



**Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.  
División de Estudios de Posgrado**

# **SÍNTESIS DE POLIESTIRENO VÍA RAFT MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MINIEMULSIÓN**

**Tesis que presenta**

**Ing. Isis Rodríguez Sánchez**

**Para obtener el grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Egresado del programa de maestría en ciencia de materiales con  
el acuerdo de reconocimiento de validez oficial de estudios 964031**

**Chihuahua, Chih.**

**Enero de 2005.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, así como al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. por apoyo otorgado.

Al Dr. E. Armando Zaragoza Contreras ya que sin su apoyo, conocimiento y entusiasmo no hubiera sido posible la realización de mi tesis. Agradezco que haya confiado en mí para formar parte de su equipo de trabajo y permitirme realizar esta investigación.

Agradezco ampliamente al Dr. Ramiro Guerrero Santos, por su apoyo incondicional, así como a la Ing. Tania P. Ramírez, M en C. Hortensia Maldonado Textle y a los integrantes del laboratorio de Química de Polímeros del Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, por su apoyo otorgado en la elaboración de mi tesis.

Al Dr. Ramiro Guerrero Santos, al Dr. Sergio Gabriel Flores Gallardo y al Dr. Mario Daniel Glossman Mitnik que revisaron, evaluaron y fungieron como sinodales de mi tesis.

Agradezco de antemano al M. en C. Oscar Eduardo Ayala Valenzuela, a la Dra. Hilda E. Esparza Ponce, a la Ing. Claudia A. Hernández Escobar, al Ing. Daniel Lardizábal Gutiérrez, al Ing. Miguel Orozco, al Dr. Francisco Paraguay Delgado, al Ing. Iván Templeton y al Ing. Roal Torres Sánchez, por toda su ayuda y consejos que siempre me han brindado.

La realización de mi tesis no hubiera sido posible sin la compañía de todos mis compañeros y amigos de generación y a todos aquellos que se han convertido en mis amigos a lo largo de la elaboración de este proyecto. Pero sobre todo agradezco a mi gran amigo Luis Abraham Talamantes López y a mis grandes amigas María del Socorro Corral, Verónica Gallegos, Yadira Gochi Ponce, Ana Lilia González Reyes, Karla Alexandra Palacios y Gabriela Reyes Duran, ya que ellos me han brindado su ayuda, su entusiasmo y sus consejos para seguir adelante en este paso tan importante.

La culminación de este proyecto fue posible sobre todo por el gran apoyo de mis padres Martha y José y mis hermanos Katty, Afrodita y Ramses. Agradezco todos sus consejos, su compañía, su apoyo en los momentos difíciles y sus risas en los buenos tiempos. Pero sobre todo a Dios, por permitirme existir y estar rodeada de tantas personas tan maravillosas.

Gracias a Todos.

**ÍNDICE**

<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>1</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>II. ANTECEDENTES</b> .....	<b>3</b>
<b>III. JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>9</b>
<b>IV. HIPÓTESIS</b> .....	<b>10</b>
<b>V. OBJETIVO</b> .....	<b>11</b>
5.1 Metas .....	11
<b>VI. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>12</b>
6.1 Polimerización radicalica convencional. ....	12
6.1.1 Mecanismo de polimerización por radicales libres .....	12
6.2 Polimerización radicalica viviente/controlada .....	14
6.3 Polimerización de sistemas dispersos .....	22
6.3.1 Polimerización en emulsión .....	23
6.3.2 Polimerización en miniemulsión .....	24
<b>VII. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>26</b>
7.1 Materiales .....	26
7.2 Destilación a presión reducida .....	26
7.3 Purificación de iniciadores .....	28
7.4 Concentración Micelar Crítica (CMC) .....	29
7.5 Polimerización en emulsión .....	30
7.6 Polimerización en miniemulsión .....	32
7.7 Cálculo de conversión .....	34
7.8 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	36
7.9 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	36
7.10 Preparación de muestras para GPC .....	37
7.11 Dispersión cuasielástica de Luz (QLS) .....	38
<b>VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>39</b>
8.1 Polimerización en emulsión .....	40
8.2 Polimerización en miniemulsión convencional. ....	47
8.3 Polimerización en miniemulsión vía RAFT. ....	65
8.4 Copolimerización de PFSt co BuA .....	92
<b>IX. CONCLUSIONES</b> .....	<b>96</b>
<b>X. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>99</b>

## Índice de Esquemas

<i>Esquema 1.1. Mecanismo propuesto del proceso RAFT</i> .....	4
<i>Esquema 6.1. Los cuatro mecanismos generales para LRP</i> .....	17
<i>Esquema 6.2 Mecanismo de polimerización por radicales libres estables</i> .....	18
<i>Esquema 6.3. Mecanismo de polimerización por transferencia de átomos</i> .....	19
<i>Esquema 6.4 Mecanismo de polimerización de transferencia de cadenas por adición-fragmentación reversible</i> .....	20
<i>Esquema 6.5 Transferencia degenerativa</i> .....	21
<i>Esquema 8.1 Característica general de un agente de transferencia mediante el proceso RAFT</i> .....	76

## Índice de Figuras

<i>Figura 6.1 Representación esquemática de una polimerización en emulsión</i> .....	24
<i>Figura 6.2 Esquema para la formación de una miniemulsión inducida por ultrasonido</i> .....	25
<i>Figura 7.1 Arreglo para realizar la destilación de monómeros al vacío</i> .....	27
<i>Figura 7.2 Equipo utilizado para la determinación de la concentración micelar crítica del surfactante</i> ..	30
<i>Figura 7.3 Reactor empleado para las polimerizaciones en emulsión y en miniemulsión</i> .....	31
<i>Figura 8.1 Concentración micelar crítica del dodecil sulfato de sodi</i> .....	51
<i>Figura 8.2 Cinética de polimerización para sistemas en miniemulsión con: AIBN, KPS y V-40</i> .....	58
<i>Figura 8.3 Velocidad de polimerización máxima para KPS, AIBN y c) V-40</i> .....	60
<i>Figura 8.4 Micrografías de látex de poliestireno mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)</i> ..	63
<i>Figura 8.5 Curvas de conversión contra tiempo para polimerizaciones en miniemulsión con AIBN</i> .....	68
<i>Figura 8.6 Gráficas de velocidad para la polimerización en miniemulsión con AIBN/RAFT</i> .....	68
<i>Figura 8.7 Curvas de conversión para polimerizaciones en miniemulsión con KPS/RAFT</i> .....	71
<i>Figura 8.8 Graficas de velocidad para polimerizaciones en miniemulsión con KPS/RAFT</i> .....	71
<i>Figura 8.9 Velocidad de polimerización máxima para un sistema en miniemulsión con AIBN/RAFT</i> .....	75
<i>Figura 8.11 Peso molecular promedio en número con AIBN /RAFT</i> .....	80
<i>Figura 8.12 Peso molecular promedio en número con KPS/RAFT</i> .....	80
<i>Figura 8.13 Polidispersidad para sistemas en miniemulsión con AIBN/RAFT</i> .....	81
<i>Figura 8.14 Polidispersidad para sistemas en miniemulsión con KPS/RAFT</i> .....	82
<i>Figura 8.15 Distribución de peso molecular para una polimerización con AIBN/RAFT</i> .....	84
<i>Figura 8.16 Distribución de peso molecular para una polimerización con KPS/AIBN</i> .....	85
<i>Figura 8.17 Distribución del peso molecular para tres sistemas en miniemulsión con KPS/RAFT</i> .....	86
<i>Figura 8.18 Determinación del tamaño de partícula mediante dispersión cuasielástica de luz para una polimerización en miniemulsión con AIBN/RAFT</i> .....	89

<i>Figura 8.19</i> Micrografías de látex de poliestireno funcionalizado con AIBN/RAFT mediante microscopía electrónica de transmisión.....	90
<i>Figura 8.20</i> Micrografías de látex de poliestireno funcionalizado con KPS/RAFT mediante microscopía electrónica de transmisión.....	91
<i>Figura 8.21</i> Porcentaje de conversión contra tiempo para la copolimerización de PFSt con BuA .....	92
<i>Figura 8.22</i> Distribución de peso molecular para un copolímero en bloques de polímero funcionalizado con RAFT de estireno con acrilato de butilo.....	94

### Índice de Tablas

<i>Tabla 7.1</i> Recristalización de Iniciadores.....	29
<i>Tabla 7.2</i> Composición de las polimerizaciones en emulsión.....	31
<i>Tabla 7.3</i> Composición de las polimerizaciones en miniemulsión convencional.....	33
<i>Tabla 7.4</i> Formulaciones utilizadas en miniemulsión con agente de transferencia $R_w$ .....	33
<i>Tabla 8.1</i> Formulación utilizada para las polimerizaciones en emulsión.....	41
<i>Tabla 8.2</i> Polimerización en emulsión con agente de transferencia vía RAFT <sup>a</sup> .....	42
<i>Tabla 8.3</i> Tiempo de Ultrasonificación.....	49
<i>Tabla 8.4</i> Formulaciones utilizadas para la polimerización en miniemulsión.....	52
<i>Tabla 8.5</i> Polimerización en miniemulsión convencional.....	54
<i>Tabla 8.7</i> Formulación final .....	64
<i>Tabla 8.8</i> Formulación utilizada para la polimerización en miniemulsión con $R_w$ .....	67
<i>Tabla 8.9</i> Polimerización en miniemulsión de estireno con agente de transferencia vía RAFT.....	74
<i>Tabla 8.10</i> Velocidad de Polimerización máxima en miniemulsión con agente de transferencia RAFT.....	78
<i>Tabla 8.11</i> Pesos Moleculares y Polidispersidad.....	79
<i>Tabla 8.12</i> Número de Partículas .....	87
<i>Tabla 8.13</i> Composición de la co-polimerización de PFSt co BuA.....	92
<i>Tabla 8.14</i> Pesos moleculares de copolímero PFSt – BuA.....	93

## **RESUMEN**

Se sintetizaron homopolímeros de estireno con carácter viviente mediante el proceso de polimerización de adición fragmentación reversible RAFT en sistemas miniemulsificados. El agente RAFT fue un derivado del ácido ditiobenzoico que se sintetizó en el Centro de Investigación en Química Aplicada, CIQA. Con la finalidad de evaluar la eficiencia del agente RAFT se varió la concentración del mismo y se emplearon AIBN y KPS como iniciadores. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados con microscopia electrónica de transmisión, TEM, dispersión de luz, QLS, cromatografía de permeación en gel, GPC, así como las cinéticas de reacción. De acuerdo a las cinéticas de polimerización, se obtuvieron periodos de inhibición menores a los reportados con otros sistemas, así como tiempos de reacción bajos (9 horas). Del análisis de GPC puede observarse que se obtuvieron conductas de carácter viviente controlado, presentando crecimiento de peso molecular lineal. De acuerdo a los resultados QLS y TEM, se corroboró la presencia de diferentes mecanismos de nucleación, los cuales se presentan mayormente con el KPS. Finalmente, para comprobar la funcionalidad de los homopolímeros se realizó una prueba de copolimerización con acrilato de butilo, obteniendo copolímeros con propiedades elastoméricas.

## **ABSTRACT**

Styrene homopolymers with living behavior was synthesized; employing reversible addition/fragmentation chain-transfer polymerization (RAFT) in miniemulsion systems. The RAFT agent was a dithiobenzoic acid derivate, synthesized in the Applied Chemistry Research Center, CIQA. With the purpose of evaluating the efficiency of the RAFT agent, the concentration of the same one and employed conventional initiators, AIBN and KPS was varied. The obtained polymers were characterized with Transmission Electronic Microscopic, TEM, Quasielastic Light Scattering, QLS, Gel Permeation Chromatography, GPC, and reaction's kinetics. According to the kinetic, smaller periods of inhibition to the reported ones with other systems, as well as low times of reaction were obtained (9 hours). From the GPC analysis it can be observed that behavior of living character were obtained, displaying growth of linear molecular weight. According to the results of QLS and TEM, the presence of different mechanisms from nucleation was corroborated, mainly with the KPS. Finally, to verify the functionality of the homopolymers, a test of copolymerization with of butyl acrylate was made, obtaining copolymers with elastomeric properties.

## I. INTRODUCCIÓN

La polimerización por radicales libres es el proceso más ampliamente utilizado para la síntesis de polímeros, es rápida y sencilla, además, no requiere condiciones extremas y se polimerizan una gran cantidad de monómeros. Sin embargo, tiene un control pobre sobre la tacticidad del polímero, funcionalidad y polidispersidad. Por esto, cuando se requiere controlar estos parámetros se recurre a la polimerización iónica, la cual no obstante necesita de condiciones especiales, se inhibe fácilmente en sistemas dispersos y no es aplicable a un amplio número de monómeros.

Por esta causa, durante años se ha buscado obtener control sobre la polidispersidad y funcionalidad de los homopolímeros por nuevos métodos radicálicos para lograr así copolímeros en bloques definidos. Las técnicas de más éxito, hasta el momento, han sido la polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) y la polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMP). Sin embargo, en años recientes se ha dado un crecimiento importante a nivel laboratorio de la polimerización por transferencia de cadenas mediante adición-fragmentación reversible (RAFT). Este proceso fue anunciado en 1998 por su creador Ezio Rizzardo y consiste en el uso de agentes de transferencia de cadenas, generalmente ditionoesteres, que se adicionan secuencialmente a la cadena polimérica convirtiéndola en una cadena durmiente, para luego fragmentarse y darle un carácter viviente al radical fragmentado. Este equilibrio entre cadenas durmientes y en crecimiento permite que las cadenas crezcan uniformemente.

Las bondades del RAFT son amplias, ya que a diferencia de las técnicas ATRP y NMP, no necesita catalizadores y puede llevarse a cabo en intervalos de temperatura moderados (desde temperatura ambiente hasta más de 120°C) por lo que es una técnica bastante atractiva para aplicaciones industriales.

Como sabemos, dentro de la industria la técnica de polimerización en emulsión es una de las más utilizadas, debido a que no presenta problemas de remoción de calor o incremento de la viscosidad, tampoco implica el uso de disolventes caros ni su recuperación y se aplica a una gran cantidad de monómeros.

En el caso específico del RAFT se ha probado que al utilizar agentes de transferencia de carácter altamente hidrofóbico en emulsión, estos no realizan mecanismos de difusión hacia las partículas poliméricas en crecimiento, desplazándose de la reacción formando otra fase en el sistema pero obteniendo una polimerización de modo convencional.

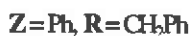
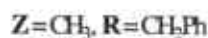
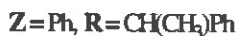
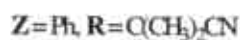
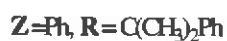
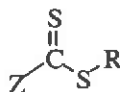
Ahora bien, es factible realizar la polimerización en un sistema miniemulsificado, donde el proceso de nucleación es distinto, por lo que ni estos agentes ni el monómero tienen que difundirse a través de la fase acuosa; de modo que cada gota constituye un “nanoreactor” en masa, en el que se ha probado que la polimerización vía RAFT es posible.

De forma general, este trabajo involucra un bosquejo en los avances que ha tenido la polimerización vía RAFT en sistemas en miniemulsión. Por otro lado, el marco teórico se enfocó en la polimerización radicalica viviente mediante mecanismos de terminación y transferencia reversibles (NMP, ATRP, RAFT y DT); también se incluyó una breve introducción a los sistemas de polimerización en medios dispersos, especialmente la emulsión y la miniemulsión. En el desarrollo experimental se abarcó, la polimerización en emulsión utilizando un agente de transferencia RAFT, la estabilización de la polimerización en miniemulsión de modo convencional y su realización con agente RAFT, paralelo a esto se determinó la concentración micelar crítica del surfactante. Por otro lado se determinó cinética de conversión, velocidad de polimerización máxima y se caracterizaron los látexes de poliestireno utilizando QLS, SEM, TEM. Por último, se exponen las conclusiones encontradas en este trabajo de investigación.



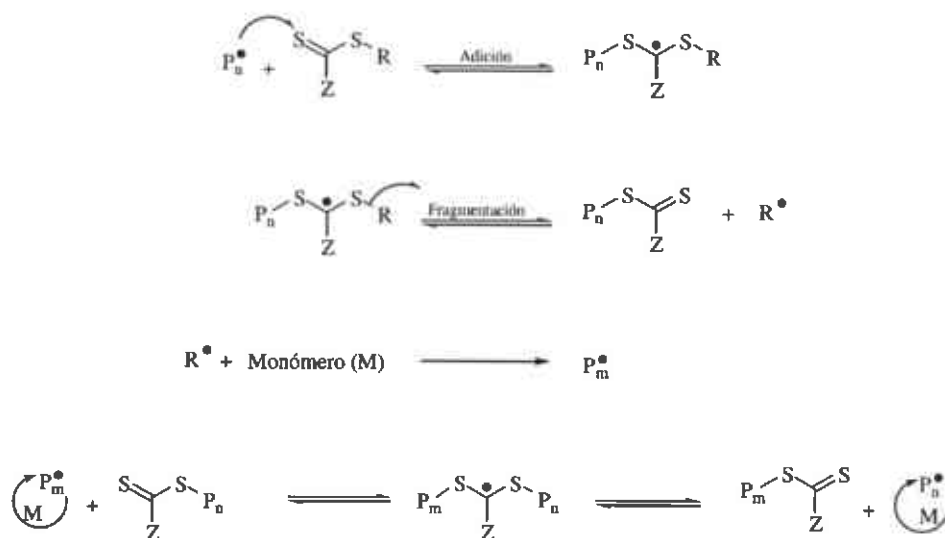
## II. ANTECEDENTES

En 1998 Ezio Rizzardo y *col.* [9] reportaron un nuevo tipo de polimerización radicalica viviente por medio de una molécula orgánica de la forma:



capaz de controlar el crecimiento de las cadenas poliméricas por medio de reacciones de transferencia de cadena de adición fragmentación reversible y se designó como proceso de polimerización RAFT.

Más adelante en 1999, Ezio Rizzardo y *col.* [18] propusieron que el mecanismo RAFT involucra una serie de pasos de adición-fragmentación reversible, es decir, la adición de un radical propagante ( $P_n^\bullet$ ) a un compuesto (tiocarbonil)sulfanil, produce un radical intermediario que puede fragmentarse para formar un compuesto (tiocarbonil)sulfanil polimérico y un nuevo radical ( $R^\bullet$ ). La reacción del radical  $R^\bullet$  con monómero M genera un nuevo radical propagante ( $P_m^\bullet$ ). Los subsecuentes pasos de adición fragmentación permiten un equilibrio dinámico entre los radicales propagantes activos ( $P_n^\bullet$  y  $P_m^\bullet$ ) y las especies poliméricas durmientes (los compuestos (tiocarbonil)sulfanil) de modo que hay una igual probabilidad de crecimiento para todas las cadenas, Esquema 1.



**Esquema 1.1.** Mecanismo propuesto del proceso RAFT [18].

En 2003, Moad y *col.* [30] concluyeron que el proceso RAFT se adapta para producir una variedad muy amplia de copolímeros en bloques y otros polímeros con arquitecturas complejas; usando de compuestos apropiados que gozan de una constante de transferencia muy alta dentro de la polimerización radicalica para los monómeros deseados y bajo un cambio conveniente de condiciones de reacción.

En 1999, Mayadunne y *col.* [28] concluyeron que la polimerización por el proceso RAFT se puede llevar a cabo con el uso de derivados de ditiocarbamatos que tienen un par electrónico no enlazado en el nitrógeno incluido como parte del sistema aromático; donde estos compuestos son altamente efectivos en la polimerización de estireno y ésteres de metilmetacrilato para producir polímeros de peso molecular predeterminado y de baja polidispersidad.

En 2002, Lai y *col.* [19], concluyeron que los agentes altamente activos se pueden sintetizar fácilmente y son capaces de generar polimerizaciones radicalicas controladas para producir polímeros con distribuciones de peso molecular bajas.

También obtuvieron copolímeros en bloques con características anfifílicas que pueden tener funcionalidades mono o dicarboxílicas donde su aplicación es la de transformar los grupos carboxílicos en hidroxílicos.

En 2001, Stenzel Rosenbaum y *col.* [42], sintetizaron estrellas de poliestireno mediante la polimerización RAFT utilizando un agente hexafuncional y concluyeron que la distribución de peso molecular presenta características de acuerdo a un proceso radicalico viviente; sin embargo, aún con la obtención de las estrellas también se obtuvieron cadenas poliméricas lineales, lo cual fue evidente en la distribución del peso molecular, debido a que sucede la terminación radicalica convencional.

En 2002 Favier y *col.* [16] sintetizaron homopolímeros de una acrilamida substituida con el proceso RAFT utilizando varios ditiosteres que fueron comparados de acuerdo a su comportamiento cinéticos y de control sobre la distribución del peso molecular, encontrando que el t-butilditiobenzoato (tBDB) y el mentonilditiobenzoato (MDB) proporcionaron un incremento lineal de  $M_n$  sobre todo el intervalo de conversión y con índices de polidispersidad menores a 1.1, concluyendo que estos compuestos actúan como agentes de transferencia irreversible no degradantes.

Con respecto a los sistemas miniemulsificados se puede mencionar que en 1988, El Aasser y *col.* [14] llevaron a cabo un proceso llamado miniemulsificación que involucra el uso de una mezcla de un surfactante iónico y un hidrófobo a baja concentración, para obtener una miniemulsión con gotas de 100 a 400 nm de diámetro con excelente estabilidad.

