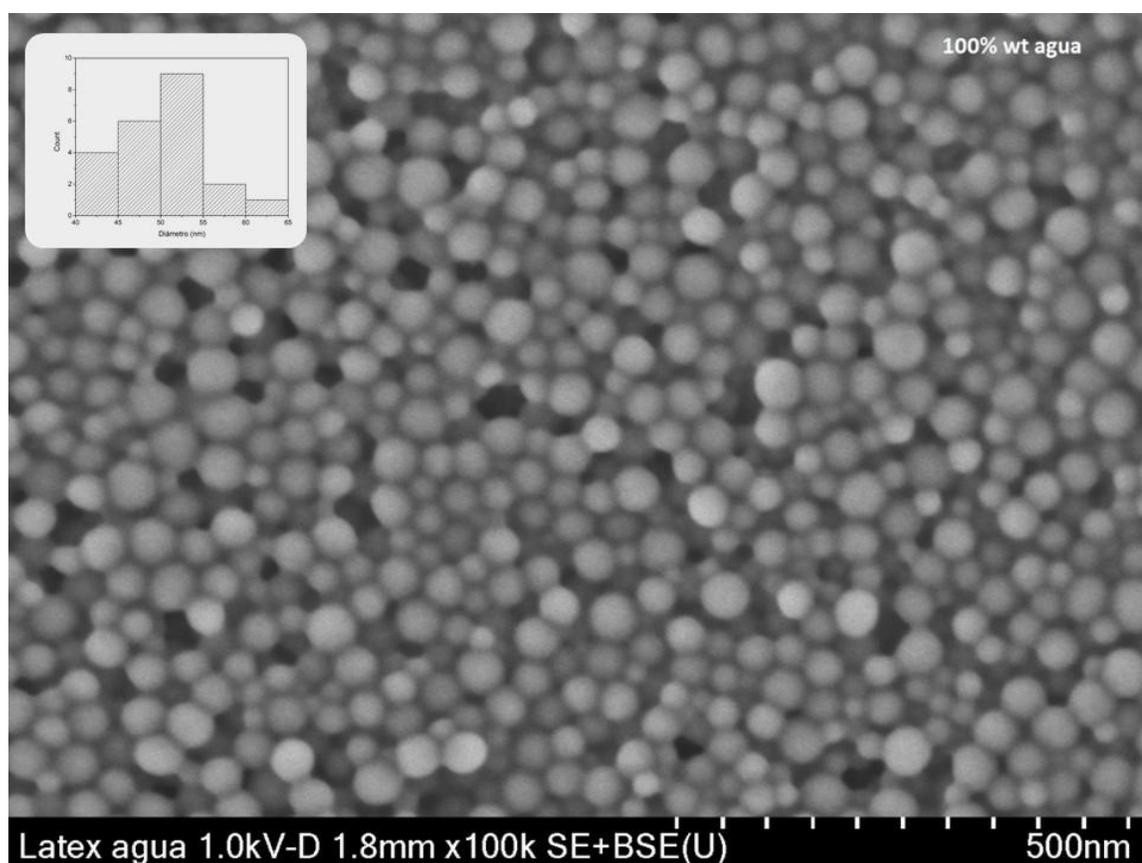


Figura 6.4.1 Micrografía SEM de PSt sintetizado por polimerización en emulsión convencional

En las figuras 6.4.2 y 6.4.3 se muestra que contrario al comportamiento de tensoactivo en DES ChCl1:2Urea donde las micelas adquieren geométrica cilíndricas, las

partículas obtenidas son de geometría esférica y sus diámetros se encuentran en el intervalo de 60 hasta 120nm, así como se observan partículas mayores a  $1\mu\text{m}$  (Figura 6.4.3). La presencia de estas partículas micrométricas se atribuye al tiempo de reacción que es mayor que en una polimerización en emulsión convencional, polimerizaciones muy prolongadas favorecen la generación de radicales por descomposición térmica del monómero propiciado de esta manera la nucleación en las gotas de monómero.

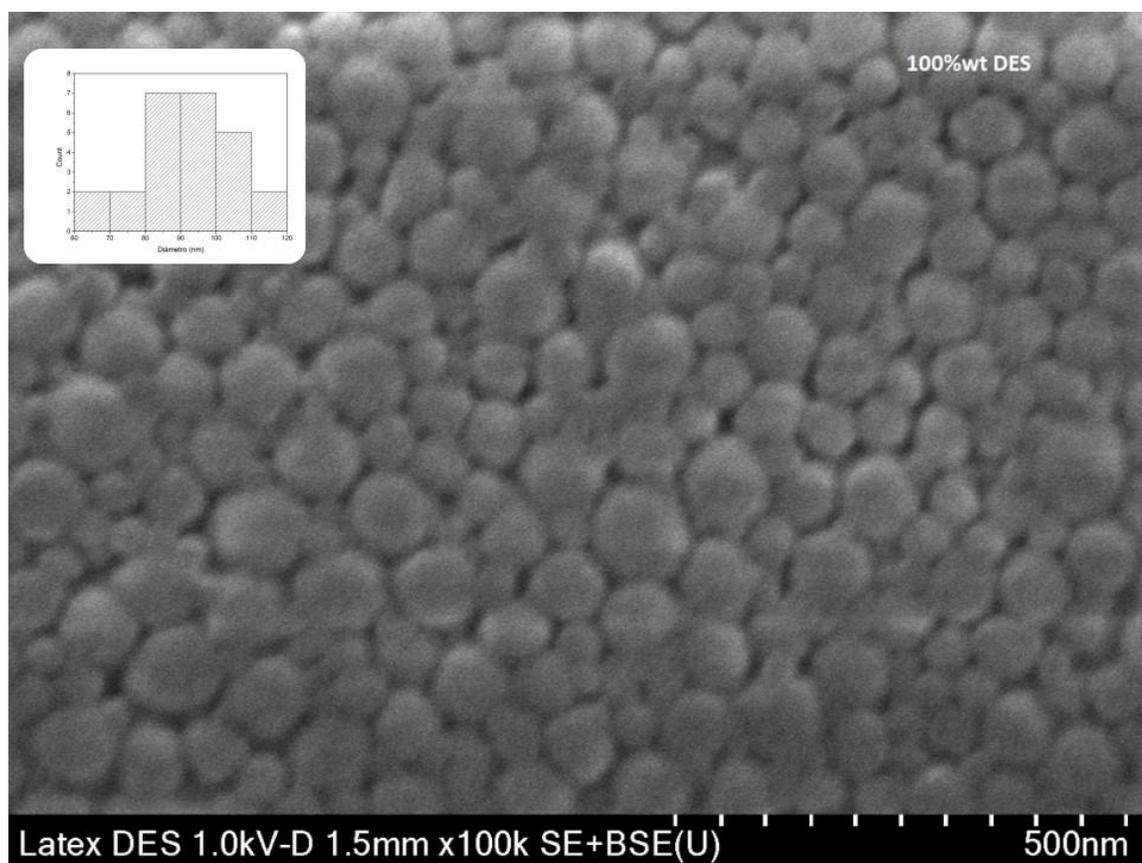
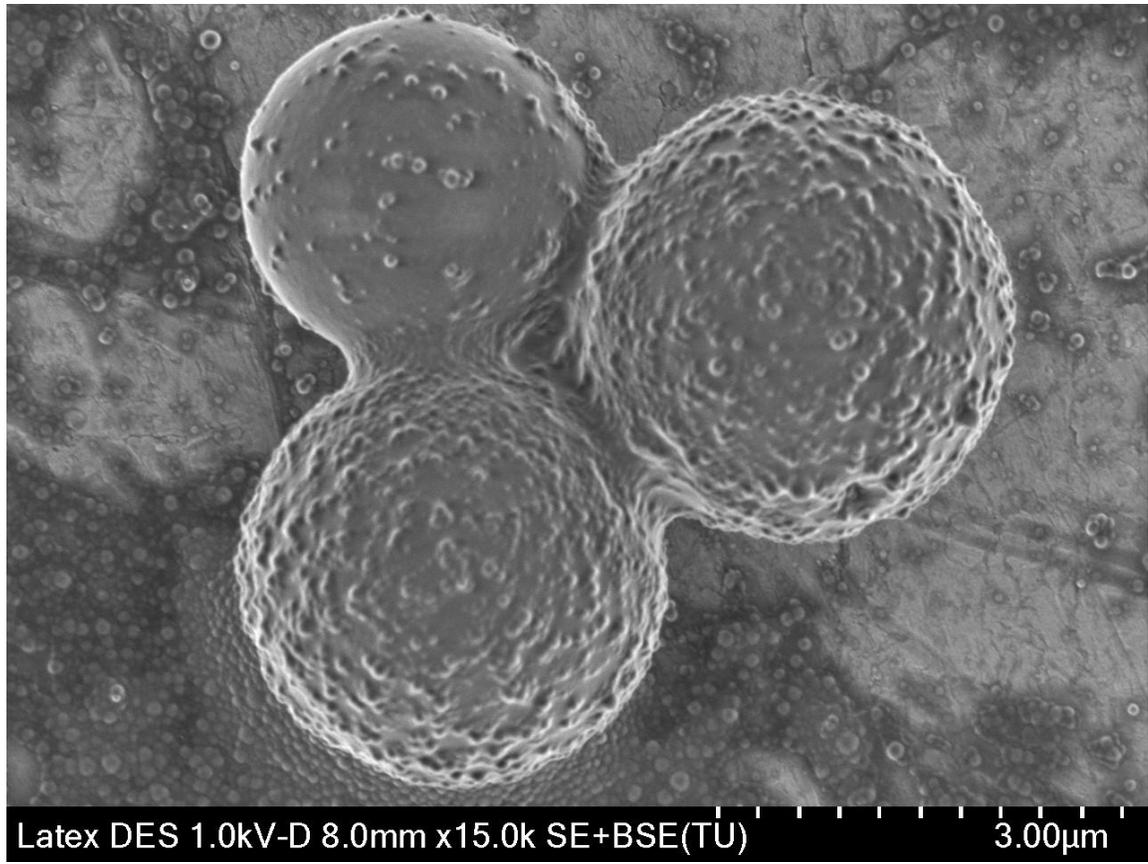