Años más tarde en 1993, Fontenot y Shork [17] realizaron un minucioso estudio comparando las emulsiones contra las miniemulsiones, observando que la adición de hexadecano realza la estabilidad de las pequeñas gotas, incrementando el número de partículas y observando estabilidad aún con el efecto de la velocidad de corte, siendo comercialmente más disponible que una emulsión.

En 1994, Alducin y Asua [1] concluyeron que las miniemulsiones que se llevan a cabo con iniciadores solubles en la fase oleica minimizan la degradación de las gotas monoméricas por difusión molecular, donde tal estabilidad se fortalece por la adición de hexadecano.

En 1995, Miller y *col.* [29] definieron que el comportamiento de la velocidad de polimerización y la generación del número de partículas se atribuye a diferencias básicas en la habilidad de capturar radicales de las gotas de la miniemulsión y las partículas poliméricas desde la fase acuosa; es decir, las gotas con polímero compiten más efectivamente con las partículas poliméricas en crecimiento y de esta forma una gran cantidad de gotas puede llegar a ser partículas poliméricas.

En 1996 Mouran y *col.* [33] utilizaron el lauril sulfato de sodio (SLS) y el dodecilmercaptano (DDM) como surfactante e hidrófobo, respectivamente, obteniendo miniemulsiones estables creadas con niveles de surfactante libre por debajo de la concentración micelar crítica, donde su período de vida es mayor a los tres meses, también observaron que el DDM retarda el efecto Ostwald Ripening.

En ese mismo año, Reimers y Schork [38] concluyeron que el mecanismo de nucleación predominante en las polimerizaciones en miniemulsión es la nucleación de gotas, generando que las polimerizaciones sean menos sensitivas a una variación en la formulación o a contaminantes. Estos resultados demostraron el potencial de la polimerización en miniemulsión para reducir fuertemente la variación en el número de partículas encontrada en la polimerización en emulsión convencional.

En forma conjunta, los avances que ha tenido el proceso RAFT en sistemas dispersos en el 2002 Vosloo y *col.* [47], reportaron una nueva forma para llevar a cabo polimerizaciones radicáticas controladas en dispersiones orgánicas con agua vía RAFT. Enfocándose en la eliminación del transporte del monómero y oligómeros. Los

ditioesteres fueron sintetizados *in situ*, sin observar más fases formadas por el agente de transferencia, como ocurre en las emulsiones.

En 2001, Monteiro y Barbeyrac [32] encontraron que cuando se utiliza un agente de transferencia con carácter hidrofílico en sistemas en emulsión, la distribución del tamaño de partículas es más estrecha y el diámetro promedio en número disminuye. Esto se cree que se debió a que los radicales producidos de la fragmentación del agente de transferencia podrían salir de las partículas y reentrar a las micelas, para crear nuevas partículas.

En 2000, Uzulina y col. [46] reportaron la polimerización vía RAFT de estireno, metilmetacrilato, acetato de vinilo, mediante sistemas en emulsión utilizando un agente de transferencia de cadena comercial y encontraron constantes bajas de transferencia pero fueron mejoradas generando el agente *in situ*, controlando el comportamiento en la emulsión.

En 2000 Monteiro y col. [31] reportaron la síntesis de copolímeros en bloques en polimerización en miniemulsión a través del proceso RAFT utilizando xantatos (MADIX) como agentes de transferencia. Preparando primero una semilla de cadenas durmientes de poli(acrilato de butilo) y después se utilizaron para preparar un bloque de PBA-co-PS.

En el 2001, Tsavalas y col. [45] concluyeron que en teoría, una miniemulsión podría ser un medio ideal para la polimerización radicalica viviente bajo el proceso RAFT; es decir, la compartimentalización minimiza los eventos de terminación convencional y la nucleación de las gotas elimina la transferencia de masa, pero en la practica, observaron algunos fenómenos al utilizar la técnica RAFT indicando una desviación de esta idealizada teoría con miniemulsiones estabilizadas con un surfactante iónico y con un iniciador hidrosoluble, ya que esto produce que la nucleación sea ineficiente, con la evidencia de un incremento en la polidispersidad y la aparición de una fase orgánica después de la iniciación, indicando la inestabilidad de las partículas.

En 2000 Monteiro y *col.* [5] reportaron el uso exitoso de la polimerización RAFT en miniemulsiones estabilizadas con surfactantes no iónicos, encontrando que la estabilización de la miniemulsión es un problema clave. La aplicación de surfactantes no iónicos permitió la polimerización controlada de metacrilato y estireno, el tamaño de partícula típico fue de 200 a 300 nm. Se obtuvieron polidispersidades de 1.2 a 1.4 y probaron el carácter viviente del material por medio de su transformación en copolímeros en bloques.

### III. JUSTIFICACIÓN

En la industria el proceso más utilizado para la obtención de polímeros se basa en sistemas en emulsión debido a que es económicamente factible, controla eficientemente los incrementos de viscosidad y temperatura que se presentan en sistemas en masa, es versátil y se aplica a la gran mayoría de los monómeros. Sin embargo, las exigencias cotidianas han impulsado el uso de nuevas estrategias para la obtención de polímeros de arquitecturas complejas y de aplicaciones más específicas, que sólo pueden lograrse mediante el uso de mecanismos de transferencia y terminación reversible. De estos mecanismos, el proceso RAFT es el más prometedor debido al acoplamiento de un sistema radicalico convencional con un proceso de transferencia reversible, los cuales permiten controlar eficientemente el crecimiento molecular de los polímeros y disminuir el índice de polidispersidad. Como es sabido el mecanismo de polimerización empleado en la industria es el de radicales libres, que se aplica eficazmente en sistemas dispersos. Ahora bien, si el agente de transferencia empleado, tiene un carácter hidrófobo no puede ser aplicado en emulsión debido a que no se rige por los mismos mecanismos de difusión que el monómero y los demás componentes del sistema, entonces este sistema no es adecuado, sin embargo existe otra técnica de polimerización denominada miniemulsión, la cual tiene la particular característica de formar nanoreactores en masa controladas eficientemente al igual que una emulsión, con la diferencia de que todos los componentes del sistema no sufren mecanismos de difusión significativos al suceder el crecimiento de partículas poliméricas dentro de estas nanogotas. En tal caso, la miniemulsión es una técnica viable para adaptarse en la industria ya que básicamente utiliza el mismo equipo que un sistema en emulsión y solo se adiciona un aditivo capaz de reducir el tamaño de las gotas, pero lo más importante es su compatibilidad con agentes de transferencia RAFT de carácter hidrófobo obteniendo polímeros de carácter viviente / controlado.

## **IV. HIPÓTESIS**

La polimerización radicalica convencional no es capaz de producir polímeros con características vivientes debido a que sucede inevitablemente la reacción de terminación irreversible, limitando sus aplicaciones. Sin embargo, esto se reduce ampliamente al utilizar procesos de transferencia y terminación reversible en la polimerización convencional con la posibilidad de generar polímeros con características vivientes / controladas y de arquitecturas complejas, utilizando un agente de transferencia capaz de controlar el crecimiento molecular y la polidispersidad del polímero obtenido, lo cual conllevaría a la obtención de copolímeros en bloques sin necesidad de un riguroso tratamiento.

La hipótesis planteada para este trabajo de investigación se define como la factibilidad de obtener homopolímeros de estireno funcionalizados utilizando la polimerización radicalica con el mecanismo RAFT mediante sistemas dispersos.

Por lo tanto, primero se comprobará que los agentes RAFT con carácter hidrófobo no son compatibles con sistemas en emulsión debido a los mecanismos de difusión que rigen a este sistema. Segundo, se seleccionará otra técnica alternativa capaz de mediar la interacción entre el agente de transferencia y el monómero. Tercero, se estabilizará un sistema en miniemulsión tanto termodinámica y cinéticamente, para aprovechar la ventaja de compartimentalización de los componentes en pequeños nanoreactores en masa, seleccionando la concentración adecuada de cada reactivo así como también el efecto que origina el empleo de cuatro iniciadores diferentes. Cuarto, comprobar que es posible sintetizar homopolímeros funcionalizados, empleando el agente de transferencia RAFT de carácter hidrófobo, así como subsecuentemente aplicar estos homopolímeros para la obtención de copolímeros en bloques.



## V. OBJETIVO

Obtener homopolímeros de estireno con carácter viviente / controlado mediante el proceso de polimerización de adición fragmentación reversible RAFT en sistemas miniemulsificados.

### 5.1 Metas

1. Evaluar la factibilidad de la aplicación de la polimerización en emulsión utilizando un agente de transferencia RAFT con alto carácter hidrófobo.
2. Estabilizar un sistema en miniemulsión para la obtención de homopolímeros de estireno, tomando como variables: tiempo de sonificación, temperatura, concentración de hidrófobo, surfactante, tipo de iniciador (soluble en el agua o en el monómero).
3. Evaluar el efecto que ocasiona en forma conjunta el uso de dos iniciadores diferentes con la variación del agente de transferencia en orden ascendente sobre el comportamiento cinético, polidispersidad y distribución del peso molecular.
4. Caracterizar los látexes y polímeros obtenidos para conocer sus características y poder establecer si presentaron o no, carácter viviente / controlado.

## VI. MARCO TEÓRICO

### 6.1 Polimerización radicalica convencional.

La polimerización radicalica convencional (RP), es el proceso comercial más importante para sintetizar polímeros de alto peso molecular, debido a que se emplea para polimerizar una amplia variedad de monómeros vinílicos, bajo condiciones de reacción moderadas, requiriendo la ausencia de oxígeno pero tolerante al agua, permitiendo que se desarrolle en un intervalo amplio de temperaturas. Sin embargo, una limitante de la polimerización radicalica es el reducido control sobre algunos de los elementos claves de las estructuras macromoleculares, tales como el peso molecular (MW), la polidispersidad, la funcionalidad final, arquitectura de cadena y composición.

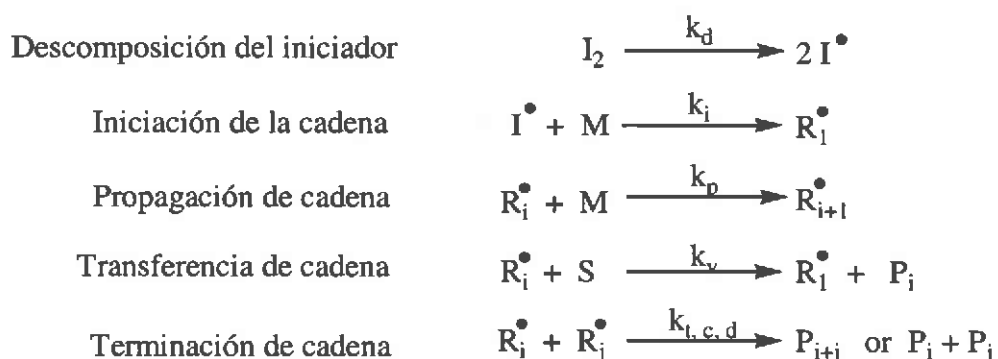
Por medio de la polimerización iónica viviente se pueden obtener polímeros con parámetros estructurales controlados de modo muy preciso; sin embargo, requiere condiciones muy estrictas y se limita a muy pocos monómeros. De modo que, el deseo de producir por medios radicalicos nuevos copolímeros con estructuras bien definidas y polímeros funcionalizados bajo condiciones moderadas y con un amplio grupo de monómeros, ha generado un gran interés en la investigación científica e industrial sobre la polimerización radicalica viviente/controlada [27].

#### 6.1.1 Mecanismo de polimerización por radicales libres

La polimerización radicalica involucra el enlace de pequeñas moléculas de monómero para formar moléculas poliméricas de cadenas largas, también conocidas como macromoléculas. Una característica importante de estas polimerizaciones es que desde el inicio se generan partículas poliméricas con alto grado de polimerización, el monómero

se consume constantemente en todo el sistema conforme sucede la reacción y el número de partículas poliméricas formadas se incrementa con el tiempo [23].

El conocimiento cinético del proceso de polimerización por radicales libres es de fundamental importancia para crear eficientemente productos poliméricos con una amplia variedad de aplicaciones; sin embargo, la evaluación y el análisis de las velocidades de reacción y distribuciones de peso molecular, que resultan de la polimerización radicalica, no son tan simples, debido al acoplamiento natural de diferentes reacciones. De manera general, estas reacciones se representan de la siguiente forma:



donde  $R_i^\bullet$  es un radical de longitud de cadena  $i$ ,  $I_2$  es el iniciador,  $I^\bullet$  es el radical de iniciador,  $M$  es el monómero,  $S$  es el agente de transferencia y  $P$  es el polímero. [3,34].

La primera reacción, iniciación, usualmente se compone de dos procesos: generación de radicales primarios iniciadores y la reacción de estos radicales con el monómero, donde la primera reacción es mucho más lenta que la segunda. Los iniciadores típicos (peróxidos, derivados diazo, sistema redox, organometálicos) se utilizan a concentraciones entre 1 y 0.01 % mol. Después, ocurre la propagación por una adición repetitiva del radical creciente al doble enlace de moléculas monoméricas y se considera que es independiente de la longitud de cadena. También sucede la terminación de radicales crecientes y puede ocurrir de dos formas: por acoplamiento (recombinación) o por desproporciónación (dismutación). Si la terminación por acoplamiento es predominante entonces se forman polímeros con pesos moleculares más altos y

polidispersidades más bajas [11]. Paralelamente a la terminación sucede la cuarta reacción elemental que es la transferencia de cadena y puede ocurrir al monómero, al polímero o a algún otro componente de la polimerización. En el segundo caso, el valor de  $M_n$  no se afecta, pero se incrementa la polidispersidad como resultado de la formación de polímeros ramificados y en algunos casos entrecruzados. Cabe mencionar que la reacción de transferencia de cadena también puede ocurrir hacia un agente de transferencia especialmente adicionado para control del peso molecular [11].

Cada reacción se asocia con una expresión de velocidad cinética que contiene un coeficiente específico. Si todos los coeficientes para la polimerización se conocen, es posible predecir la cinética de todo el proceso de polimerización, incluyendo la distribución de peso molecular total [3].

## 6.2 Polimerización radicalica viviente/controlada

M. Szwarc [11] definió la polimerización viviente como un proceso de crecimiento de cadenas sin rompimiento (transferencia o terminación) generando el control sobre el grupo final, permitiendo la síntesis de copolímeros en bloques. Sin embargo, no necesariamente se producen polímeros con un peso molecular controlado y una distribución estrecha del peso molecular.

Lo que hace especial a la polimerización radicalica viviente controlada es la existencia de un equilibrio entre las especies activas y las durmientes, por lo que el intercambio entre estas dos especies permite un crecimiento lento pero simultaneo de las cadenas manteniendo la concentración de radicales lo suficientemente baja para minimizar la terminación y permite construir polímeros con arquitecturas especiales.

La polimerización radicalica viviente (LRP) requiere que todas las cadenas empiecen a crecer (reversiblemente por medio de procesos de intercambio) al mismo tiempo y que retengan su funcionalidad hasta el final de la reacción. Lo que no sucede en la

polimerización radicalica convencional (RP), donde todas las cadenas sufren una terminación.

La polimerización radicalica viviente involucra tres requisitos básicos:

1. La iniciación debe ser completa a bajas conversiones de monómero.
2. El peso molecular (MW) debe ser relativamente bajo para evitar efectos de transferencia. Esto requiere una concentración alta de cadenas crecientes.
3. La concentración de radicales propagantes debe ser suficientemente baja para permitir un crecimiento de cadenas hasta un peso molecular suficientemente alto antes de la terminación.

La diferencia entre la concentración de cadenas crecientes y la de los radicales propagantes, aunque parece extraña para RP, se puede satisfacer por las reacciones de intercambio entre las altas concentraciones de cadenas crecientes en estado durmiente y cantidades mínimas de radicales libres propagantes.

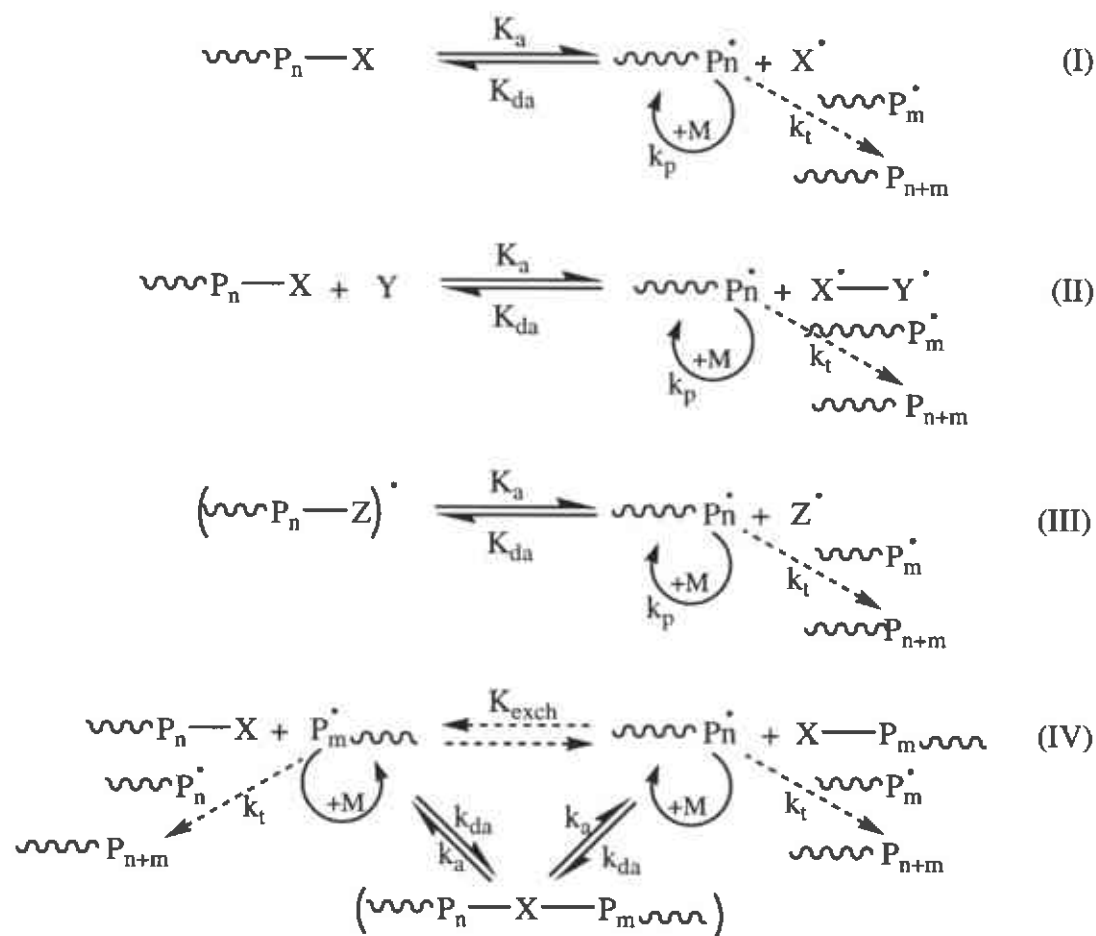
La posición y dinámica de equilibrio entre especies define la velocidad de polimerización, ya que afecta al peso molecular y las polidispersidad de los polímeros generados. Por otro lado, es posible distinguir varias categorías de sistemas LRP, dependiendo de la química del intercambio y la estructura de las especies durmientes. Puede ser más apropiada una clasificación con base en la mecánica de las reacciones ya que permite una correlación de velocidad, peso molecular y polidispersidad de los polímeros obtenidos con la concentración de los reactivos involucrados [26].

- *Caso I.* El mejor ejemplo es la polimerización mediada por nitróxidos en presencia de 1-oxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil (TEMPO)
- *Caso II.* Este proceso fue llamado polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) y es catalizado por metales de transición como el Ru, Cu, Fe y otros.
- *Caso III.* Este proceso involucra la formación reversible de radicales persistentes por la reacción de los radicales en crecimiento con especies que contienen electrones. Algunos sistemas de transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT) pueden comportarse de este modo, especialmente cuando se observa una disminución sensible en la velocidad de polimerización.
- *Caso IV.* Se basa en un proceso de intercambio termodinámicamente neutral entre un radical en crecimiento (presente a bajas concentraciones) y especies durmientes (presentes a concentraciones muy altas). Es un proceso de transferencia degenerativa y emplea yoduros de alquilo, ésteres insaturados de metacrilato o tioésteres.

Los últimos dos procesos operan bajo la química de adición – fragmentación con enlaces repetidos o degenerativos, forzando a que los radicales crezcan en la dirección deseada.

En todos los casos, como se ejemplifican en el Esquema 6.1, las especies durmientes no propagantes son reversiblemente activadas con una constante de velocidad de activación ( $K_a$ ) para formar las especies activas,  $P_n^*$ , que reaccionan con el monómero,  $M$ , con la constante de velocidad de propagación,  $k_p$ . Los radicales propagantes se pueden desactivar con la constante de velocidad de desactivación,  $k_{da}$ , o pueden terminarse con otros radicales crecientes con la constante de terminación,  $k_t$ .