Figura 6.4.2 Micrografía SEM de muestra final de reacción empleando 100% DES  $\text{ChCl}:\text{2Urea}$  como fase continua



**Figura 6.4.3** Micrografía SEM de muestra final de reacción empleando 100% DES  $\text{CHCl}_3$ :2Urea como fase continua. Se observan partículas micrométricas, así como partículas nanométricas.

## 6.5 Distribución de tamaño de partículas (DTP)

El tamaño de partícula promedio de las emulsiones fue obtenida mediante la técnica de DLS.

En la figura 6.5.1, se observa que el tamaño de partícula del látex se mantiene entre 40 y 50 nm cuando se ocupan mezclas de hasta 50/50 agua/ DES (relación peso). Llama la atención que a pesar de tener una fuerte presencia de iones en el medio no se produzca una coagulación masiva de las partículas como ocurre cuando los iones provienen de sales que no forman líquidos eutécticos.

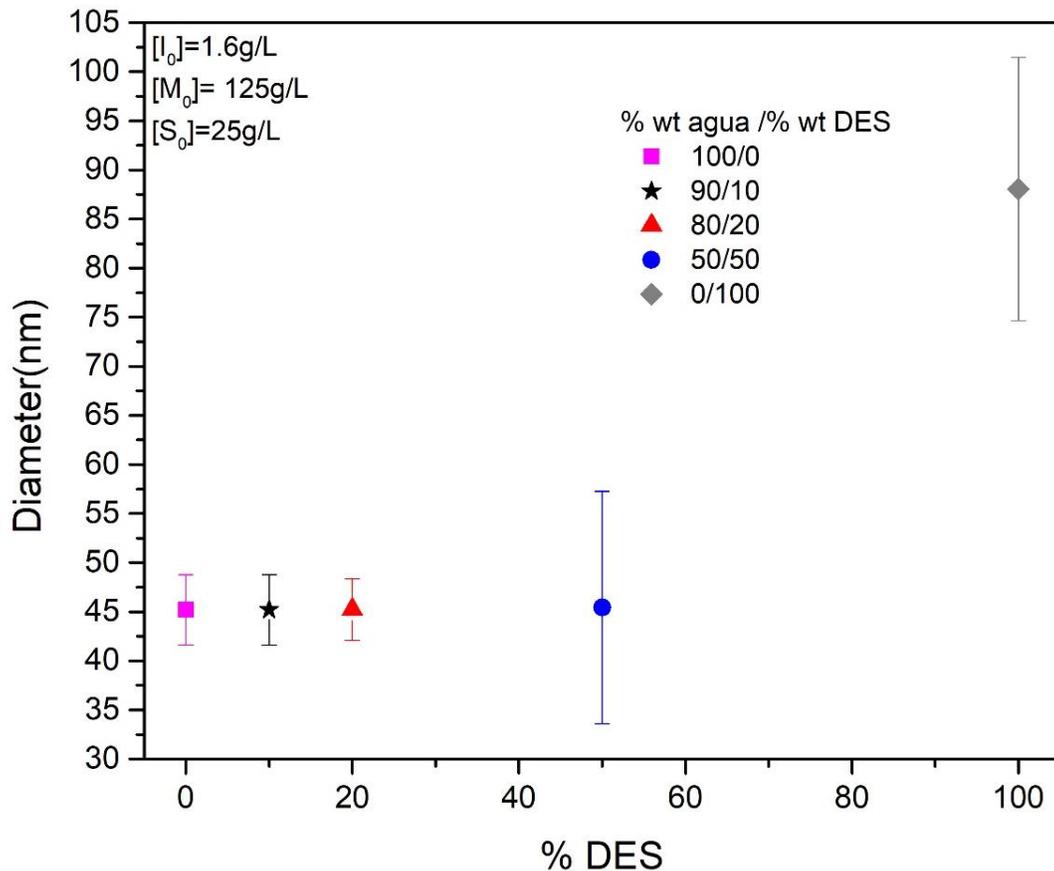


Figura 6.5.1 Efecto de % DES sobre diámetro promedio final

## Distribución de tamaño de partículas (DTP)

En la Figura 6.5.2 se comparan las distribuciones de tamaño de partícula (DTPs) en número finales para las corridas efectuadas con 100% agua y 100% DES como fase continua. En ambos casos se observa una sola población de partículas (distribuciones monomodales).