A causa de que en todas las LRP se mantiene muy baja la concentración de radicales, la terminación a veces puede ser despreciable ya que no afecta significativamente las propiedades del polímero. Sin embargo, ya que en los casos 1-3, cada acto de terminación irreversiblemente genera radicales ( $X^\bullet$ ,  $XY^\bullet$  o  $Z$  respectivamente), esas reacciones de terminación pueden afectar la cinética [27].



Esquema 6.1. Los cuatro mecanismos generales para LRP [27]

Las polimerizaciones radicálicas vivientes se pueden clasificar por tener un crecimiento de cadena controlado por terminación o transferencia reversible. Los mecanismos de terminación reversible como polimerización por radicales libres estables (SFRP) conocida comúnmente como polimerización mediada por nitróxidos, Esquema 6.2 y la polimerización radicálica por transferencia de átomos (ATRP), Esquema 6.3, usan un

agente que reacciona reversiblemente con un radical polimérico propagante para producir una cadena durmiente. El equilibrio se torna más fuerte hacia las especies durmientes, así que la concentración de radicales activos (propagantes) es más baja que en las polimerizaciones radicáticas convencionales.

Debido a que la propagación es de primer orden con respecto a la concentración del radical, mientras que la terminación birradicálica irreversible es de segundo orden, a una velocidad de terminación significativamente reducida que mantiene el carácter viviente de las cadenas, presenta una concentración de radicales más baja.

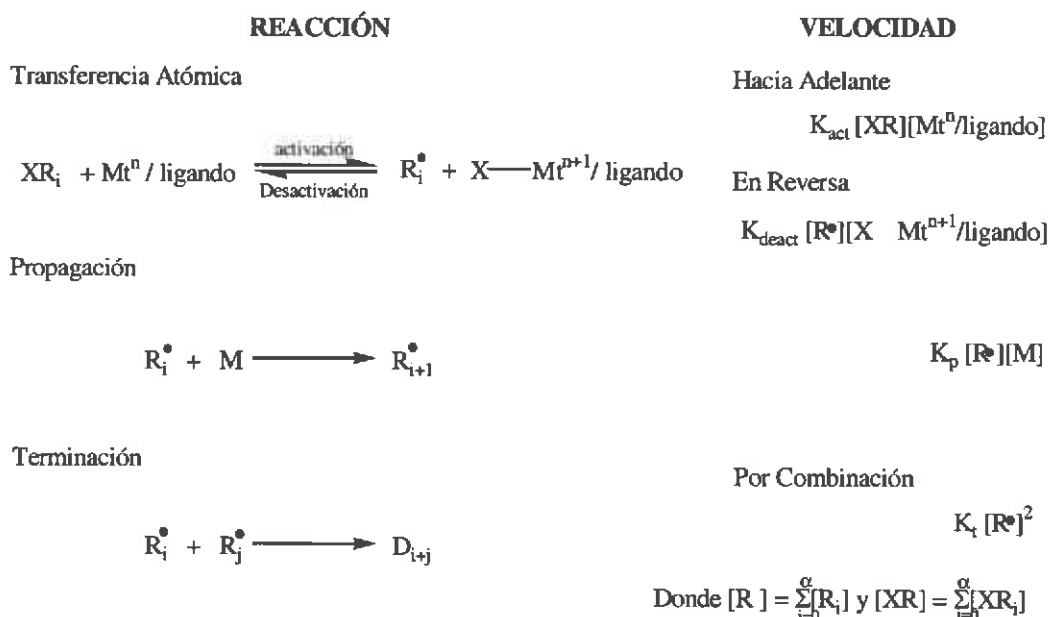
REACCIÓN	VELOCIDAD
<b>Iniciación</b>	
$I \xrightarrow{\Delta} 2 R_0^{\bullet}$	Descomposición del Iniciador $K_d [I]$
$3M \longrightarrow M_2^{\bullet} + M_1^{\bullet}$	Iniciación Térmica $K_{Térmica} [M]^3$
$R_0^{\bullet} + M \longrightarrow R_1^{\bullet}$	Iniciación del Radical Primario $K_i [R_0^{\bullet}][M]$
<b>Terminación Reversible</b>	
$TR_i \xrightleftharpoons[\text{Desactivación}]{\text{Activación}} T^{\bullet} + R_{i+1}^{\bullet}$	Hacia Adelante $K_{act} [TR]$
	En Reversa $K_{deact} [R^{\bullet}][T]$
<b>Propagación</b>	
$R_i + M \longrightarrow R_{i+1}^{\bullet}$	$K_p [R^{\bullet}][M]$
<b>Terminación</b>	
$R_i^{\bullet} + R_j^{\bullet} \longrightarrow D_{i+j}$	Por Combinación $K_t [R^{\bullet}]^2$
$TR_i \longrightarrow TH + D_i$	Por Disproporcionación $K_{dis} [TR]$
	Donde $[R^{\bullet}] = \sum_{i=0}^{\infty} [R_i^{\bullet}]$ y $[TR] = \sum_{i=1}^{\infty} [TR_i]$

**Esquema 6.2** Mecanismo de polimerización por radicales libres estables [11].



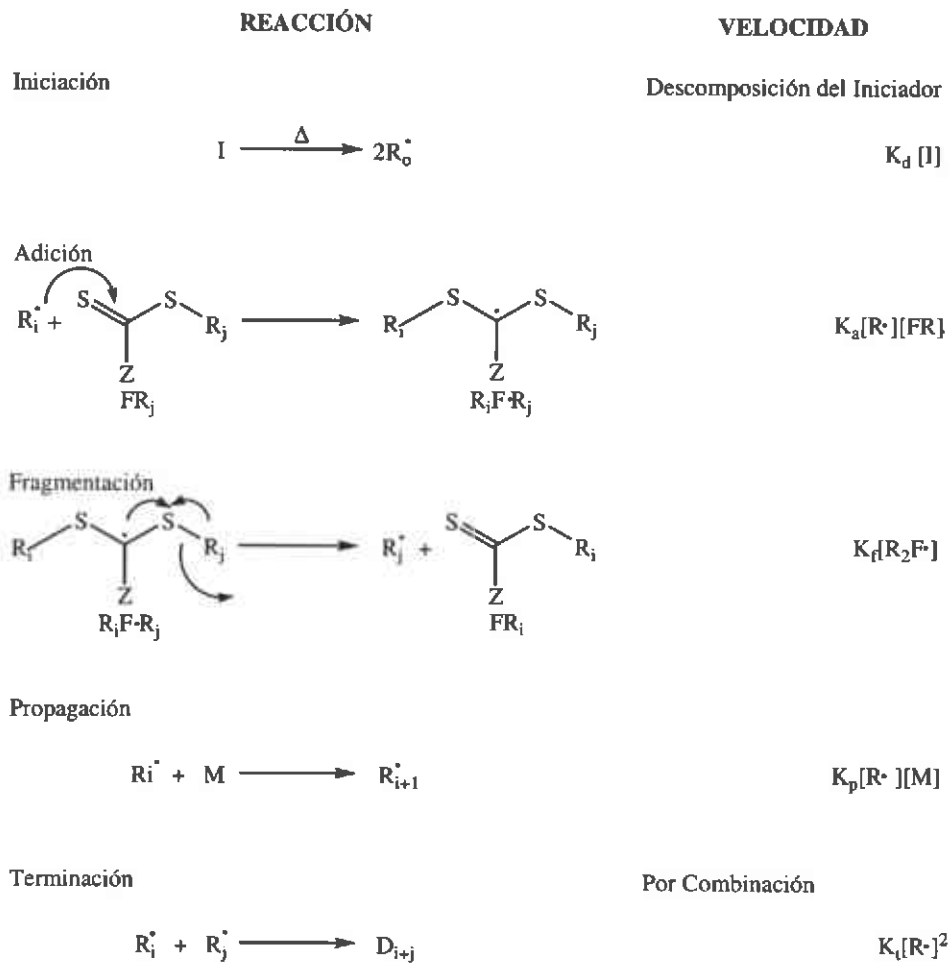
La terminación birradicálica inevitablemente ocurre en algún momento produciendo cadenas muertas y por lo tanto la distribución del peso molecular es más amplia. En adición la terminación irreversible también genera un incremento de la concentración del agente, conduciendo el equilibrio hacia el estado durmiente, reduciendo la concentración de radicales y la velocidad de reacción [11].

En SFRP y ATRP se seleccionan las condiciones de tal modo que todas las cadenas se inicien a pocos minutos del comienzo de la reacción de polimerización, aunque puede ser importante la generación de nuevas cadenas dentro de la polimerización por iniciación térmica.



**Esquema 6.3.** Mecanismo de polimerización por transferencia de átomos [11].

Los mecanismos de transferencia reversible, tales como la transferencia de adición fragmentación reversible (RAFT), Esquema 6.4 y la transferencia degenerativa, Esquema 6.5, emplean un agente de transferencia de cadena que reacciona con un macroradical propagante. La reacción reversible se realiza entre una cadena durmiente y un radical reactivo, donde el grupo final originado por el agente de transferencia se intercambia entre dos cadenas [11].

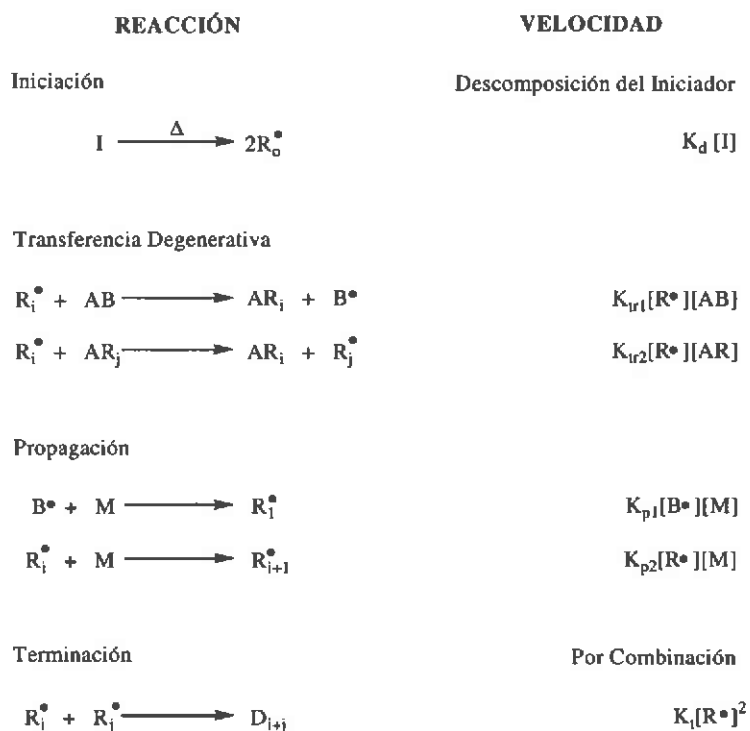


$$\text{Donde } [R^{\bullet}] = \sum_{i=0}^{\alpha} [R_i^{\bullet}], \quad [FR] = \sum_{i=0}^{\alpha} [FR_i] \quad \text{y} \quad [R_2F^{\bullet}] = \sum_{i=0}^{\alpha} \sum_{j=0}^{\alpha} [R_iF^{\bullet}R_j]$$

**Esquema 6.4** Mecanismo de polimerización de transferencia de cadenas por adición-fragmentación reversible [11].

En la transferencia degenerativa, hay un intercambio directo, en el RAFT se usa un proceso de adición-fragmentación para intercambiar un agente, como un ditioéster por ejemplo, entre dos cadenas. Con los mecanismos de transferencia reversible, se usa un iniciador convencional para iniciar las cadenas y el agente de transferencia se consume por los radicales que se generan de la descomposición del iniciador donde el número total de cadenas del sistema es la suma de las creadas por agente de transferencia y las moléculas de los radicales primarios; para maximizar el carácter viviente, debe existir un gran exceso de agente de transferencia comparado con el iniciador.

Un agente altamente activo se consume rápidamente (dentro de una conversión baja del monómero), mientras que un agente de transferencia menos activo puede tomar la mayor parte del tiempo de polimerización para ser consumido. Si se consume rápidamente habrá pocas cadenas muertas debido a la terminación irreversible, propiciando una distribución de peso molecular más estrecha. Si se consume lentamente, existirán más cadenas muertas y una distribución de peso molecular más amplia.



Donde  $[R^\bullet] = \sum_{i=0}^n [R_i^\bullet]$  y  $[AR] = \sum_{i=0}^n [AR_i]$

**Esquema 6.5** Transferencia degenerativa.[11]

Al utilizar un iniciador convencional, continuamente se generan nuevas cadenas mientras éste permanece, entonces, temperaturas altas conllevan a una descomposición más rápida del iniciador, de modo que todas esas cadenas se crean dentro de un tiempo más corto, produciendo una distribución de peso molecular más estrecha.

En este caso el grado de polimerización promedio esta dado por la ecuación 6.1:

$$DP = \frac{[M]_0 - [M]}{([AB]_0 - [AB]) + \epsilon([I]_0 - [I])} \quad (6.1)$$

donde DP es el grado de polimerización,  $[M]_0$ , la concentración inicial del monómero;  $[M]$  la concentración del monómero a cualquier tiempo;  $[AB]_0$ , la concentración inicial del agente de transferencia;  $[AB]$ , la concentración del agente de transferencia a cualquier tiempo dado;  $[I]_0$ , la concentración inicial del iniciador;  $[I]$ , la concentración del iniciador a cualquier tiempo dado;  $\epsilon$  es la eficiencia del iniciador.

Igual que con los mecanismos de terminación reversible, inevitablemente ocurre terminación irreversible causando una distribución de peso molecular más amplia. En este mecanismo, el paso reversible es la transferencia y no la terminación, la concentración de radicales no se afecta, comparada con la polimerización radicalica convencional [11].

### 6.3 Polimerización de sistemas dispersos

En la industria, se generan polímeros utilizando los medios dispersos como técnica alternativa, razón por la que las microemulsiones pueden existir termodinámicamente estables formadas espontáneamente a partir de una fase acuosa y una orgánica, contrario a las miniemulsiones que son estabilizadas críticamente y requieren una velocidad de corte muy alta para reaccionar a un estado estable. Se pueden formar emulsiones cinéticamente estables con una cantidad adecuada de surfactante, lo que depende de la temperatura, concentración del monómero y la química del emulsificador, definido por la presencia de grandes gotas monoméricas. En el caso de gotas monoméricas grandes en la fase continua, predominantemente ocurre la nucleación en las gotas y cada una

podría ser un reactor, de esta forma se podría tomar el concepto de nanoreactor que es similar a la idea de la miniemulsión, aunque una diferencia es el tamaño y la estabilidad, de aquí que la notación de polimerización en suspensión se reserva para este tipo de sistemas donde ocurre la nucleación en las gotas monoméricas más grandes que una micra y el número promedio de radicales por partícula es muy alta [21].

### **6.3.1 Polimerización en emulsión**

La polimerización en emulsión se utiliza ampliamente en la industria para producción a gran escala, y es particularmente útil para la fabricación de pinturas basadas en agua o adhesivos (látex) en donde el producto de reacción se usa directamente [41].

La polimerización en emulsión es una reacción en cadena iniciada por radicales libres en la que un monómero o una mezcla de monómeros polimerizan en presencia de una solución acuosa de surfactante [15]. Durante la polimerización, el monómero se difunde de la fase acuosa a las micelas para sostener el crecimiento de partículas poliméricas. Las emulsiones se estabilizan cinéticamente bajo una cantidad límite de surfactante, que depende de la temperatura, la concentración de monómero y la química del emulsificador. Por lo tanto, coexisten en el estado inicial, gotas muy grandes (1 – 10  $\mu\text{m}$  de diámetro) cubiertas por surfactante y micelas vacías o hinchadas con monómero [21].

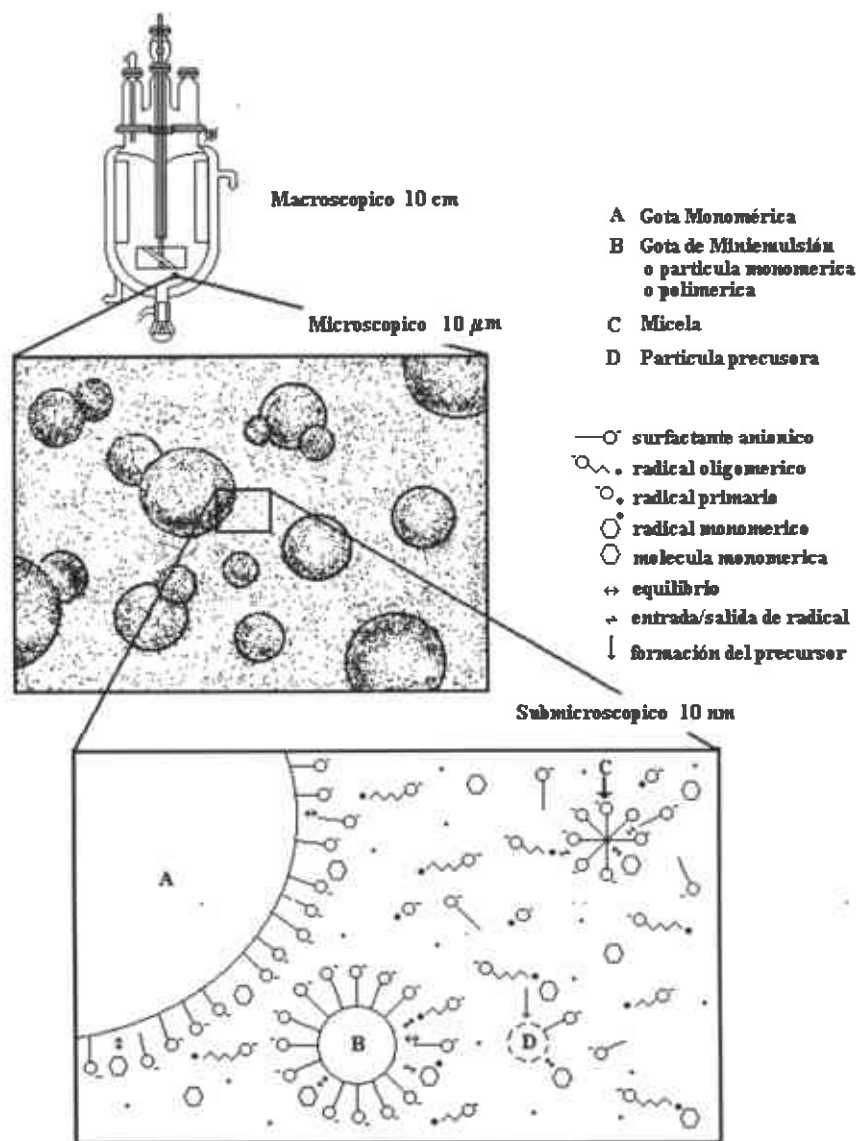


Figura 6.1 Representación esquemática de una polimerización en emulsión [43].

### 6.3.2 Polimerización en miniemulsión

La polimerización en miniemulsión se define como la polimerización de todas las gotas monoméricas presentes en una emulsión inicial, donde la distribución del tamaño de partícula se ve reflejada en la distribución inicial de partícula; es decir, se tiene una correspondencia uno a uno de las gotas respecto a las partículas. En una polimerización en miniemulsión, la nucleación de partículas monoméricas es la llave de la cinética

resultante, de la distribución del tamaño de partícula y de las propiedades del látex. Entonces, el tamaño de partícula podría tomar lugar no sólo en las gotas monoméricas sino también en las micelas y en la fase acuosa, como se ilustra por el esquema generalizado de la polimerización en emulsión de la Figura 6.1. Sin embargo, las miniemulsiones a menudo se preparan con el intento de eliminar la nucleación micelar y homogénea. Lo anterior se puede lograr manteniendo la concentración del surfactante por debajo de su concentración micelar crítica (cmc) [43].

El proceso de miniemulsión esquematizado en la Figura 6.2 representa cómo se crean las gotas pequeñas, homogenizadas en tamaño, por un proceso de fisión inducido por ultrasonido. Justo después del proceso de miniemulsificación, no existe un balance de presión en las gotas, pero la presión osmótica generalmente es más pequeña que la presión de Laplace, de manera que las gotas tienden a crecer, por tratar de llegar a la presión de equilibrio, entonces parece que las gotas crecen, pero no debido al fenómeno de Ostwald Ripening, sino sólo debido a las colisiones entre las gotas, usualmente este crecimiento de las gotas es más bajo que el tiempo de polimerización por lo que se obtiene una relación 1:1 obteniendo una copia de las gotas monoméricas a partículas poliméricas, congelando el estado estabilizado inicialmente. El balance de presión también se obtiene por la adición de una cantidad adecuada de surfactante al sistema, de manera que el crecimiento de las gotas por colisiones se suprime efectivamente [21].

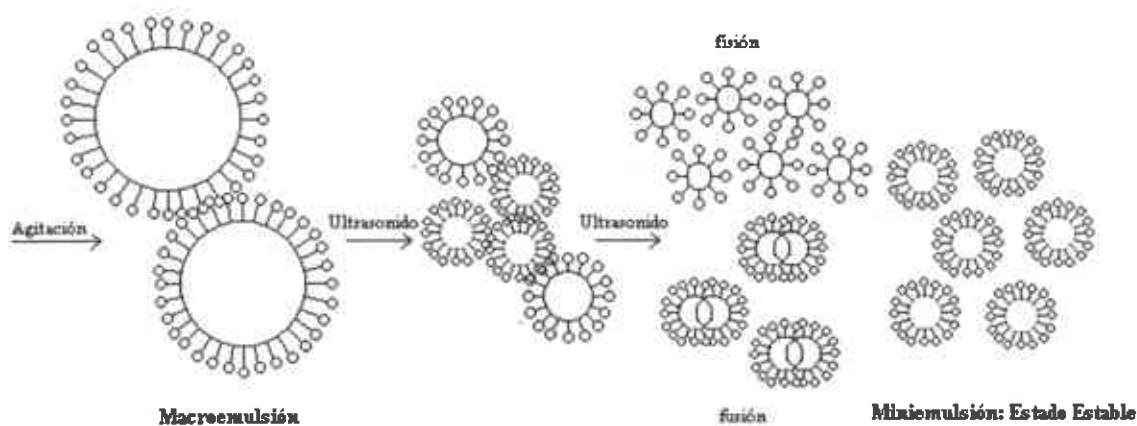


Figura 6.2 Esquema para la formación de una miniemulsión inducida por ultrasonido [21]

## **VII. PARTE EXPERIMENTAL**

### **7.1 Materiales**

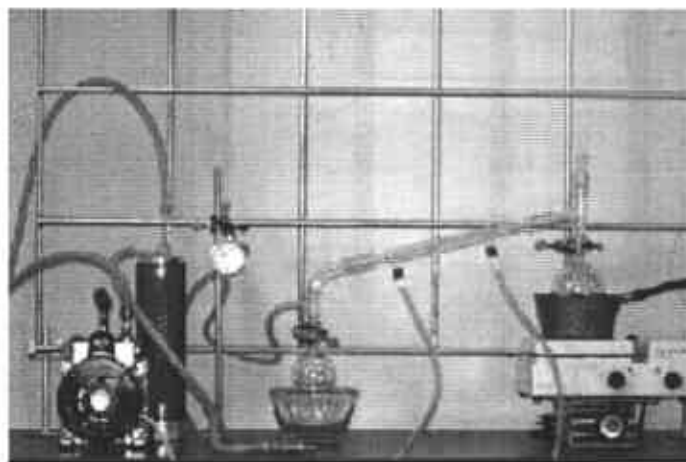
Los reactivos utilizados durante el proceso de experimentación fueron los siguientes: estireno y acrilato de butilo (Aldrich Co.) destilados a presión reducida previo a la polimerización; 2,2'azobisisobutironitrilo (AIBN) (Aldrich Co.) recristalizado a partir de metanol; persulfato de potasio (KPS) (Aldrich Co.) recristalizado a partir de agua y metanol; dihidrocloruro de 2,2'azobis(2-metilpropionamida) (V50) (Aldrich Co.) purificado a partir de etanol; 1,1'azobis(diciclohexanocarbonitrilo) (V40) (Aldrich Co.) recristalizado a partir de etanol; hexadecano (Aldrich Co.), hidroquinona (Fisher Scientific) y dodecil sulfato de sodio (SDS) (Aldrich Co) se utilizaron como se recibieron. Como disolventes se utilizaron: alcohol etílico (Faga Lab.), metanol (Fisher Scientific), tetrahidrofurano (Aldrich Co.) y agua deionizada grado tridestilada. También se utilizó un agente de transferencia RAFT (Rw) como se recibió.

### **7.2 Destilación a presión reducida**

La separación y purificación de líquidos por destilación constituye una de las principales técnicas para purificar líquidos volátiles. La destilación hace uso de la diferencia entre los puntos de ebullición de las sustancias que constituyen una mezcla. Existen varias clases de destilación, donde la elección se hace de acuerdo con las propiedades del líquido que se pretenda purificar y de las impurezas que lo contaminan. La destilación simple, es una técnica utilizada en la purificación de líquidos cuyo punto de ebullición es menor de 150° C a la presión atmosférica y sirve para eliminar impurezas no volátiles. Esta técnica también se emplea para separar dos líquidos cuyos puntos de ebullición difieran al menos en 25°C. Como un líquido ebulle cuando su presión de vapor iguala a la presión externa, se puede reducir el punto de ebullición disminuyendo la presión a la



que se destila. Esta técnica se conoce como *destilación a presión reducida o destilación al vacío*. La destilación al vacío se utiliza cuando el líquido tiene un punto de ebullición excesivamente alto o reacciona a temperatura alta. Tal como sucede en los monómeros, los cuales pueden reaccionar y polimerizar por si solos a una temperatura elevada, debido a esto se utilizan inhibidores de radicales libres para evitar la polimerización durante su almacenaje y transporte, este inhibidor por consecuencia, impide que se lleve a cabo la polimerización.



**Figura 7.1** Arreglo para realizar la destilación de monómeros al vacío.

Al equipo de destilación ya montado como se muestra en la Figura 7.1 se le adicionó la cantidad de monómero a destilar y se le introdujo un agitador magnético el cual proporcionó un movimiento lento y constante, evitando la ebullición violenta. También se agregó una pequeña cantidad de hidroquinona (inhibidor), para evitar que la temperatura de destilación propiciara la polimerización en masa. El sistema se mantuvo a una temperatura de calentamiento en un intervalo de 75 – 80°C y de enfriamiento preferentemente a menos de 5°C. Se utilizó una bomba de vacío tipo DV-200N (JB Industries Inc.) para llevar a cabo la destilación y con el fin de evitar que los compuestos volátiles, producto de la destilación, entraran a la bomba se utilizó una *trampa de vacío* que se colocó dentro de un *dewar* con una mezcla de hielo seco / etanol.

Ya lograda la estabilización de la temperatura tanto de calentamiento como de enfriamiento se inicia el proceso de destilación controlando la válvula que regula el

vacío del sistema hasta hacer ebullición al monómero. La ebullición no debe ser violenta, ya que podría causar que el monómero sin purificar se proyecte hacia el sistema, contaminando tanto al monómero ya purificado como al propio sistema de destilación. Una vez destilado cerca del 80% de monómero se detuvo el proceso, el monómero se trasladó a un recipiente limpio, se rotuló y se mantuvo en refrigeración hasta su uso.

### **7.3 Purificación de iniciadores**

La técnica más simple y eficaz para purificar compuestos orgánicos sólidos es la recristalización que consiste en la disolución de la muestra en la menor cantidad posible de un disolvente adecuado en caliente. Bajo estas condiciones se genera una disolución saturada que al enfriar se sobresatura produciéndose la cristalización. El proceso de cristalización es un proceso dinámico, de manera que las moléculas que están en la disolución están en equilibrio con las que forman parte de la red cristalina. El elevado grado de ordenamiento de una red cristalina excluye la participación de impurezas en la misma. Para ello, es conveniente que el proceso de enfriamiento se produzca lentamente, de manera que los cristales se formen poco a poco y el crecimiento lento de la red cristalina excluya las impurezas. Si el enfriamiento de la disolución es muy rápido las impurezas pueden quedar atrapadas en la red cristalina.

Para la elección de un disolvente se sigue la regla “lo semejante disuelve a lo semejante” lo que suele ser muy útil. Los disolventes más usados, en orden de polaridad creciente son el éter de petróleo, cloroformo, acetona, acetato de etilo, etanol y agua. Es mejor utilizar un disolvente con un punto de ebullición que sobrepase los 60°C, pero que a su vez sea por lo menos 10°C más bajo que el punto de fusión del sólido que se desea cristalizar. En muchos casos se necesita usar una mezcla de disolventes y conviene probar diferentes mezclas para encontrar aquella que proporciona la cristalización más efectiva.

Para que los iniciadores cumplan objetivamente su función en una polimerización deben encontrarse libres de impurezas y debido a esto se someten a una recristalización. La metodología que se siguió fue la misma para todos los iniciadores, variando el disolvente, la temperatura y la solución que lo precipita. Tomando en cuenta los datos de la Tabla 7.1, el iniciador se disolvió en el disolvente seleccionado, se calentó la solución y se precipitó agregando gota a gota el disolvente sin sobrepasar el límite de saturación. Al observar la formación de los primeros cristales, se dejó enfriar a temperatura ambiente para permitir el crecimiento de los mismos. Para aumentar la cantidad de cristales se enfrió después a una temperatura de 4°C, por último se filtró y dejó evaporar el disolvente a medio ambiente. Los cristales obtenidos se guardaron en un vial, se rotularon y se almacenaron a una temperatura de 4°C hasta su uso.

**Tabla 7.1 Recristalización de Iniciadores**

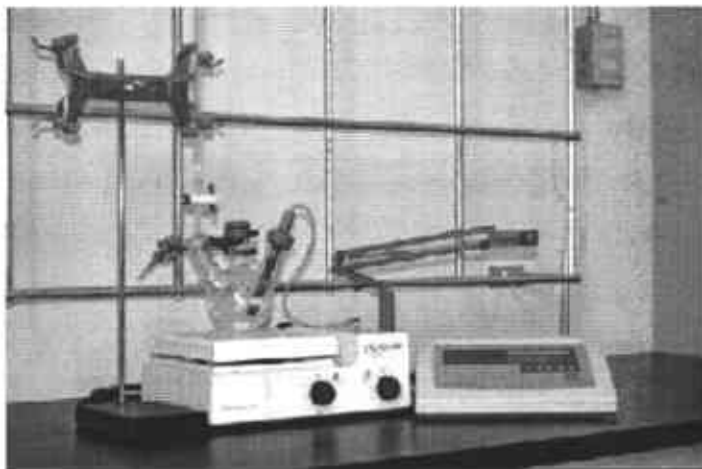
<b>Iniciador</b>	<b>Se disuelve en:</b>	<b>Temperatura °C</b>	<b>Se precipita con:</b>	<b>Relación Iniciador:Solución g:mL</b>
AIBN	Metanol	40	Agua	1:10
KPS	Agua	45	Etanol	1:25
V50	Etanol	50 – 55	Agua	1:25
V40	Etanol	40	Agua	1:10

#### 7.4 Concentración Micelar Crítica (CMC)

Las propiedades de un surfactante son fundamentales y ciertamente su propiedad de absorberse en interfases o de formar agregados micelares es muy importante. Este fenómeno causa la detergencia y solubilización, que dependen de la existencia de micelas en solución, así como también la reducción de la tensión superficial o interfacial, que no involucra directamente a las micelas.

Existen muchas técnicas para determinar la concentración micelar crítica de los surfactantes, donde una de las principales es la conductimetría eléctrica y se aplica a

surfactantes de carácter iónico, la cual se basa en la medición de la conductividad de la solución de surfactante.



**Figura 7.2** Equipo utilizado para la determinación de la concentración micelar crítica del surfactante

Para determinar la concentración micelar crítica se preparó una solución acuosa de 60 mmol/L de surfactante, se montó el equipo como se observa en la Figura 7.2 y se agregó agua en el matraz de tres bocas hasta cubrir el electrodo. Después se fue adicionando una pequeña cantidad de solución y se tomó la lectura del conductímetro (Corning Conductivity meter 441), este proceso se repitió hasta registrarse un cambio en el comportamiento de una curva de  $\Delta K$  vs [SDS].

## 7.5 Polimerización en emulsión

Las polimerizaciones en emulsión se realizaron en un matraz de tres bocas fondo redondo de 250 mL, provisto de agitación mecánica y aditamentos para enfriamiento, calentamiento y burbujeo de nitrógeno. Las pruebas se realizaron a una temperatura de 60 °C manteniendo una velocidad de agitación de 300 rpm.

Una prueba típica de polimerización se realizó de la siguiente manera: primero, se montó el equipo como se observa en la Figura 7.3.



**Figura 7.3** Reactor empleado para la realización de las polimerizaciones en emulsión y en miniemulsión

A continuación se adicionaron al reactor 70 g de agua y 1.3833 g de SDS ( $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y se dejó en agitación durante 15 min. Enseguida, se formó la emulsión adicionando 20 g de estireno (St), con el agente RAFT ya disuelto; la emulsión se burbujeó durante 15 min con nitrógeno y se calentó el sistema a la temperatura de polimerización. Finalmente, se adicionó una solución acuosa de iniciador (V-50), constituida de 0.05 g de iniciador y 10 g de agua. La polimerización se mantuvo por un período de 120 min.

La Tabla 7.2 ejemplifica la composición de los experimentos llevados a cabo bajo esta técnica, adicionando el agente de transferencia.

**Tabla 7.2** Composición de las polimerizaciones en emulsión.

Relación agua/monómero	Monómero	Surfactante	Iniciador	Agente de Transferencia
80/20	St	SDS 60 mMol/L	V50 0.25 %W	Rw 40 mg

## 7.6 Polimerización en miniemulsión

Las polimerizaciones en miniemulsión se realizaron en un matraz de tres bocas fondo redondo de 250 mL, provisto de agitación mecánica y aditamentos para enfriamiento, calentamiento, burbujeo de nitrógeno y un baño de ultrasonido Branson 2510. Las pruebas se realizaron a una temperatura de 70 °C manteniendo una velocidad de agitación de 400 rpm. Una prueba típica de polimerización se realizó de la siguiente manera: en primer lugar, se adicionaron 70 g de agua (80 g si el iniciador es soluble en el monómero), se preparó una mezcla formada por 20 g de estireno, 0.1382 g de SDS ( $8.59 \text{ mmolL}^{-1}$ ), 0.836 g de hexadecano, 0.2 g de iniciador si éste es soluble en la fase oleica y también el agente de transferencia RAFT y se adicionó al reactor manteniendo la agitación. Enseguida, se sometió el sistema a sonificación (con una frecuencia de 42 Khz) durante 40 min aprox. manteniendo el baño de ultrasonido con hielo para evitar la generación de radicales libres por efecto del incremento en la temperatura producto del alto esfuerzo de corte.

Terminada la sonificación se burbujeó con nitrógeno internamente (el burbujeo se mantienen en toda la polimerización) la miniemulsión por 15 min y se calentó a 70 °C. Finalmente, para iniciar la polimerización con iniciador hidrosoluble se adicionó una solución de iniciador formada a partir de 10 g de agua y 0.2 g de iniciador. En el caso del iniciador soluble en el estireno se consideró el inicio de la polimerización al iniciarse el calentamiento. Las polimerizaciones se dejaron reaccionar durante 120 y 540 min (para la miniemulsión convencional y para la miniemulsión con agente de transferencia respectivamente).

En la Tabla 7.3 se resumen todos los experimentos llevados a cabo bajo la técnica de miniemulsión convencional. Así como también las formulaciones empleadas para la experimentación que se llevó a cabo con la polimerización en miniemulsión con RAFT.

**Tabla 7.3** Composición de las polimerizaciones en miniemulsión convencional.

Relación Agua/Monómero (g)	Monómero	Surfactante mMol/L	Iniciador (% Wt)	Hidrófobo (mg)
80/20	St	SDS 8.39	AIBN 0.5	HD 832
80/20	St	SDS 8.39	AIBN 1.0	HD 832
96/24	St	SDS 17.5	AIBN 3.0	HD 1000
80/20	St	SDS 8.39	KPS 0.5	HD 832
80/20	St	SDS 8.39	KPS 1.0	HD 832
80/20	St	SDS 8.39	KPS 2.5	HD 832
96/24	St	SDS 17.5	KPS 3.0	HD 1000
80/20	St	SDS 8.39	V40 0.5	HD 832
80/20	St	SDS 8.39	V40 1.0	HD 832
80/20	St	SDS 8.39	V40 2.5	HD 832
96/24	St	SDS 17.5	V50 3.0	HD 1000
80/20	St	SDS 8.39	V50 2.5	HD 832
80/20	St	SDS 8.39	V50 0.5	HD 832

Por otro lado, en la Tabla 7.4 se describen las formulaciones empleadas para la experimentación que se llevó a cabo con la polimerización en miniemulsión con RAFT.

**Tabla 7.4** Formulaciones utilizadas en miniemulsión con agente de transferencia *R<sub>w</sub>*

Relación H <sub>2</sub> O/St	Surfactante g/mol	Iniciador % W	Hidrófobo mg	Agente de Transferencia mg
80/20	SDS 8.59	AIBN 1	HD 832	Rw5 200
80/20	SDS 8.59	AIBN 1	HD 832	Rw5 250
80/20	SDS 8.59	AIBN 1	HD 832	Rw5 400
80/20	SDS 8.59	AIBN 1	HD 832	Rw8 800
80/20	SDS 8.59	KPS 1	HD 832	Rw8 100
80/20	SDS 8.59	KPS 1	HD 832	Rw8 200
80/20	SDS 8.59	KPS 1	HD 832	Rw8 400

## 7.7 Cálculo de conversión

La gravimetría, proporciona datos precisos respecto a la cantidad de polímero que se obtiene durante la polimerización. Este método se desarrolló siguiendo el siguiente proceso: se pesaron los viales correspondientes al número de muestras a tomar, los cuales se registraron como *pesos de viales* y se les adicionó 0.01 g de hidroquinona, para evitar que la muestra continuara polimerizando. Se tomaron muestras estratégicamente para seguir el proceso de polimerización (2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90 y 120 min. para la emulsión y miniemulsión convencional, cada 60 min. para la miniemulsión con RAFT).

Después de tomar cada muestra se pesó y se registró como *peso húmedo*. A continuación, se secaron en una estufa de convección de aire Lindberg Blue a 100°C durante 12 h. Posteriormente, se enfriaron y se pesaron nuevamente, registrándose el *peso seco* de cada muestra. Por otro lado, se determinó el porcentaje en peso de cada reactivo del sistema (agua, monómero, iniciador, surfactante, hidrófobo) y los pesos húmedos se multiplicaron por el porcentaje en peso de éstos, determinando la cantidad en gramos de cada uno en cada muestra al tiempo  $t = 0$  para determinar la cantidad de monómero sin reaccionar presente en cada muestra.

Consecuentemente, a los *pesos secos*, se les restó el peso del vial, de la hidroquinona y de todos los sólidos del sistema (surfactante, hidrófobo e iniciador) con el fin de obtener el peso en gramos del polímero. Posteriormente se obtuvo el porcentaje de monómero que se convirtió en polímero. Todo este procedimiento se ve detallado más ampliamente a continuación.



Para determinar el % de conversión en un sistema miniemulsificado constituido por:

Agua/Monómero/Surfactante/Hidrófobo/Iniciador/Agente RAFT ( A / M / S / H / I / R )

Se siguió el siguiente procedimiento:

- a) Determinar el peso total del sistema,  $W_{TS}$ , (Ec. 7.1)

$$W_{TS} = A + M + S + H + I + R$$

- b) Determinar el porcentaje en peso de cada componente en el sistema, %,

$$\% \text{ Componente} = \frac{\text{Componente (g)}}{W_{TS} \text{ (g)}} \quad (\text{Ec. 7.2})$$

$$\text{Por ejemplo: } \% A = \frac{A}{W_{TS}}$$

- c) Determinar el peso (g) de cada componente en la muestra sin secar,  $W_{ss}$  a  $t=0$ , de la forma:

$$W \text{ componente} = W_{ss} \times \% \text{ Componente} \quad (\text{Ec. 7.3})$$

$$\text{Por ejemplo: } W_A = W_{ss} \text{ (g)} \times \% A$$

De estos datos,  $W_M$  es el peso del monómero que no reaccionó al tiempo de la toma de la muestra ( $t=t$ ) y  $W_S$ ,  $W_I$ ,  $W_R$ ,  $W_H$ , se consideran sólidos.

- d) Determinar el peso del polímero,  $W_P$  al tiempo  $t=t$  de la forma:

$$W_P = W_{\text{Seco}} - W_{\text{Hidroquinona}} - W_{\text{Sólidos}} \quad (\text{Ec. 7.4})$$

donde

$$W_{\text{Seco}} = W_{\text{Muestra Seca + Vial}} - W_{\text{Vial}}$$

$$W_{\text{Sólidos}} = W_S + W_I + W_R + W_H \quad (\text{inciso c})$$

- e) Determinar el porcentaje de conversión, % Conversión:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{W_P}{W_M} \times 100 \quad (\text{Ec. 7.5})$$

Este procedimiento se repitió para cada una de las muestras que se tomaron en el transcurso de la polimerización.

## 7.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se limita a menudo al estudio de la morfología superficial, pero provee información útil en topología superficial con una resolución de cerca de 100 Å. Algunas aplicaciones típicas en el campo de los polímeros incluyen estudios de dispersiones de pigmentos en pinturas, estructura celular de espumas poliméricas y fallas de adhesivos, entre muchas más. El equipo utilizado para la caracterización de los látexes fue un microscopio marca JEOL modelo 5800 LV de 300 KV, con una resolución de 10 nm y ampliación de hasta 300 000 X; con detectores de electrones secundarios y retrodispersados, también cuenta con un detector de rayos X para microanálisis (por espectroscopia de energía dispersiva, EDS).

Las muestras a caracterizar se prepararon de la siguiente forma: se dispersaron 2 gotas de látex en 50 mL de agua, de esta dispersión se tomó una gota y se depositó en el centro de un porta muestras de aluminio, el cual fue previamente limpiado con acetona para eliminar impurezas, se dejó secar la gota y se recubrió con oro o platino para obtener una mejor resolución de la imagen y evitar carga estática.

## 7.9 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Estos equipos permiten la observación de muestras en cortes ultra finos, dirigen el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar, donde una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. La muestra debe cortarse en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces, sin perder la nitidez de la muestra observada. El equipo utilizado para la obtención de micrografías de látex polimérico de estireno fue CM 200 Philips 1996, tipo P60/61-30.