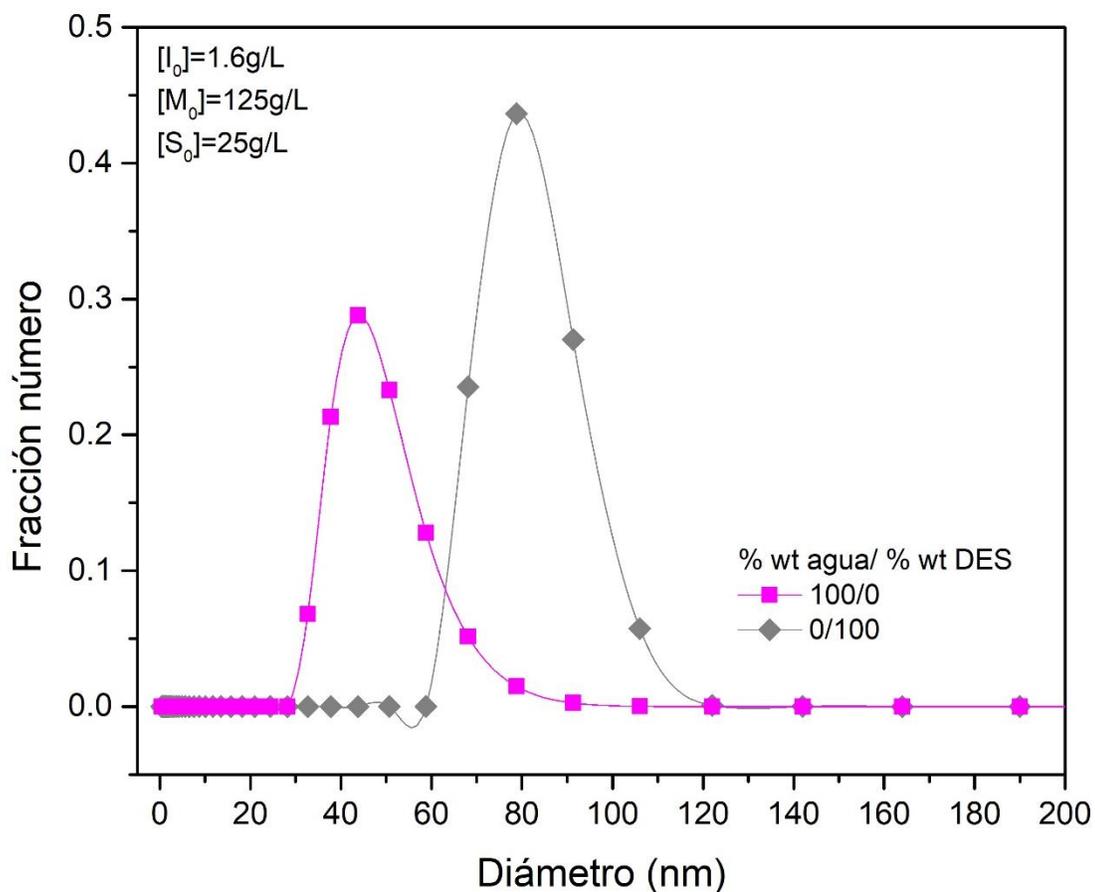


Figura 6.5.2 Distribución de tamaño de partículas en número para finales para las corridas efectuadas con 100% agua y 100% DES como fase continua, a las concentraciones iniciales de iniciador ( $[I]_0$ ), monómero ( $[M]_0$ ) y tensoactivo ( $[S]_0$ ) indicados.

## Distribución de tamaño de partículas (DTP)

En la figura 6.5.3 se muestran las DTPs en volumen que corresponden a las DTPs en número mostradas en la Figura 6.5.2. Se observa la presencia de dos poblaciones en DTP de la polimerización 100%wt DES, lo cual corrobora las imágenes obtenidas mediante SEM donde se observa la presencia de partículas de tamaño micrométrico que, como ya se explicó anteriormente, su formación se atribuye a que ocurre nucleación en gotas de monómero debido a iniciación térmica del monómero ocasionado por el tiempo prolongado de polimerización

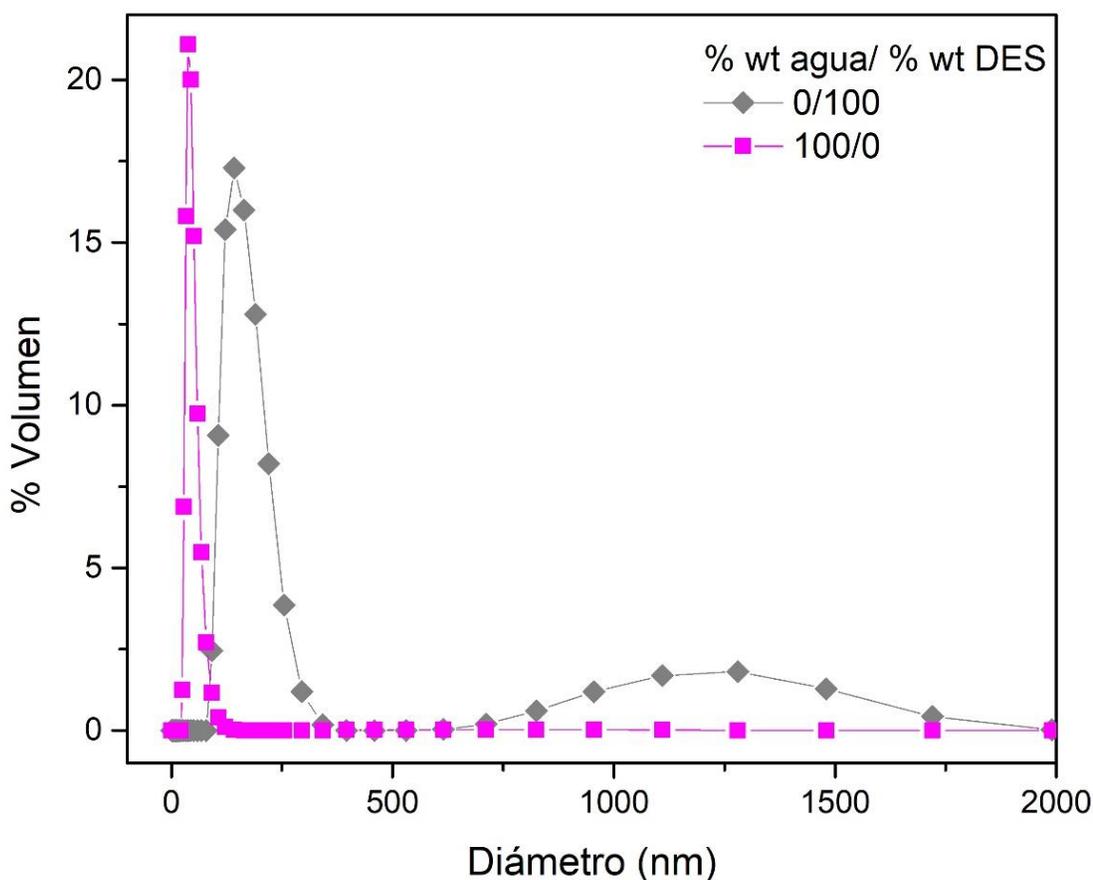


Figura 6.5.3 Distribución de tamaño de partículas en función del % volumen

## 6.6 Cálculo de número de partículas (N)

En la Figura 6.6.1 se muestra el efecto del contenido (%w) de DES presente en la fase continua, en el valor de número de partículas final. Como puede observarse, para el caso de 100% DES, el valor de número de partículas es un orden de magnitud menor comparado con el resto de las corridas. Esto podría deberse a la alta viscosidad del medio. Es bien sabido (Odián 2004) que bajo esta condición los radicales primarios producto de la descomposición térmica del iniciador se difunden en el medio lentamente pudiendo permanecer muy próximos el uno del otro ocasionando su recombinación. Este fenómeno conocido como “efecto jaula”, implica una disminución de la eficiencia del iniciador y por lo tanto del número de partículas.