Las muestras se prepararon de la siguiente forma: en 50 mL de agua se agregó una gota de látex y 5 mg de ácido fosfotúngstico. De esta disolución se depositó una gota en una rejilla de capa continua de carbón, se secó a temperatura ambiente y se realizó la toma de micrografías.

### **7.10 Preparación de muestras para GPC.**

La cromatografía de permeación en gel (GPC), también llamada cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) es un método que se utiliza para determinar los pesos moleculares promedio y la distribución del peso molecular. La técnica por columna cromatográfica, se utiliza para obtener fracciones del peso molecular, acoplando un conjunto de columnas empaquetadas con un material altamente poroso que separa las partículas poliméricas de acuerdo al tamaño. Para realizar este estudio la muestra debe ser previamente purificada mediante THF, disolución-precipitación (metanol), para después disolverse nuevamente en THF y someterse a análisis.

En la primera parte, se tomó una muestra del látex y se secó en una estufa de convección de aire a 110°C, ya seca, se disolvió en tetrahidrofurano (THF) y se precipitó adicionando la disolución poliestireno – THF, gota a gota, en una mezcla constituida por 60 mL de metanol y 20 mL de agua. A continuación, se separó el polímero de la solución (filtración o decantación) y se secó a temperatura ambiente, esta operación se repitió dos veces. Por último, las muestras se rotularon y se enviaron para la determinación de peso molecular y polidispersidad al Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila. Ya ahí, las muestras se prepararon de la siguiente manera: Se pesaron de 5 a 7 mg de muestra purificada en un tubo de ensaye y se agregó 1.0 mL de THF por cada mg y se dejó reposar hasta que se disolvió completamente el polímero. Después se acopló un filtro de acero inoxidable en una jeringa y se hizo pasar la solución recuperando el filtrado en un vial de 2 mL. El vial se lavó con la solución dos veces antes de llenarse finalmente para el análisis.

La solución final debe observarse cuidadosamente a contraluz buscando partículas de polvos u otras impurezas, esto para evitar la obstrucción de las columnas del equipo; por último, se selló el vial con un septum de aluminio.

### **7.11 Dispersión cuasielástica de Luz (QLS)**

Este equipo permite seguir en tiempo real la evolución morfológica superficial de tamaño de partículas; la técnica consiste en irradiar la superficie de la muestra que se está analizando con un haz láser y recoger la luz dispersada en los distintos ángulos, de manera que cada ángulo da información acerca de la evolución de la rugosidad con un tamaño característico. Sin embargo, debido a las restricciones geométricas de una compleja cámara de ultra alto vacío como es la cámara de crecimiento, sólo unos pocos ángulos son accesibles, con lo cual la información está limitada a determinados tamaños.

Para determinar el diámetro promedio de partícula se utilizó un equipo marca Malvern Instruments modelo Masterziser 2000 con un intervalo de medida de 20 nm – 2000  $\mu$  para la medición de los látexes, los cuales no necesitan preparación alguna, ya que el medio que usa el equipo es agua, al igual que el látex obtenido. Si el caso fuera para otro tipo de materiales se debe lograr la dispersión de los materiales en medio líquido, de preferencia agua, aunque también se puede trabajar con alcohol, acetona u otros disolventes.

Adicionalmente, el equipo cuenta con una ventana de cuarzo, la cual es atravesada por un haz de luz láser emitida por dos lámparas. Los receptores de luz, que se localizan detrás de la ventana de cuarzo, pasan la información al analizador y la computadora emite el reporte.

## **VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El estudio que se ha realizado para obtener polímeros con carácter viviente / controlado, se ha incrementado en los últimos años con el descubrimiento de nuevos procesos de transferencia y terminación reversible que permiten el logro de estas características. El proceso que ha mostrado ser más efectivo debido a su versatilidad es el proceso RAFT y su enfoque principal es el estudio de agentes de transferencia que tienen como particularidad realizar efectos de adición-fragmentación de cadenas de forma reversible, para mantener la competencia efectiva entre cadenas durmientes y cadenas en crecimiento; sin embargo, este agente debe ser capaz de lograr un control efectivo del crecimiento molecular y evitar a toda costa la terminación convencional; una forma de evaluar su efectividad, es empleándolos en sistemas de polimerización dispersos ya que su importancia industrial lo hace especialmente interesante.

De esta manera, los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta investigación se dividen en tres partes: La polimerización en emulsión utilizando un agente de transferencia RAFT, la estabilización de un sistema miniemulsificado y la subsecuente polimerización de éste en presencia del agente de transferencia RAFT.

Con todos estos resultados es posible definir cuál fue la eficiencia del agente de transferencia que se empleo, complementado con la realización de una prueba de copolimerización del poliestireno funcionalizado con acrilato de butilo.

### **8.1 Polimerización en emulsión.**

Desde su descubrimiento en 1920, la polimerización en emulsión ha sido ampliamente utilizada para la producción de látexes, para diferentes aplicaciones: obtención de hules sintéticos, polímeros de resistencia al impacto, espumas, pinturas, adhesivos, entre otros [15]. Esta técnica tiene ventajas muy marcadas con respecto a los sistemas en masa o en solución, por ejemplo, el estado físico del sistema permite controlarlo fácilmente; es decir, los problemas térmicos y de viscosidad son mucho menos significativos que un sistema en masa. Por otro lado, la emulsión es el único proceso capaz de incrementar el peso molecular sin disminuir la velocidad de polimerización, efecto que no sucede en otros sistemas, debido a que es una relación inversamente proporcional [35].

Es común que esta técnica conste de cuatro componentes básicos: agua, monómero, iniciador y surfactante. De manera individual, el agua no permite que haya incrementos de viscosidad y disipa el calor generado por el desarrollo de la polimerización, el cual es un proceso exotérmico. El surfactante, tiene dos efectos predominantes en el sistema, en primer lugar forma interfases entre la fase acuosa y la fase oleica estabilizando las gotas monoméricas y debido a que su concentración rebasa la concentración micelar crítica (cmc), forma agregados de forma micelar, los cuales tienen dimensiones de 2-10 nm [35] y son los principales sitios de nucleación, debido a que el área superficial global de las micelas es mucho más grande que la correspondiente a las gotas. El monómero forma la fase oleica del sistema y cuando la solubilidad de éste es baja, como en el caso del estireno que se disuelve 0.07 g/L [35], una pequeña fracción se disuelve en el agua, otra pequeña cantidad insoluble es capturada por la parte hidrofóbica de las micelas y el resto, 95% aprox., se encuentra en forma dispersa como gotas monoméricas, las cuales también suelen llamarse reservorios de monómero, con diámetros en un intervalo de 1 – 10  $\mu\text{m}$  o más y se estabilizan por moléculas de surfactante [35].

Por otro lado, el iniciador comúnmente soluble en la fase acuosa, que como su nombre lo indica, es el que proporciona los radicales libres al descomponerse por efecto térmico, por radiación de luz, redox, etc., que da lugar al inicio de polimerización.

Lo anterior se emplea para polimerizaciones convencionales en emulsión, lo cual permite la obtención de polímeros de elevado peso molecular en un período corto de tiempo, pero no es posible controlar efectivamente el crecimiento molecular, sin embargo, esto si es viable utilizando agentes RAFT debido a la particularidad de este proceso generando cadenas con crecimiento controlado. El uso del proceso RAFT en la polimerización en emulsión fue reportado por primera vez por Le y col. [11], concluyendo que el agente de transferencia seleccionado se podría partir por primera vez en la fase acuosa ya que tiene suficiente solubilidad como para difundir desde las gotas monoméricas hacia las partículas poliméricas, a través de la fase acuosa. Por otro lado, Monteiro y col., dedujeron que los sistemas RAFT no pueden exhibir la misma cinética cero uno de un modo convencional, ya que al llevar a cabo polimerizaciones en emulsión de estireno bajo condiciones típicas, la entrada de un oligoradical con un radical en crecimiento hacia una partícula genera la terminación instantánea y por lo tanto las partículas tienen o cero o un radical activo a cualquier momento. Sin embargo, con la presencia de un agente RAFT, el oligoradical entrante puede transferir primero su actividad a un radical más grande, entonces, la probabilidad de que suceda la terminación entre dos radicales en crecimiento es mucho mas baja que entre un radical corto y otro largo, y por lo tanto la terminación no podría ser instantánea [11].

**Tabla 8.1** Formulación utilizada para las polimerizaciones en emulsión

Reactivos		Concentración	Gramos
Estireno	St	20 partes	20
Agua Tridestilada deionizada	H <sub>2</sub> O	80 partes	80
Dodecil sulfato de sodio <sup>b</sup>	SDS	60 mmol/L	1.3833
2,2'azobis(dihidrocloruro2, metilpropionamida) <sup>a</sup>	V50	0.25 % W	0.05
Agente de Transferencia <sup>b</sup>	Rw	4 – 8 mg	0.004 –0.008

<sup>a</sup> Adicionado en la fase acuosa.

<sup>b</sup> Adicionado en la fase oleica.

Uzulina y *col* [46], llevaron a cabo polimerizaciones en emulsión utilizando un compuesto ditio como agente RAFT disuelto en el estireno con SDS / KPS, obteniendo la suspensión de una capa orgánica de color roja, lo cual se debe a la alta insolubilidad de éste en el agua. Obtuvieron una polimerización con características vivientes muy baja, acompañada con una cantidad masiva de floculantes debido a la precipitación del agente que no reacciono.

Particularmente, el crecimiento de las cadenas poliméricas se ejerce bajo el mecanismo de difusión del monómero hacia la fase acuosa y de ahí hacia las partículas poliméricas en crecimiento, lo mismo se esperaría al incluir en la formulación a un agente de transferencia, es decir que éste siguiera el mismo mecanismo de difusión y consecuentemente que las cadenas presentaran un carácter viviente o funcionabilidad al final de ellas. Sin embargo, al desarrollar las polimerizaciones en emulsión, utilizando la formulación de la Tabla 8.1 en presencia del agente de transferencia RAFT con carácter hidrofóbico, claramente se observó que existía la formación de un coágulo o capa oleosa de color rojo en el vórtice de la flecha de agitación. Esto refleja la primera evidencia de que el agente de transferencia no participó en el sistema bajo este mecanismo de polimerización, lo cual se debió a que el agente RAFT no siguió el mismo mecanismo de difusión del monómero desde las gotas monoméricas a la fase acuosa y de esta fase a las partículas poliméricas en crecimiento, para controlar el crecimiento de las cadenas poliméricas, sino que sólo se desorbió del sistema como otra fase del mismo.

**Tabla 8.2 Polimerización en emulsión con agente de transferencia vía RAFT <sup>a</sup>**

Agente (mg)	Conversión (%)	$R_{p\ max}$ (mol/L min)	GPC		
			$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
Rw 4	79	0.02292222	374418	2294118	6.127

<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo usando 80 g de agua, 20 g de monómero, 60 mMol/L de SDS y 0.25% en peso de V50 con respecto al monómero. A 60°C durante dos horas.



De manera general la Tabla 8.2 representa los resultados obtenidos en el porcentaje de conversión (% C), velocidad de polimerización máxima ( $R_p$  máx), pesos moleculares promedio en masa ( $M_w$ ) y en número ( $M_n$ ), así como la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) adicionando agente de transferencia.

El porcentaje de conversión que se obtuvo fue relativamente alto a un tiempo de reacción corto, comportamiento comúnmente observado en sistemas convencionales debido a que sucede la polimerización radicalica de forma normal. Por lo general, al utilizar cualquier tipo de agente para el control de la polimerización radicalica vía viviente bajo cualquier técnica de polimerización, los tiempos de polimerización son considerablemente mayores [28], por lo que es evidente que en nuestro sistema no sucede una polimerización con carácter viviente / controlado.

Ahora bien, la conducta en la velocidad de polimerización en las emulsiones generalmente sigue tres intervalos (I, II, III) basándose en el número de partículas  $N_p$  y la existencia de una fase oleica (gotas monoméricas). En el intervalo I el número de partículas se incrementa con el tiempo; es decir, sucede la nucleación incrementando la velocidad de polimerización, estabilizando una pequeña fracción de partículas cercana al 0.1% de la concentración de las micelas presentes al inicio de la polimerización; por otro lado, en los intervalos II y III la concentración de éstas permanecen constantes.

Debido al crecimiento de las partículas, que contienen polímero y monómero simultáneamente, absorben cada vez más surfactante, propiciando que la concentración del surfactante caiga por debajo de la cmc, entonces las micelas inactivas se vuelven inestables y desaparecen con la disolución del surfactante micelar; así, cerca del comienzo del intervalo II, todo o casi todo el surfactante se ha absorbido por las partículas poliméricas y en consecuencia las gotas monoméricas son relativamente inestables, continuando con la polimerización en las partículas poliméricas mientras la concentración de monómero en ellas se mantenga en un nivel de equilibrio (saturación).

En el intervalo II la velocidad de polimerización es constante y la partícula polimérica aumenta su tamaño en relación inversa a las gotas monoméricas; este intervalo concluye cuando las gotas monoméricas desaparecen; es decir, la concentración de monómero va disminuyendo con el tiempo y finalmente, las conversiones que se obtienen usualmente son arriba del 95%, con partículas poliméricas de forma esférica y diámetro aproximado de 50-200 nm, el cual es un intermedio entre el tamaño de las micelas iniciales y el de las gotas monoméricas [35].

De este modo, los sistemas de emulsión convencional, generalmente se rigen por el caso 2 de Smith y Ewart, el cual se refiere a sistemas uno cero; es decir, el área interfacial de las micelas sobrepasa por mucho al área de las gotas, pero debido a que a que individualmente el tamaño de las micelas es muy pequeño sólo permiten la entrada de un radical que puede propagar hasta la entrada de otro radical y subsecuentemente termine la cadena en crecimiento. Más específicamente, al comienzo de la polimerización en un sistema en emulsión típico, donde la concentración de micelas es de  $10^{18}$  por mililitro [35] y la velocidad de iniciación es  $10^{13}$  radicales por mililitro segundo [35] en donde un radical se difunde hacia una micela cada  $10^{-5}$  segundos aproximadamente [35] al inicio del intervalo I. Una vez en el interior de la micela o partícula polimérica, el radical propaga de manera usual a una velocidad  $R_p$  dependiendo en la constante de velocidad de propagación y la concentración de monómero en la partícula, ahora bien, con la entrada de un segundo radical a la partícula polimérica se realiza una terminación bimolecular inmediata, entonces la partícula es durmiente hasta que otro radical entra, cuando la partícula es de nuevo activada continua la propagación hasta la entrada del próximo radical. El ciclo de crecimiento alternado e inactividad de la partícula polimérica continúa hasta que la conversión de monómero se termina completamente.

Entonces se observa que la velocidad de polimerización máxima  $R_{p \text{ max}}$  presenta valores muy similares variando la concentración de agente de transferencia. El efecto que comúnmente sucede al adicionar el agente debería ser una disminución en la velocidad de polimerización, lo cual no sucede, por lo que ésta es otra característica que manifiesta

que el agente no juega un papel importante en el sistema, en otras palabras, no participa en la polimerización por la misma razón de desorción del agente.

Los resultados obtenidos de las mediciones de cromatografía de permeación en gel (GPC) de la Tabla anterior, definen que los pesos moleculares promedio en número y en masa son altos y así como también con polidispersidades altas. De acuerdo a los datos, la polidispersidad representa a un sistema de heterogenidad considerable en el tamaño molecular por lo que es obvio que no hay ninguna evidencia de control sobre el crecimiento molecular indicando nuevamente que el agente de transferencia no participó en la polimerización.

Con todos los procesos por radicales libres vivientes (NMP, ATRP y RAFT) llevados a cabo en emulsión bajo condiciones *ab initio* presentan ciertas desventajas, como pérdida de estabilidad coloidal, retardación en la velocidad y/o distribuciones amplias de peso molecular. En el caso de las polimerizaciones mediadas por nitroxidos, las altas temperaturas de reacción provocan la coagulación de las partículas de látex o partículas inusualmente grandes [32]. En ATRP, se presentan serios problemas a la hora de producir polímeros con pesos moleculares bien definidos y de baja polidispersidad, debido a que también la temperatura de reacción es muy elevada ( $>125^{\circ}\text{C}$ ), propiciando que el control en la velocidad de conversión sea muy pobre [49]. Monteiro y Barbeyrac [32], llevaron a cabo polimerizaciones en emulsión con surfactantes convencionales como el dodecil sulfato de sodio (SDS) obteniendo pesos moleculares altos con distribuciones amplias atribuyéndose esto a la reacción de surfactante con el bromuro de cobre II. Por otro lado, bajo el proceso RAFT, se ha reportado que el uso de agentes anfifílicos forman agregados micelares que funcionan como semillas para iniciar la polimerización, controlando el peso molecular en una polimerización en emulsión *ab initio*, evitando los problemas de pérdida de estabilidad coloidal y aparición de la capa aceitosa insoluble, obteniendo resultados favorables de conversión y polidispersidad [37].

Sin embargo con agentes hidrófobos no sucede lo mismo debido a la solubilidad reducida en la fase acuosa y a no seguir el mecanismo de difusión que realiza el monómero, quedándose solo para luego experimentar desorción del sistema al final de la reacción.

Por lo anterior, es evidente que los resultados obtenidos no corresponden a un sistema de carácter viviente e indudablemente el agente de transferencia no proporciona los requerimientos necesarios para obtener polímeros vivientes mediante el proceso RAFT. De modo que el proceso de polimerización en emulsión no es una técnica apropiada para la síntesis de homopolímeros funcionalizados, debido a que es necesario que exista la presencia mutua RAFT/monómero en un mismo sitio de polimerización. Por otro lado, debido al carácter altamente hidrófobo del agente RAFT y las características particulares de la polimerización en miniemulsión, se espera que esta técnica alternativa sea apropiada para la síntesis del poliestireno funcionalizado. Además, el equipo involucrado en la técnica de polimerización en emulsión es básicamente el mismo que para una miniemulsión, con la única variante de utilizar un aditamento capaz de proporcionar la reducción del tamaño de las gotas, de manera que es factible trasladar la experimentación de laboratorio a la industria.

## **8.2 Polimerización en miniemulsión convencional.**

Comúnmente los hules sintéticos, pinturas, adhesivos, aditivos para papel y textiles, modificadores de impacto para matrices plásticas, aditivos para materiales de construcción, floculantes, entre otros, se producen mediante la polimerización en emulsión convencional [2]. Aunque esta técnica es apropiada para la homopolimerización radicalica de monómeros poco solubles en agua, presenta serias desventajas: como pérdida de homogeneidad (separación de fases), restricción en un intervalo de composiciones (variación en la concentración de los reactivos utilizados) [21] y los procesos de difusión de los componentes algunas veces representa una fuerte limitación [2]. No obstante, esta necesidad de transporte podría disminuir si todas las gotas monoméricas fueran nucleadas y lo cual, solo se logra si el área superficial de las gotas es mayor que el de las micelas, entonces se requiere que necesariamente las gotas sean de tamaños nanométricos [2]; es decir, pequeñas, homogéneas y estables, permitiendo que sean el sitio principal de la iniciación de las reacciones poliméricas [21].

De manera general, una miniemulsión se ubica entre las macro y las microemulsiones, clasificación que se basa en el tamaño de las gotas presentes en el sistema y en su estabilidad (tiempo previo a la degradación o separación de fases). El tamaño promedio de las gotas en una miniemulsión se encuentra entre los 50 a 500 nm y su estabilidad se puede prolongar a algunos meses [43].

La formación de partículas poliméricas en nanoreactores, tiene una ventaja muy significativa en el control termodinámico y los beneficios de este sistema son las utilidades de los demás sistemas convencionales que generan velocidades de polimerización y pesos moleculares altos [21].

El sistema en miniemulsión debe controlarse básicamente en dos aspectos: estabilidad de la dispersión y mecanismo de polimerización, por lo que es necesario determinar la formulación apropiada que sea capaz de evitar la degradación bifuncional y la coagulación de las gotas. Por otro lado, lograr que la polimerización en la miniemulsión tenga lugar de manera exclusiva en las pequeñas gotas y obtener polímeros de elevado peso molecular a altas conversiones.

Generalmente, la obtención de una miniemulsión se logra mediante el uso de aditamentos capaces de reducir el tamaño promedio de las gotas de una emulsión, las cuales tienen en promedio un tamaño de 1 – 100 micras; a escala industrial las gotas de las emulsiones se reducen con el uso de dispositivos que ejercen un esfuerzo de corte muy alto que se coloca dentro de los reactores durante un determinado tiempo. A nivel laboratorio, se utiliza un ultrasonido que emite ondas de sonido a una determinada frecuencia; debido a que se requiere la aplicación de energía elevada para la conminución de gotas grandes a unas más pequeñas logrando la homogenización del sistema, donde el proceso debe comenzar por agitar la muestra hasta reducir el tamaño de las gotas cerca de 10 veces de su tamaño inicial. La emulsificación involucra dos pasos, primero la deformación y ruptura de las gotas, lo cual incrementa el área superficial específica de la emulsión y segundo la estabilización de esta nueva interfase formada por los surfactantes. Durante la ultrasonificación, el tamaño de las gotas disminuye constantemente hasta alcanzar un tamaño de equilibrio [21].