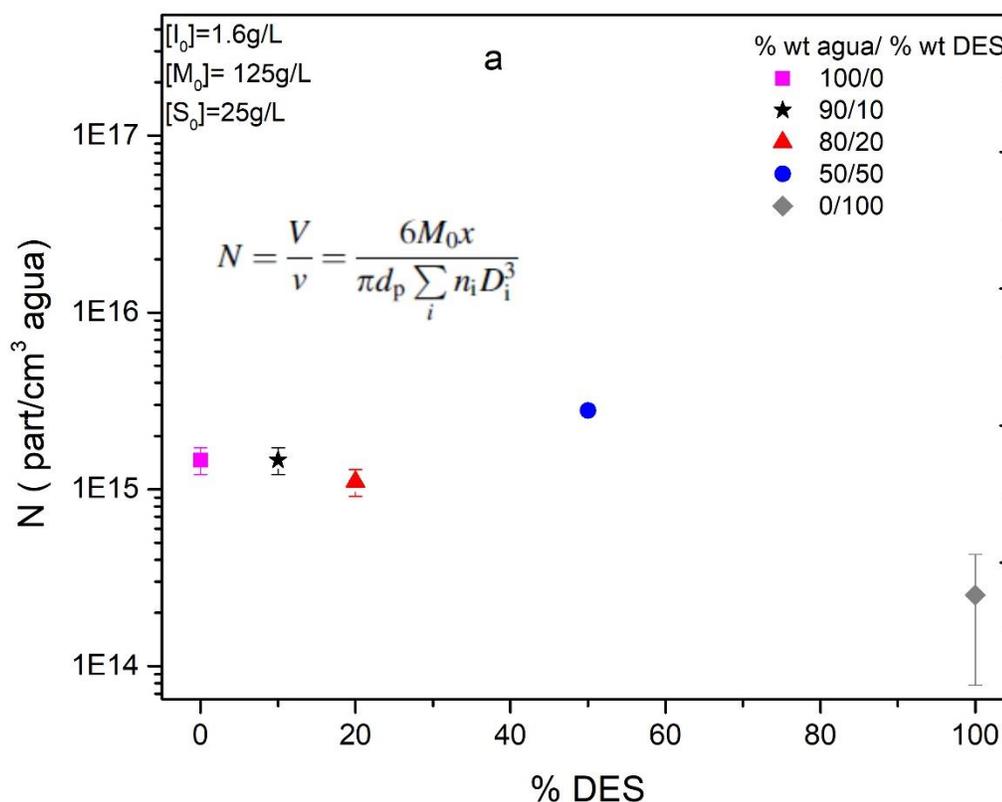


Figura 6.6.1 Efecto de % DES sobre número final de partícula(N)

En la Figura 6.6.1 se muestra el efecto del contenido (%w) de DES presente en la fase continua, en la evolución de número de partículas. Se puede observar que tanto en la corrida 100% DES como en la de 100% agua, en todo momento se incrementa el valor de número de partículas. Este comportamiento debe tomarse con reserva (Carro y Herrera-Ordóñez 2006) ya que podría deberse a un artefacto que tiene su origen en la limitación de la técnica de dispersión de luz para detectar partículas relativamente pequeñas en presencia de otras más grandes. Aquellas partículas que por su tamaño no son detectables eventualmente crecen hasta alcanzar un tamaño en el cual sí son detectables dando el efecto aparente de que número de partículas se está incrementando. Sin embargo, algo importante a destacar aquí es que no se observa una disminución abrupta en el valor de número de partículas que pudiera hacer pensar en una coagulación súbita de partículas que pudiera explicar porque para la corrida 100% DES se obtienen valores de número de partículas un orden de magnitud menor que en la corrida 100% agua, tal como se observa en la figura 6.6.2. Esta diferencia en los valores de número de partículas podría deberse a un número de agregación micelar mayor en el sistema 100% DES que en el sistema 100% agua. Se sabe que a medida que aumenta la polaridad del medio por la presencia de iones aumenta  $a_{ag}$  (M.J.Rosen 1978). El DES es más polar que el agua (Pandey and Pandey 2014) por lo que se espera que en este sistema el valor de  $a_{ag}$  también sea mayor lo que implica menor concentración de micelas disponibles para formar partículas mediante nucleación micelar.

Otra causa posible de la disminución de número de partículas en las polimerizaciones usando 100%wt DES, es que se empleó una velocidad de agitación alta (800 rpm) para poder homogenizar la mezcla de reacción previo a la polimerización. Bajo estas condiciones el área interfacial de las gotas (que normalmente no es significativa comparada con el área interfacial de las micelas) puede incrementarse bastante ocasionando que una parte significativa del tensoactivo que se encuentra formando las micelas migre a la superficie de

las gotas dando lugar a una menor concentración de micelas y, por lo tanto, a valores de número de partículas menores.

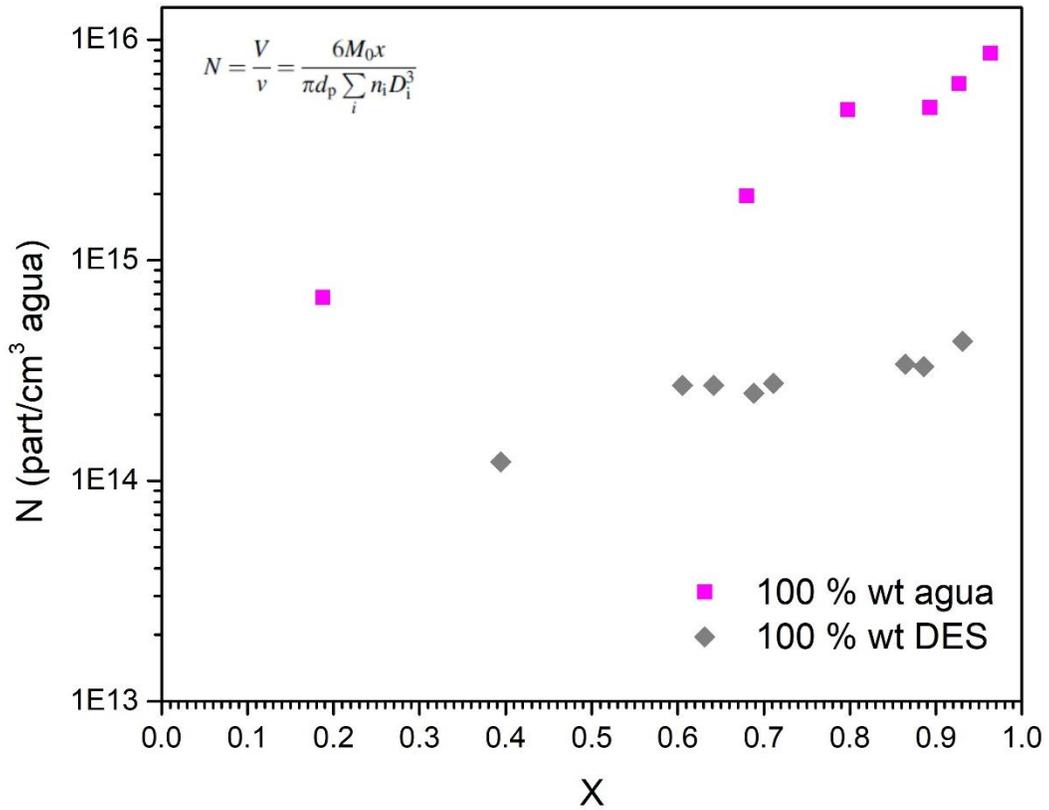


Figura 6.6.2 Evolución del número de partículas (N) para las polimerizaciones en las que se empleó 100% agua y 100% DES ChCl1:2Urea como fase continua.

## 6.7 Conversión en función del tiempo de polimerización.

En la figura 6.7.1 se muestra la conversión monómero en función del tiempo para diversas composiciones de la fase continua. Puede observarse que las polimerizaciones de 100%wt agua hasta las que emplean 50/50 (agua/DES), son relativamente rápidas, se requieren alrededor de 60 minutos para alcanzar su conversión límite. En contraste, la polimerización que emplea 100%wt DES como fase continua, es comparativamente mucho más lenta. De hecho en la figura 6.7.1 tuvo que hacerse un cambio de escala para poder apreciar juntas las curvas de todas las corridas. Puesto que la rapidez de reacción es proporcional a número de partículas, en primera instancia la “lentitud” de la polimerización que usa 100% DES podría atribuirse al menor número de partículas que se forman en este caso como consecuencia del efecto jaula en la descomposición del iniciador así como de la menor disponibilidad de micelas ocasionada por un valor mayor de  $a_{ag}$  y mayor área interfacial de las gotas.