Con el objetivo de mantener la estabilidad antes y durante el proceso de polimerización, el tiempo de sonificación ejercido al sistema para reducir el tamaño de las gotas es muy importante. Landfester y *col.* [21] reportaron que el proceso de homogenización realizado con mediciones de tensión superficial y turbidez, presenta el tiempo necesario para obtener un sistema estable respecto al tamaño de las partículas, cercano a 1500 s.

En la Tabla 8.3 se muestran datos del tiempo de sonicación aplicado para obtener miniemulsiones, tomando como tiempo base el dato reportado por Landfester, tiempo que no proporcionó estabilidad en el sistema debido a que se presentó la separación de fases del sistema, lo cual se debe a que este tiempo no es suficiente para que la concentración de surfactante mantenga en un estado de equilibrio entre las gotas, al no cubrirlas adecuadamente, aumentando la susceptibilidad al crecimiento Ostwald y/o coalescencia.

**Tabla 8.3 Tiempo de Ultrasonificación**

Segundos	Estabilidad	Características
1500	Mala	Separación de fases desde el comienzo de la polimerización.
2000	Regular	Formación de fases oleosas al final de la polimerización.
2500	Buena	Sistemas visiblemente homogéneos.

Al incrementar el tiempo a 2000 s el sistema se observó homogéneamente disperso, pero aún así fue posible observar, con todo y la agitación ejercida al sistema, la presencia de gotas visibles de monómero, después de la sonicación y al final de la polimerización existieron la presencia de pequeñas capas oleosas al vórtice de agitación. Con un tiempo de 2500 segundos, estos efectos se eliminan totalmente, obteniendo un sistema homogéneamente disperso y estable, lo que evidencia que la concentración de surfactante puede cubrir efectivamente las pequeñas gotas, y consecuentemente se obtuvieron polimerizaciones estables. Entonces, la reacción al estado estable depende del corte total aplicado al sistema; duración y grado de ultrasonicación, parámetros conectados uno con otro [20].

Sin embargo, después de la aplicación del ultrasonido las gotas todavía son inestables y son más susceptibles a los efectos de degradación, los cuales se pueden controlar

utilizando surfactantes e hidrófobos efectivos. La coalescencia se controla con el uso de un surfactante y el crecimiento Ostwald se suprime por la adición de un agente hidrofóbico a la fase oleica a fin de contrarrestar la presión de Laplace sobre las gotas, la cual debe ser igual o más pequeña que la presión osmótica de todas las gotas existentes después del proceso de homogenización, este agente tiene una alta hidrofobicidad por lo que no difunde y queda atrapado dentro de cada gota proveyendo la presión osmótica interna en las gotas. El hexadecano se utiliza algunas veces como molécula estándar, aunque se usan muchas moléculas como hidrófobos. La presencia de hexadecano en las gotas monoméricas reduce la energía libre, permitiendo que se mezcle el monómero en esta fase incrementando la concentración de monómero en las gotas monoméricas. Con alcohol cetílico, se producen emulsiones muy estables utilizando una pequeña cantidad de polímero para generar presión osmótica en las partículas [21], entonces por ser eficiente y común, el hexadecano se adiciono a nuestro sistema emulsificado, como parte de la fase oleica, por su alta hidrofobicidad, con todo y el hidrófobo, el sistema no presentó pérdida de estabilidad.

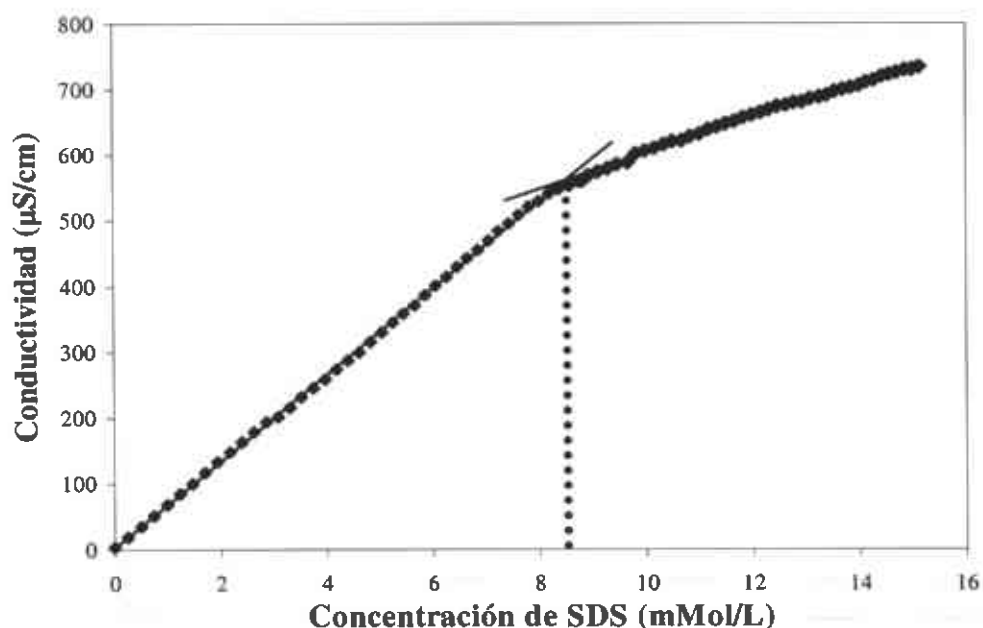
Otro factor importante en una miniemulsión, es la concentración específica de surfactante adicionada al sistema, ya que es importante que establezca las gotas a una concentración por debajo de su CMC y de esta manera evitar la formación micelar. El surfactante es un agente de superficie activa y sus moléculas contienen un segmento liposoluble (soluble en aceite) y otro hidrosoluble (soluble en agua), permitiendo que ocupe la interfase entre los líquidos reduciendo la tensión superficial; generalmente, estos compuestos se clasifican de acuerdo a la carga de la parte superficialmente activa como aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Los aniónicos generalmente contienen uno de cuatro grupos polares solubles: carboxilato, sulfonato, sulfato o fosfato unidos a una cadena hidrocarbonada hidrófoba, si esta cadena es corta son muy hidrosolubles y en caso contrario tienen baja hidrosolubilidad [39].

En los agentes catiónicos utilizados comúnmente en detergentes, agentes limpiadores, etc., están compuestos por una molécula lipofílica y otra hidrofílica, consistente de uno o



varios grupos de amonio terciarios o cuaternarios. Los agentes no iónicos, no se disocian en iones hidratados en medios acuosos, sus propiedades hidrofílicas se proveen por hidratación de grupos amido, amino, éter o hidroxilo.

Particularmente, la capacidad de formar agregados micelares es una propiedad interesante de un surfactante y sólo puede desarrollarse cuando su concentración en solución acuosa sobrepasa la concentración micelar crítica, dato que se determina utilizando alguna técnica que se base en el cambio de cierta propiedad de la solución; de acuerdo a la característica iónica del surfactante, se determinó la CMC mediante conductimetría eléctrica, donde la conductividad específica se incrementa con menor velocidad arriba de la CMC debido al acompañamiento de iones contrarios en la micela, reduciendo la contribución de la conductividad y la carga micelar efectiva.



**Figura 8.1** Concentración micelar crítica del dodecil sulfato de sodio, medida por conductimetría eléctrica a  $30^\circ\text{C}$ .

Esta reducción indica el incremento en la masa por unidad de carga del material en solución y se interpreta como la evidencia de la formación de aglomerados de una

geometría particular con moléculas no asociadas de surfactante, generalmente de forma esférica y donde las colas se dirigen hacia el centro, mientras que las cabezas se dirigen hacia la superficie de la esfera, también llamadas micelas [40].

La Figura 8.1 muestra la curva  $K$  vs  $[S]$  para el dodecil sulfato de sodio (SDS), donde se obtuvo que la concentración micelar crítica para este surfactante a una temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  es de  $8.59\text{ mmol/L}$  como es observa en el cambio de pendiente en la curva. La determinación de la CMC se determinó a esta temperatura para comparar con los valores reportados en la literatura ( $9.0\text{ mmol/L}$  de  $25$  a  $60^{\circ}\text{C}$  [13])

Ahora bien, el tiempo de sonificación, la adición del hidrófobo y la concentración de surfactante, permiten obtener un sistema estable termodinámicamente al evitar que sucedan procesos de coagulación o de crecimiento entre las gotas, permitiendo que se lleve a cabo el mecanismo de polimerización dentro de cada gota para la obtención de polímeros de estireno de peso molecular alto con un porcentaje de conversión elevado, sin experimentar degradación del sistema emulsificado.

**Tabla 8.4** Formulaciones utilizadas para la polimerización en miniemulsión.

Reactivos		Concentración	Gramos
Estireno	St	20 – 24 partes	20 – 24
Agua Tridestilada deionizada	H <sub>2</sub> O	80 – 96 partes	80 – 96
Dodecil sulfato de sodio <sup>c</sup>	SDS	< 8.59 mMol/L	0.138
Hexadecano <sup>c,e</sup>	HD	0.832 – 1 g	0.832 – 1
2,2' azobisbutironitrilo <sup>a,c</sup>	AIBN	0.5 – 3 %	0.1 – 0.6
Persulfato de Potasio <sup>a,b</sup>	KPS	0.5 – 3 %	0.1 – 0.6
2,2'azobis(dihidrocloreuro2, metilpropionamida) <sup>a,b</sup>	V50	0.5 – 3 %	0.1 – 0.6
1,1'azobis(diclohexanocarbonitrilo) <sup>a,b</sup>	V40	0.5 – 3 %	0.1 – 0.6

<sup>a</sup> No presente en todas las reacciones.

<sup>b</sup> Adicionado en la fase acuosa.

<sup>c</sup> Adicionado en la fase oleica.

La Tabla 8.4 muestra las formulaciones utilizadas en sistemas en miniemulsión, donde ya obtenida la estabilidad termodinámica se probaron cuatro iniciadores diferentes características, variando la concentración, de estos cuatro, tres son hidrosolubles, aunque sólo el KPS es un compuesto peróxido y los demás son grupos azo.

El sistema debe ser sometido durante 45 minutos a ultrasonido y a una agitación de 400 rpm, a una temperatura de 70 °C, con la concentración de surfactante por debajo de la concentración micelar crítica. Algunos sistemas se obtuvieron de la formulación de Landfester y *col.* [20] pero no fue una formulación efectiva, por lo que se redujo a un sistema base 100 con 80 g de agua y 20 g de monómero, reduciendo la concentración del hidrófobo, de manera proporcional al sistema de Landfester.

El mecanismo de polimerización se inicia con la adición de una pequeña concentración de iniciador, ya sea soluble en la fase acuosa o en la oleica, estos iniciadores generalmente sufren homólisis térmica para formar radicales libres, los cuales se adhieren a moléculas monoméricas formando los radicales propagantes para obtener largas cadenas poliméricas y la velocidad con que esto sucede depende directamente de la temperatura de reacción, de manera que a una mayor temperatura, se descompone más rápido el iniciador, lo que propicia que la velocidad de polimerización sea más rápida. Existen muchos compuestos que generan radicales libres térmicamente, como los compuestos azo o los peróxidos; su efectividad se aplica de acuerdo a la velocidad a la que pueden disociar sus enlaces. Muchos iniciadores se utilizan a temperaturas donde  $k_d$  tiene un intervalo de  $10^{-4} - 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ; sin embargo, los cambios en la velocidad de descomposición de los iniciadores se relacionan con la diferencia en sus estructuras y de los radicales que producen [35].

El mecanismo de nucleación de gotas es predominante en la polimerización en miniemulsión, aunque también sucede la nucleación homogénea coagulativa, donde la formación de los primeros oligoradicales pueden coagular con otras partículas o con otros oligoradicales y precipitar fuera del sistema, aunque también se introducen dentro de las gotas para continuar creciendo y por consiguiente, cuando sucede la nucleación,

es posible que sigan la tendencia de los casos 1 y 3 de Smith y Ewart [13, 35], es decir, cuando se adiciona un iniciador soluble en la fase oleica, la concentración de radicales es mayor a uno debido a que el tamaño de las gotas permite la existencia de más de un radical en propagación sin experimentar rápidamente la terminación. Si el caso fuera utilizar un iniciador soluble en la fase acuosa, los radicales necesitan primero oligomerizar en esta fase y luego introducirse a las gotas, resultando en sistemas con menos de un radical o caso 1, pero debido a su tamaño permite que puedan introducirse más de un radical hasta lograr también el caso 3 o sistemas pseudomásicos.

**Tabla 8.5 Polimerización en miniemulsión convencional <sup>a</sup>**

Iniciador	I <sup>b</sup> % W	Surfactante	Hidrófobo	Conversión %	R <sub>p</sub> máx. (mol / L min)	QLS Nm
AIBN	0.5	SDS	HD	91	0.02726	99
	1.0	SDS	HD	92	0.02349	102
	3.0	SDS	HD	99	0.08191	99
KPS	0.5	SDS	HD	81	0.01885	----
	1.0	SDS	HD	90	0.02557	----
	2.5	SDS	HD	88	0.02208	98
V40	0.5	SDS	HD	33	0.00768	102
	1.0	SDS	HD	45	0.01074	104
	2.5	SDS	HD	67	0.04639	----
V50	0.5	SDS	HD	NP	----	----
	2.5	CTAB	HD	NP	----	----
	3.0	SDS	AC	NP	----	----

<sup>a</sup> La reacción se lleva a cabo con 20 g de estireno, 80 de agua, 832 mg de hexadecano y 8 mMol/L de SDS. Con un tiempo de reacción es de 120 min.

<sup>b</sup> El iniciador, se adiciona en porcentaje con respecto al monómero.

En la Tabla 8.5, se muestran los resultados que se obtuvieron de la cinética de las polimerizaciones en miniemulsión para dos horas de reacción y los diámetros de partículas promedio obtenidos mediante dispersión cuasielástica de luz. En la primera parte de esta tabla se observa la concentración de cada iniciador utilizado, así como el surfactante, hidrófobo e iniciadores empleados.

La concentración de iniciador se varió en orden ascendente, pero no fue posible tratar de reproducir una polimerización en miniemulsión utilizando V-50 como iniciador, lo cual se debió a la incompatibilidad de éste con el surfactante, desestabilizando las pequeñas gotas miniemulsificadas hasta la separación completa del monómero. El porcentaje de conversión para los otros tres iniciadores es como sigue: AIBN > KPS > V - 40, entonces esta podría ser una evidencia de que el AIBN como iniciador es más efectivo al encontrarse dentro de las gotas, evitando el proceso de transporte. Para el KPS y el V-40, el porcentaje de conversión disminuyó por efecto de su capacidad de descomponerse térmicamente y de formar oligómeros en solución acuosa, para después introducirse dentro de las gotas para continuar con la polimerización. Cuando la concentración es elevada, se vuelve preferencial la nucleación homogénea coagulativa.

Al realizar polimerizaciones de varias fases, generalmente predominan tres mecanismos de nucleación discutidos en la literatura: nucleación micelar, homogénea coagulativa y de gotas. En el mecanismo de nucleación micelar, los radicales entran a la micela hinchada con monómero y reacciona con éste para formar cadenas poliméricas, donde el monómero se difunde desde las gotas de monómero. Esto ocurre sólo arriba de la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante aplicado y genera una distribución amplia de partículas. Sin embargo, la tensión de superficie de las miniemulsiones mejora mucho abajo de la concentración de saturación del surfactante ya que no existe formación de micelas. Por lo tanto, las polimerizaciones en miniemulsión, el mecanismo de nucleación micelar difícilmente sucede [21].

La nucleación homogénea coagulativa ocurre en polimerizaciones en emulsión libres de surfactante, pero podría suceder también en la polimerización en miniemulsión, donde se genera látex de semilla con la formación de oligómeros en la fase acuosa y el monómero se transporta al sitio de nucleación por difusión. Usualmente, este mecanismo es sensible a la concentración de monómero total y depende de la solubilidad del monómero empleado [21].

El mecanismo de nucleación de gotas sugiere que las gotas formadas durante la emulsificación sean polimerizadas directamente mediante un radical que entra a ellas y reacciona con el monómero presente, por lo que la difusión de monómero a los sitios de nucleación no es necesaria, ya que existe suficiente monómero en las gotas. Para un sistema en miniemulsión ideal, la nucleación de gotas es el mecanismo preferencial y cada gota es nucleada; por lo que el número de partículas no cambia durante la polimerización, esto explica el uso útil de iniciadores solubles en la fase oleica en polimerizaciones en miniemulsión.

La estabilidad de las gotas es un aspecto importante para obtener nucleación de gotas y entre más estabilizadas estén contra el Ostwald Ripening ocurre mejor la nucleación de gotas. Generalmente, la nucleación de gotas es el mecanismo de polimerización predominante también cuando la eficiencia de la nucleación es independiente de la cantidad de iniciador. En este caso, la velocidad de reacción total en miniemulsiones se ven más influenciadas por el número de gotas (tamaño).

En la cinética de polimerización en un sistema en miniemulsión se distinguen tres intervalos, en la definición de Harkins para la polimerización en emulsión sólo los intervalos I y el III se encuentran en el proceso de miniemulsión. El intervalo de nucleación de partículas (intervalo I) indica el tiempo necesario para reaccionar a una concentración de equilibrio de radicales dentro de cada gota, tiempo durante el cual el número promedio de radicales por partícula  $\bar{n}$  se aproxima 0.5.

Un incremento lento de  $\bar{n}$  se debe a un flujo paulatino de radicales hacia la interfase de las gotas, por lo tanto, el comienzo de la polimerización en cada gota no es simultánea, así que la evolución de la conversión en cada gota es diferente, entonces cada gota de la miniemulsión se define como un nanoreactor separado que no interactúa con los otros [21].

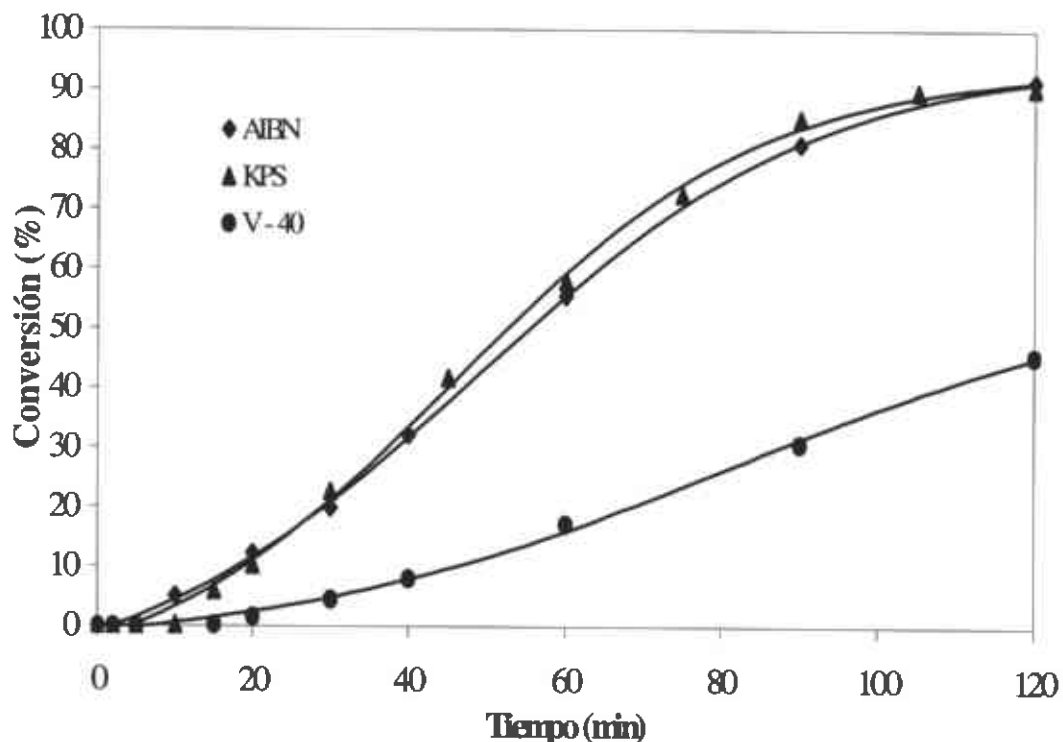
Durante el intervalo III, la cinética sigue el camino de una polimerización en masa o en suspensión ya que sólo se dispone del monómero presente en cada gota, el cual se reduce exponencialmente. En el intervalo IV se aplica al típico pico del punto gel, el cual se debe al incremento en la viscosidad dentro de las partículas.

En una polimerización en miniemulsión, el iniciador puede ser o soluble en la fase acuosa o en la fase oleica. Cuando se utiliza un iniciador soluble en la fase oleica, este se disuelve en la fase monomérica antes de la miniemulsificación, entonces la reacción comienza dentro de las gotas, característica comparable a la polimerización en suspensión, pero debido al tamaño de sus gotas la polimerización no puede ser iniciada desde la fase continua. Pero en el caso de las miniemulsiones, las gotas son más pequeñas y también se puede utilizar un iniciador soluble en la fase acuosa para iniciar la polimerización, lo cual es similar a la polimerización en emulsión convencional donde generalmente se utilizan iniciadores solubles en agua.