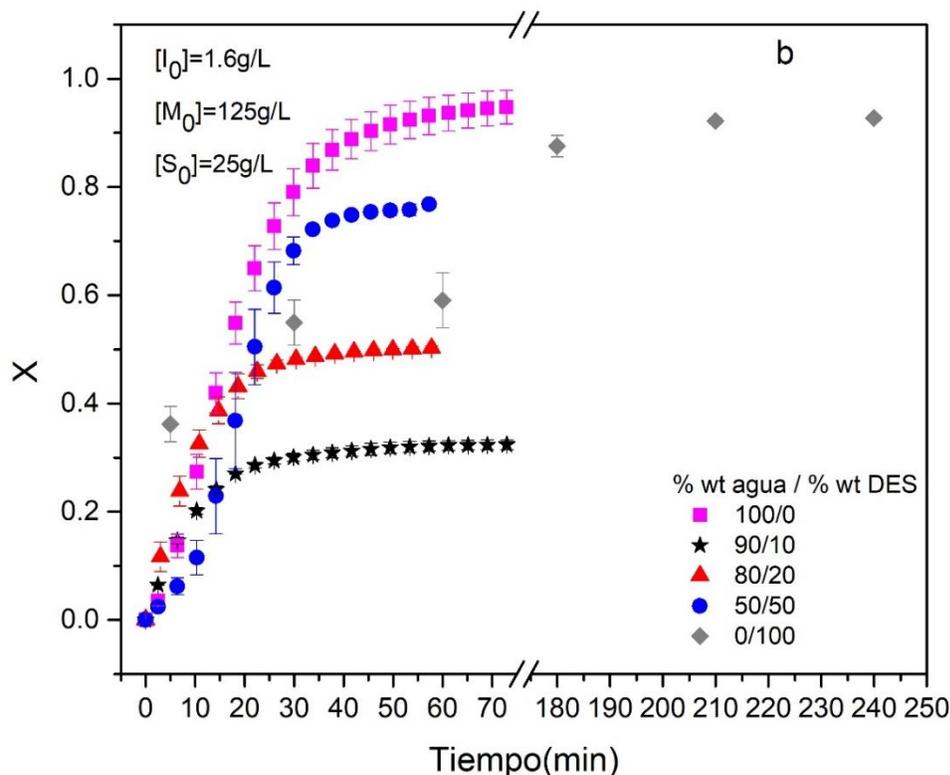
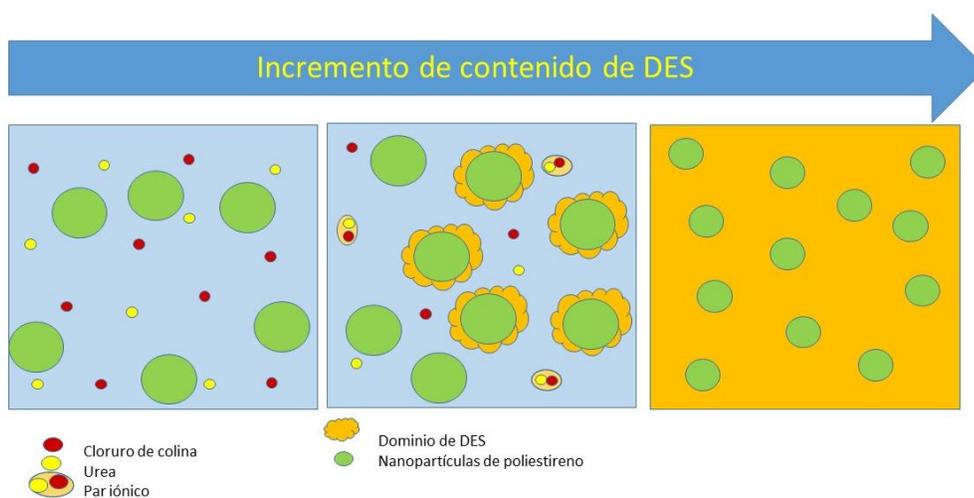


Figura 6.7.1 Efecto de % DES ChCl1:2Urea sobre evolución de conversión de monómero (X)

## Conversión en función del tiempo de polimerización.

Es bien sabido que a mayor concentración de sales (mayor fuerza iónica) un sistema coloidal estabilizado por repulsión electrostática se vuelve menos estable. Las curvas 100/0 y 90/10 de relación peso agua/DES son consistentes con esta idea ya que número de partículas y la rapidez de polimerización  $R_p$  son menores en el segundo caso. A mayores proporciones de DES se esperaría que número de partículas y, por lo tanto, la  $R_p$  fueran menores. Sorprendente y contrariamente a lo esperado, el sistema no se desestabiliza y la  $R_p$  se incrementa para 80/20 y 50/50. Es probable que se tenga un escenario similar al que propone el grupo de Del Monte (Nardecchia et al. 2012). A bajas concentraciones de urea y colina, estas sales se comportan como soluto. Cuando se tiene 100% DES obviamente dichas sales ahora constituyen el disolvente y se comportan como tal. El medio es muy viscoso por lo que se espera que la transferencia de masa de monómero de las gotas a partículas sea mayor, prolongando la polimerización y fomentando la nucleación en gotas por iniciación térmica. Para proporciones intermedias agua/DES podrían existir dominios de DES como los mostrados en la Figura 6.7.2 aunque aún no está claro cómo podrían repartirse los diferentes componentes entre las fases y como se afecta el mecanismo de la polimerización



**Figura 6.7.2 Representación esquemática (hipotética) de cómo cambia la estructura de la fase continua formada por agua y/o DES en sistemas de polimerización en emulsión. Adaptación de modelo propuesto por Del Monte y colaboradores (Nardecchia et al. 2012)**

## 7- Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas de poliestireno mediante síntesis por polimerización en emulsión, haciendo uso de tres medios continuos diferentes, a fin de poder comparar el efecto del solvente eutéctico profundo en la síntesis, así como observar las diferencias morfológicas y en tamaño de las nanopartículas sintetizadas.

El estudio de las variables de polimerización permitió establecer las condiciones para obtener látices de poliestireno mediante síntesis de polimerización en emulsión empleando tres medios continuos diferentes, tales como la concentración de iniciador sobre la respuesta en el tamaño y número de partículas.

El uso de disolventes eutécticos profundos como fase continua en polimerizaciones en emulsión, da lugar a polimerizaciones más lentas debido a la generación de un número de partículas menor y de mayor tamaño comparado con sistemas en los que hay un 50% wt de agua o más en la fase continua. Este valor menor de número de partículas se atribuye a la alta viscosidad del medio que podría estar provocando un decremento en la eficiencia del iniciador debido al efecto jaula y a una menor disponibilidad de micelas ocasionada por un valor mayor del número de agregación micelar y del área interfacial de las gotas; así mismo se observó que la morfología de las nanopartículas no fue la esperada, puesto que la micela en un DES es de morfología alargada mientras que las nanopartículas obtenidas son esféricas.

No es claro porque para relaciones agua/DES intermedias entre los componentes puros se obtienen conversiones límite menores. Se propone como hipótesis que la transición del sistema en el que el DES se comporta como

un soluto sin interacciones entre sus moléculas a un escenario en el que el DES se comporta como el disolvente, podría involucrar la formación de microdominios de DES que estén envolviendo a las partículas de polímero constituyendo una barrera para el transporte de masa de radicales y monómero hacia ellas. Definitivamente se requiere mayor trabajo experimental para validar las hipótesis planteadas en esta tesis.

## 8- Trabajo futuro

Para futuros trabajos de investigación:

- Se propone continuar con experimentos de polimerización de estireno, a fin de obtener el estudio cinético completo empleando las mezclas de % wt agua/%wt DES que no se reportaron en este trabajo.
- Se propone el uso de tensoactivos no iónicos en ambos sistemas, estudiando a detalle el comportamiento morfológico y la cinética de polimerización.
- Se propone monitorear el tamaño de partícula de los látices durante almacenamiento a fin de determinar cuánto tiempo permanece el sistema coloidalmente estable.
- Explorar la posibilidad de medir el potencial zeta de los látices, prestando mayor importancia en las reacciones 100%wt DES a fin conocer el efecto del medio en la estabilización coloidal de las partículas por repulsión electrostática.
- Realizar mediciones de tamaño de micela a diferentes temperaturas y en ambos medios.
- Realizar estudio de velocidad de agitación usando SDS como tensoactivo a fin de observar cual velocidad es más favorable para la síntesis.
- Realizar un estudio del efecto y concentración inicial del tensoactivo en la DTP.

# Apéndices

## Apéndice A. Principio de funcionamiento de las técnicas de caracterización empleadas

En este apéndice se describen las técnicas de dispersión de luz dinámica (DLS) y tensiometría, empleadas para la caracterización del tamaño de partículas y determinación de la CMC de los sistemas estudiados

### A.1 Dispersión de Luz Dinámica

La dispersión de luz es una técnica no destructiva usada en la caracterización de coloides. Se clasifica en dispersión de luz estática (SLS) y dispersión de luz dinámica (DLS). La primera mide la intensidad de luz dispersada en función del ángulo de dispersión, mientras que DLS mide el decaimiento de intensidad de las fluctuaciones.

Al pasar un rayo de luz por una dispersión coloidal, las partículas o gotas dispersan algo de esta luz en todas direcciones. Cuando son partículas pequeñas en comparación con la longitud de onda de luz, la intensidad de luz dispersada es uniforme en todas direcciones, mientras que para partículas de mayor tamaño (250nm), la intensidad de luz dispersada dependerá del ángulo de incidencia. (Carro 2006; Bhattacharjee 2016a)

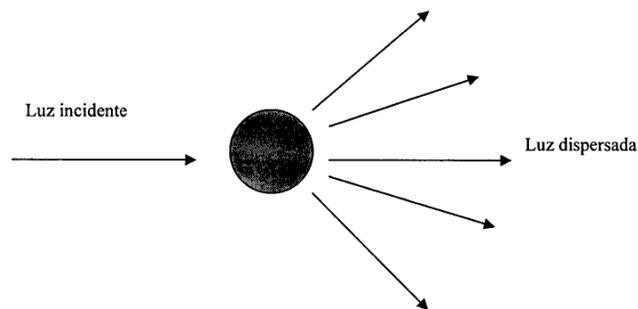


Figura A.0.1 Representación esquemática de la dispersión de luz por una partícula en solución

## A.1 Dispersión de Luz Dinámica

Si la luz es coherente y monocromática, es posible observar fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada que dependen del tiempo. Estas fluctuaciones surgen del hecho que las partículas son de tamaños pequeño y pueden presentar movimiento browniano, por lo cual la distancia entre ellas varía. La velocidad del movimiento browniano se define como coeficiente de difusión de translación ( $D_i$ ).

La interferencia creada por las partículas en la zona iluminada da lugar a fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada hacia el detector conforme las partículas se mueven. Este análisis de la intensidad de fluctuación de luz, puede aportar el coeficiente de difusión de partículas y mediante la ecuación de Stokes-Einstein puede calcularse el radio o diámetro hidrodinámico de las partículas.

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d}$$

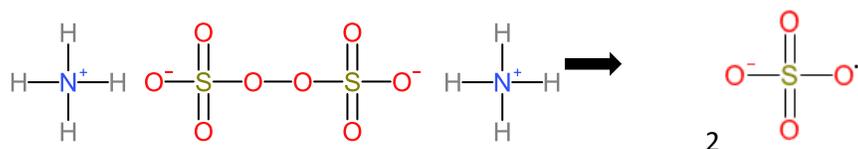
Donde  $D$  es el diámetro hidrodinámico,  $K_b$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $d$  es el coeficiente de difusión de translación y  $\eta$  es la viscosidad de la solución

El diámetro hidrodinámico es un valor que indica cómo se mueve la partícula en un líquido y corresponde al diámetro de una esfera que tiene el mismo valor de  $D$  que la partícula. Sin embargo,  $D$  no solo depende del tamaño de partícula, sino también de la fuerza iónica del medio, ya que una baja conductividad afectara la capa eléctrica que rodea las partículas reduciendo así su movimiento difusivo dando como resultado tamaños de partículas mayores.

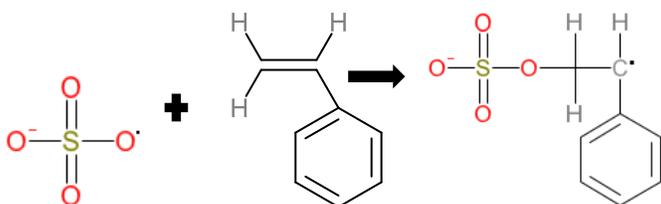
## Apéndice B. Metodología de reacción de polimerización por radicales libres

### Iniciación:

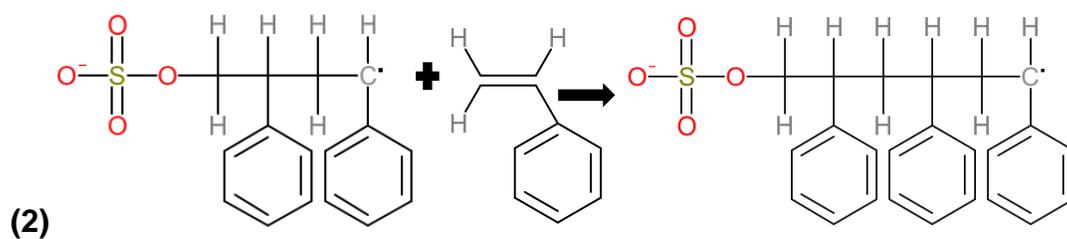
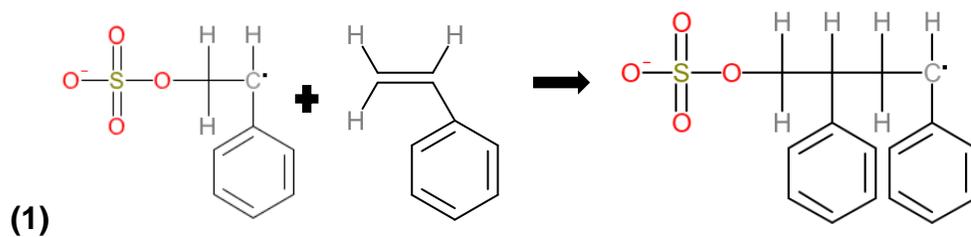
Primera etapa:



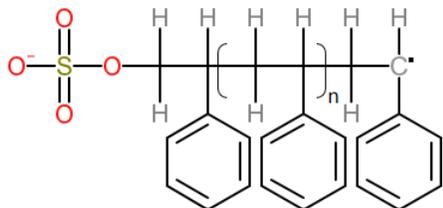
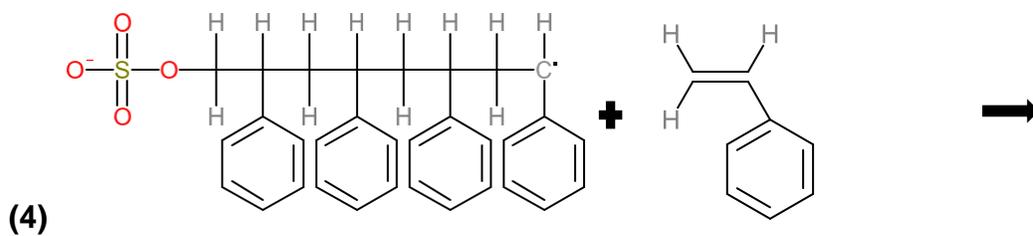
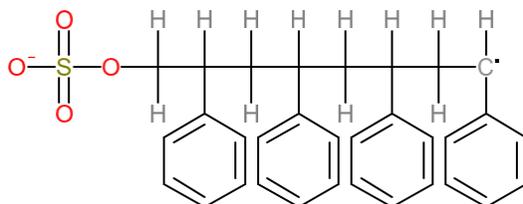
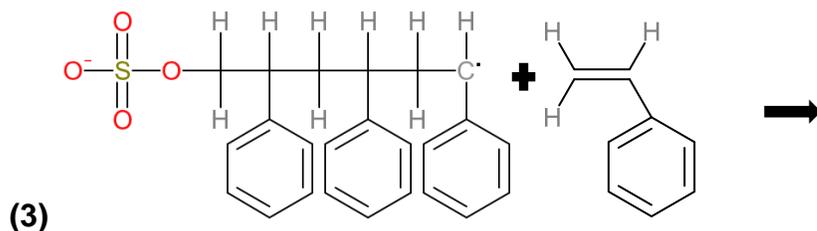
Segunda etapa:



### Propagación

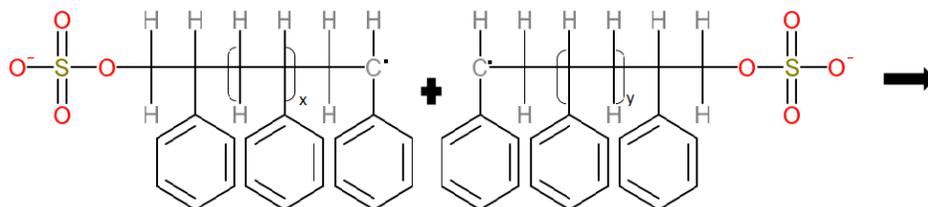


## Apéndice B. Metodología de reacción de polimerización por radicales libres

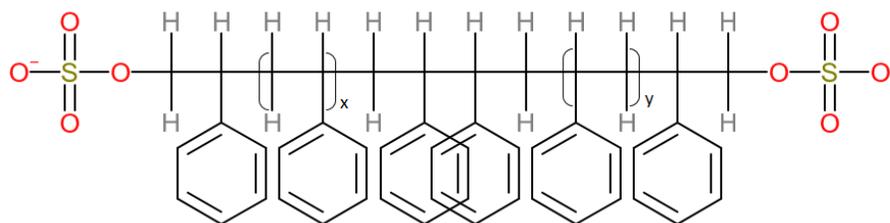
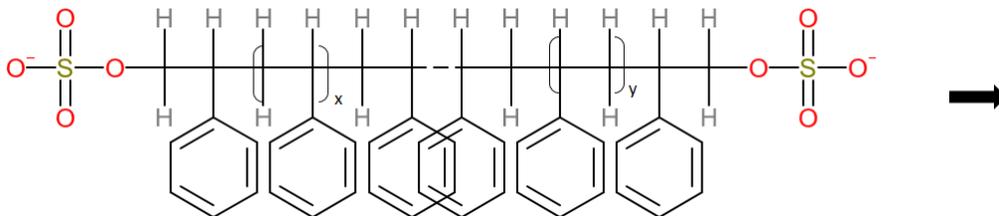


### Terminación

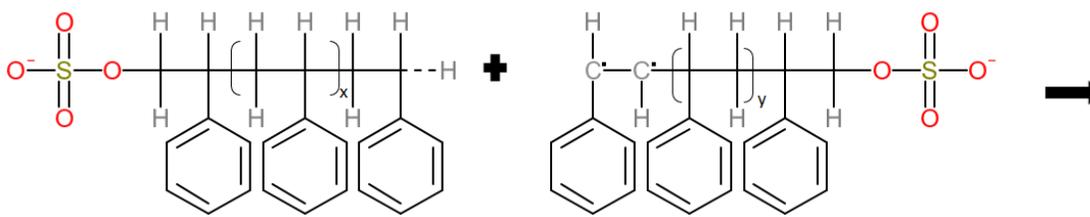
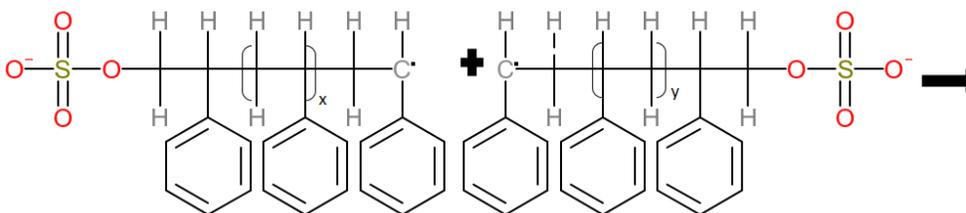
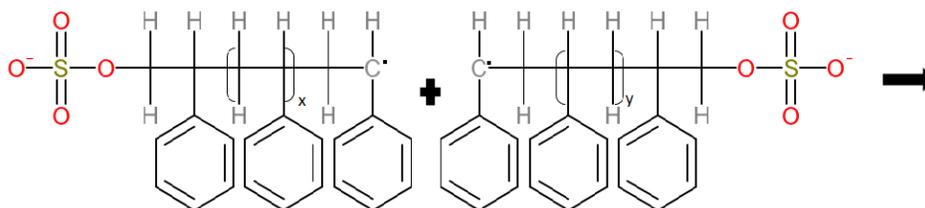
#### Por combinación



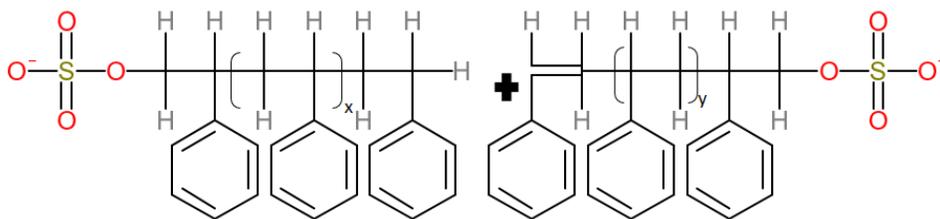
Apéndice B. Metodología de reacción de polimerización por radicales libres



Por desproporción



Apéndice B. Metodología de reacción de polimerización por radicales libres



## Bibliografía

- Abbott, Andrew P, David Boothby, Glen Capper, David L Davies, and Raymond K Rasheed. 2004. "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids : Versatile Alternatives to Ionic Liquids," no. 9: 9142–47.
- Abbott, Andrew P, Glen Capper, David L Davies, Raymond K Rasheed, and Vasuki Tambyrajah. 2003. "Novel Solvent Properties of Choline Chloride / Urea Mixtures," no. November 2002: 70–71.
- Alonso, Diego A., Alejandro Baeza, Rafael Chinchilla, Gabriela Guillena, Isidro M. Pastor, and Diego J. Ramón. 2016. "Deep Eutectic Solvents: The Organic Reaction Medium of the Century." *European Journal of Organic Chemistry* 2016 (4): 612–32. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201501197>.
- Ana Zaragoza Martínez. 2012. "Propiedades Bioquímicas de Tensioactivos Biológicos de Origen Bacteriano."
- Anderson, C D, E S Daniels, Pil Joong, Yoon Chang, and Dae Han. 2003. "Emulsion Polymerisation and Latex Applications." *Macromolecules* 14 (336): 2171–83. <https://doi.org/10.1002/pi.4980200519>.
- Arnold, T., A. J. Jackson, A. Sanchez-Fernandez, D. Magnone, A. E. Terry, and K. J. Edler. 2015. "Surfactant Behavior of Sodium Dodecylsulfate in Deep Eutectic Solvent Choline Chloride/Urea." *Langmuir* 31 (47): 12894–902. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02596>.
- Bhattacharjee, Sourav. 2016a. "DLS and Zeta Potential - What They Are and What They Are Not?" *Journal of Controlled Release* 235: 337–51. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>.
- . 2016b. "Review Article DLS and Zeta Potential – What They Are and What They Are Not ?" *Journal of Controlled Release* 235: 337–51. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>.