Cuando el iniciador es soluble en la fase oleica, como el AIBN, peróxido de lauroilo o peróxido de benzoilo, los radicales se producen en esta fase al aplicar una fuente de calor, propiciando que el iniciador se descomponga, generando radicales libres que inician la polimerización en muchas gotas monoméricas, donde la probabilidad de nucleación aumenta fuertemente con el tamaño de las gotas y la probabilidad de que se forme una cadena polimérica bastante grande en la gota es muy baja.

Por lo tanto una cadena polimérica se forma cuando un radical simple entra a la gota monomérica, pero debido a la descomposición del iniciador, existen dos radicales en las gotas al mismo tiempo, por lo que el monómero presente en las gotas puede experimentar nucleación si el par de radicales no sufre terminación bimolecular instantánea [21]. De aquí la conclusión de que en una miniemulsión existe una relación 1:1 de las gotas monoméricas y las partículas formadas, lo que es esencialmente dado por el proceso de dispersión y estabilidad de las gotas, no por parámetros de polimerización [20].

Pero al utilizar una concentración elevada de AIBN la probabilidad de que la nucleación homogénea sea predominante se incrementa, debido a que la concentración de iniciador saturada en la fase acuosa es alta [8], 0.36 g/L [13] y su efectividad es mayor en emulsión que en masa.



**Figura 8.2** Cinética de polimerización para sistemas en miniemulsión con: AIBN, KPS y V-40, a concentración  $[I]_0 = 1\%$  en peso respecto al monómero (0.2 g). Sistema base 100 de  $H_2O/St$ , SDS y HD, a  $70^\circ C$ , 400 rpm y 45 min de ultrasonido.

La Figura 8.2 representa la cinética de polimerización para sistemas convencionales en miniemulsión empleando AIBN, KPS, V40 como iniciadores, con un tiempo clásico de dos horas, alcanzando una conversión de arriba del 90 % para el AIBN y el KPS, sin embargo, para el V40 este porcentaje de polimerización se reduce debido a que su constante de descomposición es más elevada que la del AIBN y KPS propiciando que el crecimiento sea más paulatino generando periodos de retardo.



Al utilizar AIBN, la nucleación de gotas de monómero es importante y se atribuye a la disminución que ejerce el efecto de encapsulación asociado con los radicales de iniciador generados en pares dentro de las partículas. De modo que, el incremento en la concentración del iniciador no cambia el número de partículas, pero incrementa la velocidad de polimerización, por lo tanto, la velocidad de reacción por partícula se incrementa debido a un aumento en el número de radicales por partícula. De esta forma en el proceso de miniemulsión, el tamaño de la partícula no depende de la cantidad de iniciador, como en el caso de las emulsiones. [38].

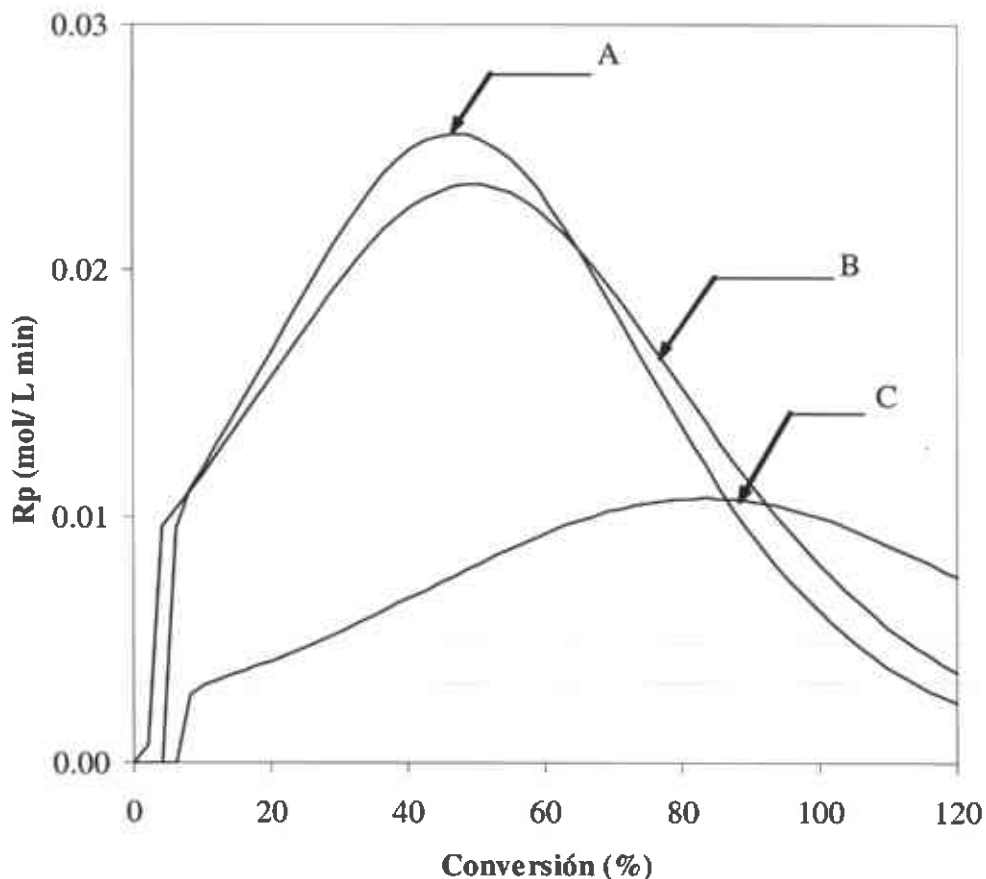
Al utilizar iniciadores solubles en la fase acuosa, la formación de los primeros radicales libres sucede en esta fase. Al variar la concentración del iniciador, las reacciones son sorprendentemente similares, el intervalo de nucleación de partículas, intervalo I, depende muy poco de la concentración de iniciador y requiere un tiempo más largo cuando la concentración es menor, esto podría tomar cerca de 20 min para reaccionar al equilibrio radicalico, esto se atribuye al hecho de que los radicales necesitan oligomerizar antes de que puedan pasar a través de la interfase de las gotas, por lo tanto, lo que determina la longitud del intervalo I no es la producción total de radicales sino la concentración de equilibrio del monómero disuelto en la fase acuosa.

Después de que todas las gotas han sido nucleadas, el monómero dentro de las gotas se consume (intervalo III), entonces el valor de  $\bar{n} = 0.5$  de este intervalo es independiente en la cantidad de iniciador y por lo tanto, el incremento no produce una aceleración del proceso de polimerización en este intervalo, entonces, el número de sitios activos define exclusivamente el tiempo de polimerización neto: entre más pequeñas sean las partículas es más corto el tiempo de polimerización total.

Se encontró que la longitud de las cadenas resultantes es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador, permitiendo que la reacción sea más directa y se comporte como una polimerización radicalica ideal. Por esto, la cantidad de iniciador usada para la polimerización del látex no tiene un efecto en el número de gotas nucleadas y la nucleación de gotas es el mecanismo dominante sobre un intervalo muy

amplio de concentraciones de iniciador. Pero esto no es necesariamente el caso, ya que con el incremento en la concentración del iniciador también aumenta la probabilidad de que suceda la nucleación homogénea, aunque la cinética es estable sobre concentraciones altas [21].

Con un aumento en la concentración del iniciador se favorece la probabilidad de que suceda la nucleación homogénea, aunque la cinética de la miniemulsión es estable contra concentraciones altas de iniciador, a concentraciones elevadas el KPS no es muy efectivo, ya que como sal contribuye al fondo iónico del sistema e influye de manera negativa en la estabilidad coloidal de la miniemulsión [4].



**Figura 8.3** Velocidad de polimerización máxima para los iniciadores a) KPS, b) AIBN y c) V-40 a una concentración de  $[I]_0 = 1\%$  en peso con respecto al monómero.

La Figura 8.3 presenta la velocidad de polimerización máxima para sistemas en miniemulsión con tres iniciadores diferentes a una misma concentración donde el AIBN y el KPS, presentan una  $R_p$  máx muy similar, aunque el ligero incremento de la velocidad de polimerización para el KPS se debe a que sucede simultáneamente la nucleación homogénea y de gotas, debido a que la generación de radicales permite el crecimiento de cadenas en ambas fases incrementando los sitios de nucleación.

En el caso específico del iniciador V40 cuyas polimerizaciones presentaron períodos de inhibición prolongados a concentraciones bajas de iniciador, se atribuyó a que la constante de descomposición del iniciador es más baja que la de los otros iniciadores,  $4.7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  [24]. Sin embargo, a una concentración más elevada, la cinética de polimerización toma un comportamiento más acelerado debido a que la concentración de radicales libres aumenta; es decir, el número de radicales por gota es mayor.

Por otro lado, la concentración de iniciador tiene un efecto directo sobre la velocidad de polimerización de acuerdo a la ecuación que describe el caso más común de polimerización por radicales libres, lo que muestra que la velocidad de polimerización es dependiente a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador (ecuación 8.1). El orden de dependencia de  $R_p$  con  $[I]$  puede ser menor de 0.5 a una concentración muy alta de iniciador, lo cual se debe a una disminución en la eficiencia  $f$ , con el incremento de la concentración de iniciador.

$$R_p = k_p [M] \left( \frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (8.1)$$

Donde  $R_p$  es la velocidad de polimerización,  $k_p$  es la constante de propagación,  $f$  es la eficiencia del iniciador,  $k_d$  es la constante de descomposición del iniciador,  $k_t$  es la constante de transferencia,  $[M]$  es la concentración de monómero e  $[I]$  es la concentración del iniciador.

Alternativamente, el modo de terminación puede cambiar de terminación bimolecular normal, entre radicales propagantes, a terminación primaria, la cual involucra radicales

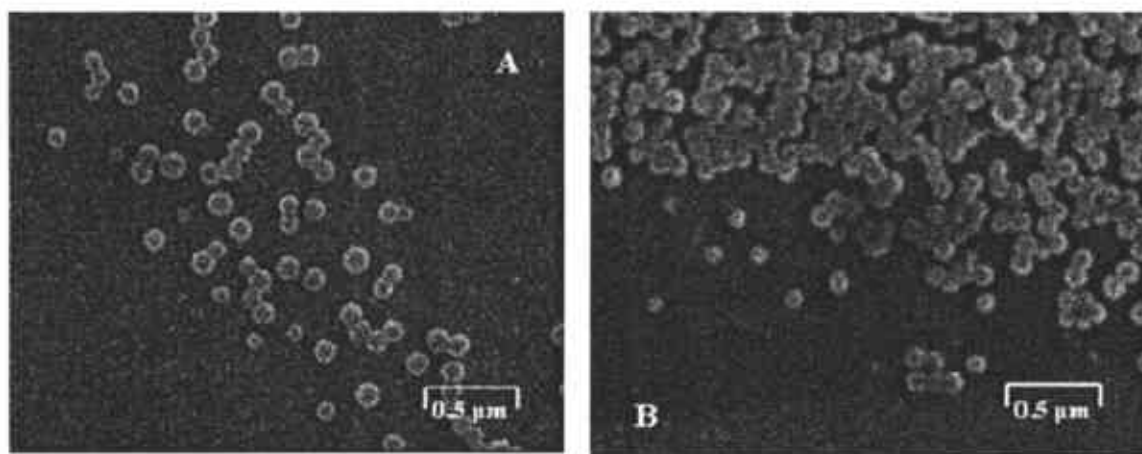
propagantes reaccionantes con radicales primarios. Esto ocurre si los radicales primarios se producen a una concentración alta y/o en presencia de una concentración dos veces menor de monómero para ser capturados rápidamente por el monómero [34].

**Tabla 8.6 Pesos moleculares en miniemulsión**

Iniciador	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
AIBN	290296	814648	2.806
KPS	332757	933915	2.807

Por otro lado, los pesos moleculares promedio en número y en masa para sistemas en miniemulsión, con dos iniciadores de composición y características diferentes, son muy semejantes, en la Tabla 8.6 se observa que la variación de estos valores no es tan amplia y a una concentración igual de iniciador, siendo sistemas bastante parecidos, incluso la polidispersidad mantiene un mismo valor aún cambiando de iniciador, a pesar de las diferencias en el mecanismo de nucleación. Esta característica evidencia el desarrollo particular que sucede en una polimerización convencional sin dependencia del tipo de iniciador.

Los valores de diámetro promedio ejemplificados en la Tabla 8.5 se encontró que independientemente del tipo y cantidad de iniciador, los sistemas son reproducibles; es decir, se encuentran en un intervalo de 98 a 104 nm, por lo que se considera que las miniemulsiones precursoras de los látexes también estuvieron en tamaños semejantes. Esto permite asumir que las miniemulsiones y los látexes conservaron una proporción aproximada a 1:1 en sus diámetros, debido a la homogenización óptima mediante la aplicación de un alto esfuerzo de corte por ultrasonificación y así como también por la estabilización adecuada de todos los componentes del sistema.



**Figura 8.4** Micrografías de látex de poliestireno mediante microscopía electrónica de barrido (SEM): A) con AIBN, B) con KPS.

Se tomaron micrografías a látexes de estireno, obtenidas a igual concentración de AIBN o KPS, mediante microscopía electrónica de barrido, como se ilustra en la Figura 8.4. Es evidente que mantienen un tamaño promedio homogéneo; corroborando los datos obtenidos de dispersión cuasielástica de luz. Pero haciendo un comparativo de las micrografías con AIBN y las obtenidas con KPS, se observa que estas últimas son un poco más pequeñas, aunque para poder dar un dato más contundente tendría que realizarse un profundo estudio de TEM.

Después de realizar un estudio cinético y corroborar datos de tamaño de partícula por dos técnicas, es posible continuar con el desarrollo de esta investigación empleando un agente de transferencia para reproducir homopolímeros funcionalizados de estireno. Debido a que el AIBN y el KPS presentaron un comportamiento cinético apropiado, fueron seleccionados como iniciadores para realizar la síntesis de estos homopolímeros de crecimiento molecular controlado.

Se puede concluir hasta aquí que la formulación adecuada y utilizada para continuar con la experimentación:

**Tabla 8.7 Formulación final**

<b>Reactivo</b>	<b>Concentración</b>
Agua	80 g
Estireno	80 g
Dodecil sulfato de sodio	< 8.59 mmol/L
Hexadecano	0.839 g
2,2 – Azobisisobutironitrilo o Persulfato de Potasio	1% <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Porcentaje respecto al peso en gramos del monómero

Con las condiciones de reacción siguientes: 45 minutos de ultrasonificación, 70 °C de temperatura, dos horas de reacción utilizando un iniciador soluble en la fase acuosa o en la fase oleica, AIBN o KPS respectivamente. El agente de transferencia debe agregarse en la fase oleica por su alta hidrofobicidad.

### 8.3 Polimerización en miniemulsión vía RAFT.

La polimerización radicalica viviente/controlada se vislumbra como la técnica más prometedora para obtener polímeros con estructuras altamente controladas mediante mecanismos de transferencia (DT y RAFT) y de terminación (SFRP y ATRP) reversible, donde el mecanismo RAFT es el más versátil debido a que se puede aplicar a una amplia variedad de monómeros y a bajas temperaturas [6].

La diferencia más importante entre la polimerización radicalica convencional y la viviente / controlada es el tiempo de vida que tiene una cadena en promedio, en sistemas convencionales la cadena nace, crece y muere aproximadamente en un segundo; durante este tiempo no es posible realizar alguna manipulación sintética en la extensión de la cadena o en la funcionalización o en la variación en la alimentación, etc. Por otro lado, bajo condiciones vivientes / controladas, las cadenas crecen durante algunas horas lo que permite utilizar la ingeniería macromolecular de manera precisa [26].

Cuando se cambian adecuadamente los componentes del agente RAFT, es conveniente que la polimerización se lleve a cabo con una concentración baja de radicales (o flujo de radicales bajo) con una alta relación entre agente RAFT e iniciador consumido. El análisis del mecanismo RAFT revela que el número total de cadenas poliméricas que se generan es igual al número de cadenas iniciadas con radicales de iniciador más el número las iniciadas con el agente RAFT. Un cierto número de cadenas con  $R^\bullet$  podrían permanecer vivientes, lo que sugiere que la proporción de cadenas muertas se da con la relación del número de radicales derivados del iniciador, por otro lado, se reduce el número de cadenas muertas a la mitad cuando la terminación es por combinación [10].

Por otro lado, aunque la polimerización en emulsión podría superar muchos problemas existentes en el desarrollo industrial de la polimerización radicalica controlada porque: (i) acepta agua como medio de reacción, (ii) logra grandes velocidades de reacción con un contenido alto en sólidos y (iii) representa un proceso muy bien establecido; se han

reportado pocas aplicaciones de esta técnica con agente RAFT en la literatura [6], puesto que no resulta adecuada la estabilidad de los látexes obtenidos y el control termodinámico no es suficientemente efectivo. Sin embargo, la miniemulsión es una técnica capaz de mediar los problemas existentes en una emulsión debido a su forma característica análoga a nanoreactores en masa, por lo que se controla mejor el sistema así como también los mecanismos de difusión, de manera que todas las especies se encuentren localizadas en un mismo sitio de reacción; no obstante en el caso ideal se elimina la necesidad de transferencia de masa de monómero a través de la fase acuosa desde las gotas monoméricas a las partículas poliméricas. Cuando el agente RAFT se encuentra en un sitio confinado de reacción (partículas) todas las cadenas experimentan el mismo tiempo de vida, siendo homogéneamente distribuido, por lo que es posible obtener el mismo peso molecular promedio en todas las partículas [7].

En las polimerizaciones en miniemulsión, el tamaño de las gotas iniciales es hasta un orden de magnitud más pequeño que las gotas de un sistema en emulsión convencional, el incremento que resulta en el área interfacial de las gotas y el número reducido o nulo de micelas asegura que la entrada de radicales hacia las gotas sea el mecanismo de nucleación predominante. En el caso ideal, la dispersión polimérica es una copia de la miniemulsión original en términos de tamaño, número e identidad de las partículas y de esta manera se elimina la necesidad de transporte de agente RAFT hacia la fase acuosa [5].

Generalmente cuando se desea obtener un material relativamente puro o de masa molar alta mediante polimerización en solución o en masa, se produce a una velocidad de reacción extremadamente lenta. Esta situación es más favorable en sistemas dispersos donde la terminación se reduce debido a la compartimentalización de los radicales [5].

Aunque las miniemulsiones son termodinámicamente inestables, el tamaño de las gotas se mantiene por un lapso de tiempo bastante largo para llevar a cabo una reacción de polimerización, donde el surfactante solo puede proveer estabilidad y un hidrófobo



apropiado protege a los sistemas contra el efecto Ostwald Ripening por períodos de semanas o meses [5].

**Tabla 8.8** Formulación utilizada para la polimerización en miniemulsión con Rw.

Reactivos		Concentración	Gramos
Estireno	St	20 partes	20
Agua Tridestilada demonizada	H <sub>2</sub> O	80 partes	80
Dodecil sulfato de sodio <sup>a</sup>	SDS	< 8.59 mMol/L	0.138
Hexadecano <sup>a</sup>	HD	0.832 g	0.832
2,2' azobisbutironitrilo <sup>a</sup>	AIBN	1 %	0.2
Persulfato de Potasio <sup>b</sup>	KPS	1 %	0.2
Agente de Transferencia <sup>a</sup>	Rw	100 – 800 mg	100 – 800 mg

<sup>a</sup> Adicionado en la fase oleica

<sup>b</sup> Adicionado en la fase acuosa.

La Tabla 8.8 muestra la concentración de un sistema base 100 de H<sub>2</sub>O/St, SDS, HD e iniciador (AIBN y KPS). El tiempo de sonificación (45 min.), la temperatura (70°C) y la velocidad de agitación (400 rpm) se mantienen constantes, donde paralelamente varió la concentración del agente de transferencia de carácter hidrófobo empleado, con el fin de comprender cual es el efecto que tiene en el sistema y en las propiedades de los polímeros obtenidos.

En esta tabla, el AIBN es un iniciador soluble en la fase oleica y por lo tanto, se encuentra disuelto en esta fase dentro de las pequeñas gotas estabilizadas con surfactante. El KPS es, por otro lado, un iniciador soluble en la fase acuosa por lo que necesita primero oligomerizar en el agua para introducirse dentro de las gotas y de esta forma continuar con su crecimiento.

Los tiempos de vida largos de las cadenas requieren concentraciones suficientemente altas de macroradicales pero también una concentración suficientemente alta de cadenas propagantes, por lo que esto genera un equilibrio entre radicales libres activos y varias cadenas durmientes, las cuales podrían intercambiarse rápidamente [26].

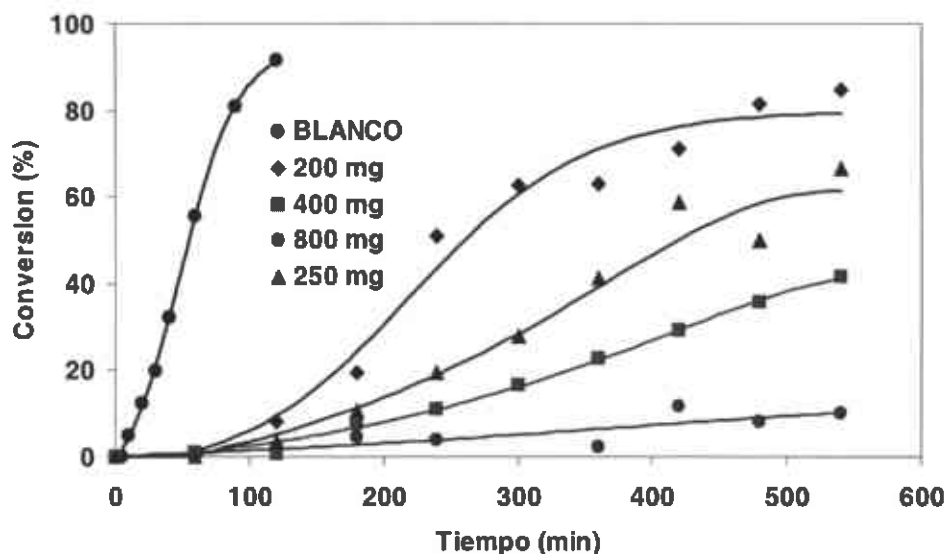


Figura 8.5 Curvas de conversión (%) contra tiempo (min), para polimerizaciones en miniemulsión con AIBN variando la concentración del agente de transferencia.