- Carro , Herrera-Ordóñez, Jorge. 2006. “Kinetics of Styrene Minisuspension Polymerization Using a Mixture PVA – SDS as Stabilizer” 47: 3336–43. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.029>.
- Carro, Shirley. 2006. “Estudio de La Cinética de Polimerización En Emulsión de Estireno Mediante La Técnica de Fraccionamiento Por Flujo Bajo Un Campo de Flujo Asimétrico.”
- Chern, Chorng-shyan, Jiang-jen Lin, Yan-liang Lin, and Shu-zhen Lai. 2006. “Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization in the Presence of Montmorillonite” 42: 1033–42. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.11.006>.
- Coen, Emma M, Robert G Gilbert, Bradley R Morrison, Hartmann Leube, and Sarah Peach. 1998. “Modelling Particle Size Distributions and Secondary Particle Formation in Emulsion Polymerisation” 39 (26): 7099–7112.
- Farías, Lorena. 2009. “Estudio de Los Factores Determinantes de La Distribución de Tamaño de Partícula En La Polimerización En Emulsión y Su Aplicación En La Síntesis de Partículas Nanométricas Núcleo – Coraza.” *Tesis Doctoral, CIQA*.
- G.Gilbert, Robert. 1995. “Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach.”
- Gorke, Johnathan, Friedrich Sreenc, and Romas Kazlauskas. 2010. “Toward Advanced Ionic Liquids . Polar , Enzyme-Friendly Solvents for Biocatalysis.” *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 40–53. <https://doi.org/10.1007/s12257-009-3079-z>.
- Hammond, Oliver S, Daniel T Bowron, and Karen J Edler. 2016. “Liquid Structure of the Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent (Reline) from Neutron Diffraction and Atomistic Modelling.” *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c5gc02914g>.
- Harada, Makoto, Mamoru Nomura, Hideki Kojima, Wataru Eguchi, and Shinji Nagata. 1972. “Rate of Emulsion Polymerization of Styrene.” *Journal of Applied Polymer Science* 16 (4): 811–33. <https://doi.org/10.1002/app.1972.070160402>.
- Harkins, William D. 1946. “A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion

- Polymerization. II [2].” *The Journal of Chemical Physics* 14 (1): 47–48.  
<https://doi.org/10.1063/1.1724062>.
- Herrera-Ordoñez, Jorge; Olayo Roberto. 2000. “On the Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization Above CMC . II . Comparison with Experimental Results” 38: 2219–31.
- Herrera-Ordoñez, Jorge. 2000. “Aspectos Cinéticos de Polimerización y Copolimerización En Emulsión.” *Tesis Doctoral, UAM*.
- Herrera-Ordoñez, Jorge, Roberto Olayo, and Shirley Carro. 2004. “The Kinetics of Emulsion Polymerization : Some Controversial Aspects.” *Journal of Macromolecular Science C44* (3): 207–29. <https://doi.org/10.1081/MC-200029313>.
- Hoff, Dik. n.d. “Kinetics of Emulsion Polymerization.”
- Josue D. Mota-Morales, Regina J.Sanchez-Lejia, Arturo Carranza, John A.Pojman, Francisco del Monte, Gabriel Luna-Barcenas. 2017. “Free-Radical Polymerizations of and in Deep Eutectic Solvents: Green Synthesis of Functional Materials.” *Progress in Polymer Science*.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.09.005>.
- Khandelwal, Sarita, Yogesh Kumar Tailor, and Mahendra Kumar. 2016. “Deep Eutectic Solvents (DESs) as Eco-Friendly and Sustainable Solvent/Catalyst Systems in Organic Transformations.” *Journal of Molecular Liquids* 215: 345–86.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.015> Review.
- Li, Xiaoxia, and Kyung Ho Row. n.d. “Development of Deep Eutectic Solvents Applied in Extraction and Separation,” 1–46. <https://doi.org/10.1002/jssc.201600633>.This.
- M.J.Rosen. 1978. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. John Wiley & Sons.  
<https://doi.org/10.2307/1511104>.
- Mota-Morales, Josué D., Regina J. Sánchez-Lejia, Arturo Carranza, John A. Pojman, Francisco del Monte, and Gabriel Luna-Bárcenas. 2018. “Free-Radical Polymerizations of and in Deep Eutectic Solvents: Green Synthesis of Functional

- Materials.” *Progress in Polymer Science* 78: 139–53.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.09.005>.
- Nardecchia, Stefania, María C. Gutiérrez, M. Luisa Ferrer, Matilde Alonso, Isabel M. López, J. Carlos Rodríguez-Cabello, and Francisco Del Monte. 2012. “Phase Behavior of Elastin-like Synthetic Recombinamers in Deep Eutectic Solvents.” *Biomacromolecules* 13 (7): 2029–36. <https://doi.org/10.1021/bm300200e>.
- Nomura, Mamoru, et al. 2005. “Emulsion Polymerization : Kinetic and Mechanistic Aspects,” 1–128. <https://doi.org/10.1007/b100116>.
- Nomura, Mamoru, Makoto Harada, and Wataru Eguchi. 1972. “Effect of Stirring on the Emulsion Polymerization of Styrene” 16: 835–47.
- Odian, George. 2004. *Principles of Polymerization*.
- Olarte, Areli Munive. 2018. “Desarrollo de Un Nanocomposito Mediante La Incorporación de Nanomateriales En Una Matriz Polimérica : Síntesis ,Caracterización y Biocompatibilidad.”
- Oliver S. Hammond, Daniel T. Bowron, and Karen J. Edler. 2017. “Effect of Water upon Deep Eutectic Solvent Nanostructure: An Unusual Transition from Ionic Mixture to Aqueous Solution.” *Angewandte Chemie International Edition*.
- Oropeza, Nayelli y Díaz Viridiana. n.d. “Síntesis y Caracterización de Partículas Poliméricas Núcleo-Coraza Entrecruzada.” *Tesis Licenciatura*.
- Pandey, Ashish, and Siddharth Pandey. 2014. “Solvatochromic Probe Behavior within Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents: Effect of Temperature and Water.”
- Pérez-garcía, María Guadalupe, Maria Concepcion Gutierrez, David Mota-morales, Gabriel Luna-barceñas, and Francisco Monte. 2016. “Synthesis of Biodegradable Macroporous Poly ( L-Lactide )/ Poly (ε -Caprolactone ) Blend Using Oil-in-Eutectic-Mixture High Internal Phase Emulsions as Template.”  
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b04830>.

- Sanchez-Fernandez, A., K. J. Edler, T. Arnold, R. K. Heenan, L. Porcar, N. J. Terrill, A. E. Terry, and A. J. Jackson. 2016. "Micelle Structure in a Deep Eutectic Solvent: A Small-Angle Scattering Study." *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (20): 14063–73. <https://doi.org/10.1039/c6cp01757f>.
- Sanchez-fernandez, Adrian, Thomas Arnold, Andrew J Jackson, Sian L Fussell, Richard K Heenan, A Campbell, and Karen J Edler. 2016. "Micellization of Alkyltrimethylammonium Bromide Surfactants in Choline Chloride : Glycerol Deep Eutectic Solvent †," 33240–49. <https://doi.org/10.1039/c6cp06053f>.
- Singh, Gagandeep, Gurbir Singh, and Tejwant Singh Kang. 2018. "Aggregation Behavior of Sodium Dioctyl Sulfosuccinate in Deep Eutectic Solvents and Their Mixtures with Water: An Account of Solvent's Polarity, Cohesiveness, and Solvent Structure." Research-article. *ACS Omega* 3: 13387–98. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01637>.
- Smith, Emma L, Andrew P Abbott, and Karl S Ryder. 2014. "Deep Eutectic Solvents ( DESs ) and Their Applications." *Chemical Reviews*, 11060–82.
- Stuart C. Thickett a, Robert G. Gilbert b. 2007. "Emulsion Polymerization : State of the Art in Kinetics and Mechanisms" 48 (24): 6965–91. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.031>.
- Villafaña, Juan José Mendoza. 2014. "DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO BASE AGUA AUTO-RETICULABLE A TEMPERATURA AMBIENTE." *Tesis Maestría, CIQA*.
- Wadekar, Vishwas V. 2016. "Ionic Liquids as Heat Transfer Fluids – An Assessment Using Industrial Exchanger Geometries." *Applied Thermal Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.04.156>.
- Warra, Saffron J. Bryant Rob Atkinb and Gregory G. 2015. "Spontaneous Vesicle Formation in a Deep Eutectic Solvent." <https://doi.org/10.1039/C5SM02660A>.
- Yadav, Anita, and Siddharth Pandey. 2014. "Densities and Viscosities of (Choline Chloride + Urea) Deep Eutectic Solvent and Its Aqueous Mixtures in the

Temperature Range 293.15 K to 363.15 K.” *Journal of Chemical and Engineering Data* 59 (7): 2221–29. <https://doi.org/10.1021/je5001796>.

Zhang, Qinghua, Karine De Oliveira Vigier, Sébastien Royer, and François Jérôme. 2012. “Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications.” *Chemical Society Reviews* 41 (21): 7108–46. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>.