La Figura 8.5 muestra las curvas de porcentaje de conversión contra tiempo, para una serie de polimerizaciones en miniemulsión con AIBN / RAFT. Se observan períodos de inducción, conforme se incrementa la concentración de agente de transferencia, esto se debe a que el crecimiento de las cadenas es más lento debido a que los ciclos de activación son relativamente cortos y las cadenas se mantienen más tiempo en estado durmiente.

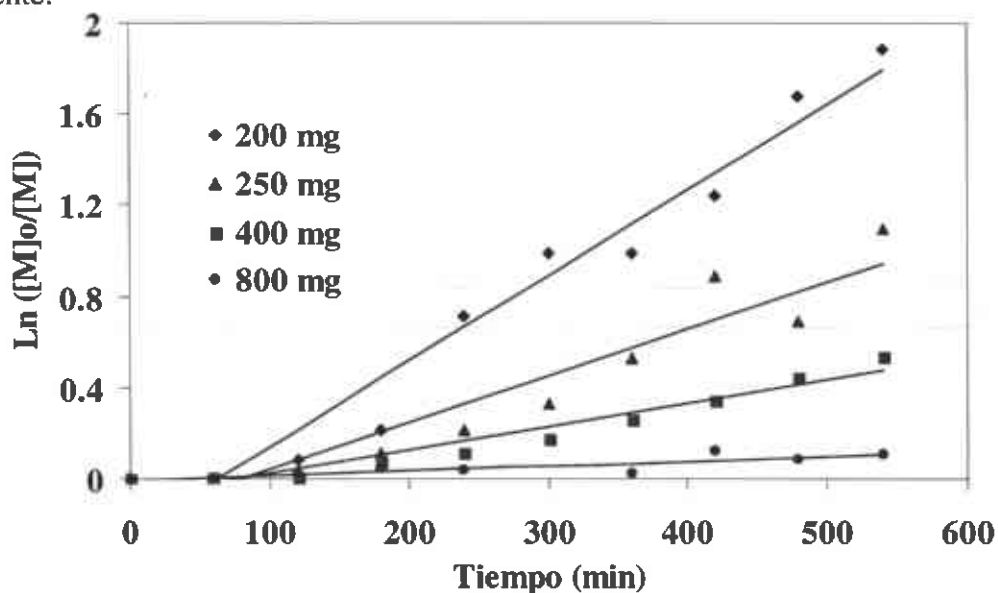


Figura 8.6 Gráficas de velocidad de pseudo primer orden para la polimerización en miniemulsión con AIBN como iniciador variando la concentración de agente RAFT.

En la Figura 8.6 se muestran las gráficas de  $\ln([M]_0/[M])$  contra el tiempo para sistemas en miniemulsión con AIBN variando la concentración de agente de transferencia en orden ascendente, donde su comportamiento refleja la reducción en la velocidad de polimerización, efecto clásico en un sistema con carácter viviente. La retardación es un efecto más notorio al incrementar la concentración de agente de transferencia, quizá esto se deba a que el grupo Z estabiliza fuertemente el macroradical intermedio del agente RAFT, aunque también se debe a la terminación reversible de especies.

Generalmente en estos sistemas existen periodos de inhibición, es decir que no hay actividad de polimerización, los cuales se reducen incrementando la temperatura asociado a una reacción acelerada entre grupos re-iniciadores y monómero o a una fragmentación más rápida del radical en pre-equilibrio. Entonces, una fragmentación baja del radical RAFT podría causar los efectos de inhibición, sin embargo se ha discutido que esta conclusión no es lógica debido a que el desprendimiento en un agente RAFT involucra a un radical beta del enlace que se rompe modificando la energía de activación de la reacción [36].

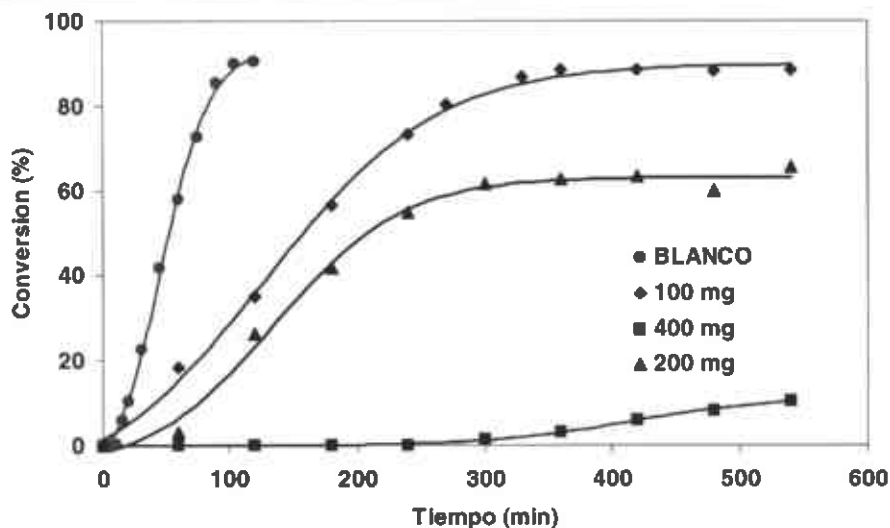
Las dos principales reacciones gobernadas por la estructura de un compuesto ditioéster son la reacción de fragmentación de la especie inicial y del radical intermedio, así como también la reacción de iniciación del grupo  $R^\bullet$ . La velocidad de fragmentación del agente RAFT inicial hacia el pre-equilibrio se rige por los efectos estabilizantes del grupo Z y el grupo R, así como también por la habilidad de desprendimiento del grupo R del agente inicial. La estabilidad del macroradical RAFT en equilibrio es diferente de la del agente RAFT inicial debido a que sus grupos de desprendimiento ( $R^\bullet$ ) ya son diferentes [36].

La velocidad de la reacción de iniciación se gobierna por la habilidad de  $R^\bullet$  de reaccionar con el monómero, entonces, el período de inhibición se rige por la habilidad del grupo desprendido de reiniciar y la velocidad de fragmentación del radical en pre-equilibrio, por lo que es difícil separar la influencia de ambos factores en una reacción en particular [36].

Al utilizar agentes RAFT se origina una velocidad retardante significativa y algunas veces incluye casi una interrupción de la polimerización después de aproximadamente el 70% de conversión. La retardación se puede deber a dos efectos: Primero, por la salida del radical transferido a la fase acuosa y subsecuentemente la terminación en esta fase, la cual se considera que es importante sólo a bajas conversiones. Segundo, por la terminación de un radical entrante o un radical del grupo saliente con el radical intermedio formado por el ditiobenzoato, lo cual se refleja en la retardación que se observa durante el resto de la polimerización. Entonces el grupo que se desprende del agente de transferencia tiene una gran tendencia a difundir hacia la fase acuosa, de forma que se reduce la concentración de radicales dentro de las partículas y por lo tanto la velocidad.

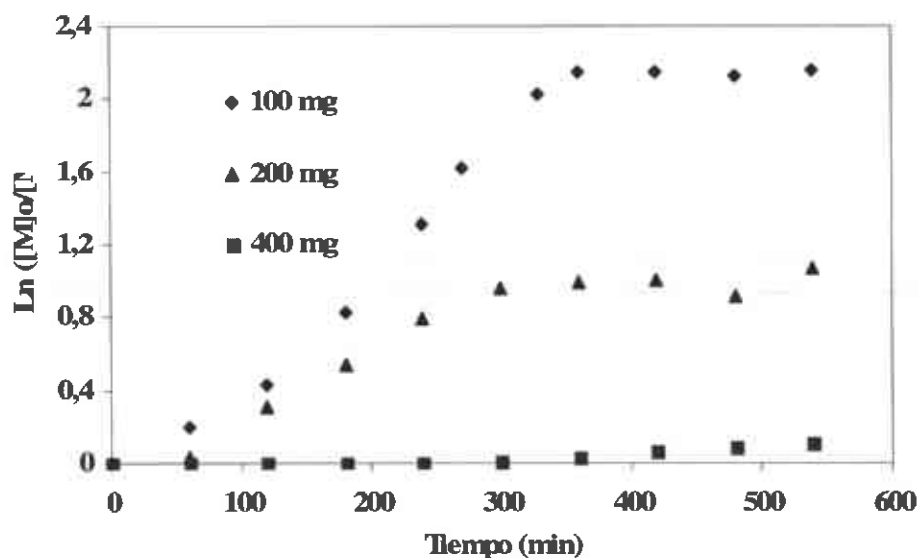
Entonces el surfactante y el hidrófobo son incapaces de inhibir completamente la difusión del monómero entre las partículas, lo que no permite que sea homogénea la concentración de agente RAFT en las partículas y es más acentuado si el agente no tiene movilidad. [11].

Cuando la iniciación sucede en la fase orgánica con un iniciador azo, como el AIBN, se suprime la formación de partículas secundarias y la posibilidad de transportar el agente RAFT hacia estas nuevas partículas. Es importante mencionar que la mayoría de los radicales que participan en la polimerización no son sólo derivados del iniciador sino también se originan del agente RAFT utilizado, dando origen a reacciones de intercambio bastante rápidas combinándose con el uso de una concentración relativamente más alta que la del iniciador originando que la mayoría de las especies propagantes y durmientes tengan un grupo R, el cual se encontraba originalmente unido al agente RAFT como grupo final [5].



**Figura 8.7** Curvas de conversión (%) contra tiempo (min) para polimerizaciones en miniemulsión iniciada con KPS variando la concentración del agente de transferencia RAFT.

La Figura 8.7 muestra el porcentaje de conversión con respecto al tiempo de reacción de polimerizaciones en miniemulsión variando la concentración de agente de transferencia, utilizando KPS como iniciador, donde también es claro que el agente ejerce períodos de retardo, pero después de un porcentaje determinado de conversión, la polimerización se mantiene constante, lo cual se puede deber a que el monómero ejerce un mecanismo de difusión de las gotas a la fase acuosa, así como también a que el tiempo de vida media o descomposición total del iniciador, sucede aproximadamente a los 400 min.



**Figura 8.8** Gráficas de velocidad de pseudo primer orden en polimerizaciones en miniemulsión con KPS como iniciador, con la concentración de agente de transferencia en orden ascendente.

La Figura 8.8 muestra la velocidad de pseudo primer orden en dependencia con la conversión del monómero para sistemas en miniemulsión con KPS y con la concentración de agente de transferencia en orden ascendente. Al igual que en la Figura 8.5, también se presentan periodos de retardo e inhibición, características especiales de un sistema viviente. Este tipo de gráficas indican la ausencia de reacciones de terminación y la inducción se atribuye a una iniciación baja del fragmento del radical RAFT generado del agente de transferencia [44].

Michael S. Donovan y *col.* atribuyen estos períodos de inducción a sistemas de polimerización controlada [12] sin embargo, cuando la cinética es de primer orden con respecto al monómero y la concentración de especies activas permanece constante se obtiene un comportamiento lineal, característica viviente [16, 37].

Se ha reportado [6] que cuando las miniemulsiones se polimerizan utilizando persulfato de potasio (KPS), exhiben una separación de fases conforme procede la reacción, la cual se va incrementando en volumen. La fase orgánica de color rojo indica la presencia de especies que contienen al grupo ditiobenzoato, por lo que esta capa no se origina por coalescencia de las gotas sino que el monómero se extrae desde las partículas.

Se especula que la causa exacta de la inestabilidad en los sistemas estabilizados iónicamente se debe a que los fenómenos que ocurren durante los primeros porcentajes de conversión son cruciales, es decir, durante esta etapa todo el agente RAFT se transforma en especies oligoméricas durmientes y algunas podrían migrar a la fase acuosa. La presencia de oligómeros en la fase acuosa se conoce como nucleación homogénea promotora, en este caso, la concentración tan alta de semejantes especies puede crear una fuerza capaz de obligar al monómero a migrar a la fase acuosa, razón por lo que se destruye el sistema de miniemulsión tradicional. Además de incrementar el nivel de oligómeros, la miniemulsión que contiene agente RAFT pierde la estabilidad con la presencia de polímero de masa molar alta que se forma en cada etapa de la reacción [5,6].

Así como en sistemas con iniciadores solubles en la fase oleica, la reducción en la velocidad de reacción con KPS se puede atribuir a dos factores: (1) salida del radical transferido  $R^\bullet$  para terminar con los radicales de la fase acuosa o terminación a través de la reentrada a la partícula que ya contiene una cadena en crecimiento o (2) terminación de la entrada de un radical de agente o de  $R^\bullet$  con el radical intermedio del agente de transferencia; cuando la probabilidad de que un radical salga de la fase oleica es baja se debe al tamaño de las gotas y al coeficiente de reiniciación del grupo  $R^\bullet$  al monómero. Por otro lado, cuando el agente RAFT se consume en un porcentaje de conversión bajo, es poco probable la salida de las gotas debido a la longitud de las cadenas oligoméricas. Por lo que la retardación que sucede cuando se adiciona un agente RAFT en la miniemulsión se debe a la terminación del radical intermedio, mecanismo predominante en experimentos en sistemas en masa o en solución [45].

En sistemas con KPS ocurre la inestabilidad que también se presenta en las macroemulsiones, debido a la entrada del iniciador de persulfato en las gotas, así como también a que la concentración es baja. Inmediatamente después de seguir la iniciación de la reacción, una fase monomérica aparece de color rojo en el vórtice del reactor, indicando separación de fases. Sobre el curso de reacción, el porcentaje del volumen ocupado por esta fase orgánica se incrementa un poco, lo que sugiere que la nucleación en un sistema estireno / RAFT es ineficiente, propiciando una retardación en el sistema y la formación de la capa roja. [45].

Cuando una partícula contiene una cadena activa y varias cadenas durmientes, los radicales transfieren su actividad a diferentes cadenas durmientes, después un segundo radical entra a la partícula y sucede la terminación bimolecular rápidamente. En otras palabras, el número de radicales por partícula se controla por la entrada del radical, ya que el intercambio tan rápido entre reacciones no es relevante. La evolución del número de cadenas activas por partículas se determina por la frecuencia de entrada de radicales y la terminación bimolecular. Lo que pone en evidencia la realización de un sistema clásico en emulsión y por lo tanto los dos procesos exhiben velocidades de

polimerización similares. Entonces, el número de cadenas muertas se controla por la frecuencia de entrada de radicales. En el caso de los sistemas cero-uno, esto no afecta el número promedio de radicales por partículas, así que las condiciones vivientes se llevan a cabo sin afectar la velocidad de polimerización [7].

**Tabla 8.9 Polimerización en miniemulsión de estireno con agente de transferencia vía RAFT <sup>a</sup>**

Sistema	Iniciador	Surfactante	Hidrófobo	Agente de Transferencia <sup>b</sup>	Conversión
H <sub>2</sub> O/St	AIBN	SDS	HD	R <sub>w</sub> 200 mg	85%
				R <sub>w</sub> 250 mg	67%
				R <sub>w</sub> 400 mg	42%
				R <sub>w</sub> 800 mg	10%
H <sub>2</sub> O/St	KPS	SDS	HD	R <sub>w</sub> 100 mg	88%
				R <sub>w</sub> 200 mg	65%
				R <sub>w</sub> 400 mg	10%

<sup>a</sup> Las polimerizaciones se llevaron cabo con 80 g de agua, 20 g de estireno, 8 mMol/L de surfactante, 832 mg de hexadecano, 1% en peso de iniciador con respecto al monómero.

<sup>b</sup> Se modificó la concentración en mg del agente de transferencia.

En la Tabla 8.9 se ejemplifica de manera general la formulación utilizada, variando la concentración de agente de transferencia. En esta tabla, el porcentaje de conversión se reduce con el aumento en el agente de transferencia, lo cual se repite para ambos iniciadores.

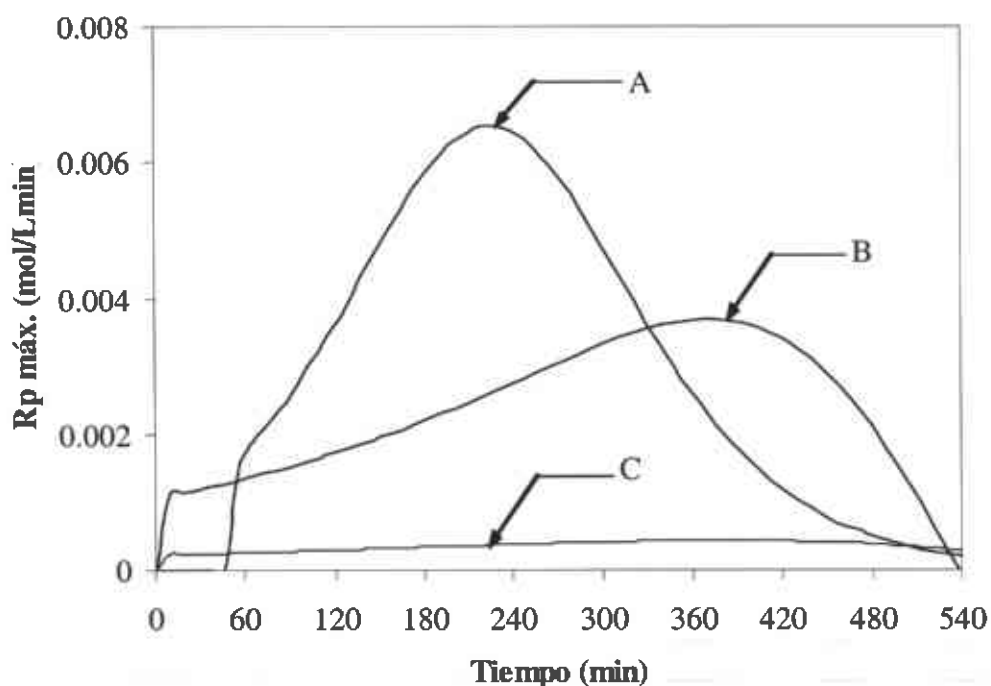
Es evidente que en sistemas en solución, cuando la cantidad de agente RAFT incrementa, la velocidad de polimerización disminuye, debido a la reacción entre cadenas poliméricas en crecimiento y cadenas durmientes, para formar una cadena polimérica durmiente reversible. [48].

En muchos sistemas de polimerización viviente / controlado, la concentración de radicales es similar a los sistemas convencionales, lo que permite que el conjunto de velocidades de polimerización sea similar y la concentración absoluta de cadenas



terminadas sea equivalente, aunque la proporción de cadenas terminadas en un sistema controlado es mucho más baja. Debido a que muchas cadenas se encuentran en estado durmiente y los radicales permanecen a bajas concentraciones, es posible iniciar todas las cadenas a aproximadamente el mismo tiempo y llevar a cabo el crecimiento en varias direcciones haciendo estructuras bien definidas, polímeros funcionalizados y copolímeros en bloques [10].

Por otro lado, el número de cadenas en crecimiento se define por la concentración en un exceso mayor del agente de transferencia con respecto al iniciador, por lo tanto, la transferencia degenerativa es más rápida comparada a la propagación convencional, lo cual desarrolla polímeros bien definidos y por lo tanto copolímeros en bloques [25].



**Figura 8.9** Velocidad de polimerización máxima para un sistema en miniemulsión con AIBN, variando en orden ascendente el agente de transferencia, a) 200 mg, b) 250 mg, c) 400 mg.

En la Figura 8.9 se muestra la gráfica de velocidad de polimerización contra tiempo, para las polimerizaciones en miniemulsión iniciadas con AIBN, incrementando la concentración del agente de transferencia. La velocidad de polimerización máxima se alcanza a un tiempo mayor conforme la concentración de agente de transferencia se

incrementa, esta es una característica típica de un proceso viviente, donde es clásico observar que la velocidad de polimerización sufre un efecto de retardo, debido al lento crecimiento de las cadenas. De estas curvas, la velocidad tiene un crecimiento muy paulatino en los primeros porcentajes de la reacción, para luego mostrar un máximo, donde no existe el intervalo II de un sistema en emulsión, lo cual hace evidente la realización de un sistema en miniemulsión.

Específicamente los agentes de transferencia cuentan con una “constante de transferencia”; donde las propiedades electrónicas del grupo Z y las propiedades estereoelectrónicas del grupo R determinan la actividad de transferencia de cadena de los agentes RAFT, esquema 8.1. En general, muchos agentes RAFT llegan a ser agentes de transferencia de cadena, donde la velocidad de polimerización es similar a la velocidad de polimerización sin el agente RAFT.



Esquema 8.1 Característica general de un agente de transferencia mediante el proceso RAFT.

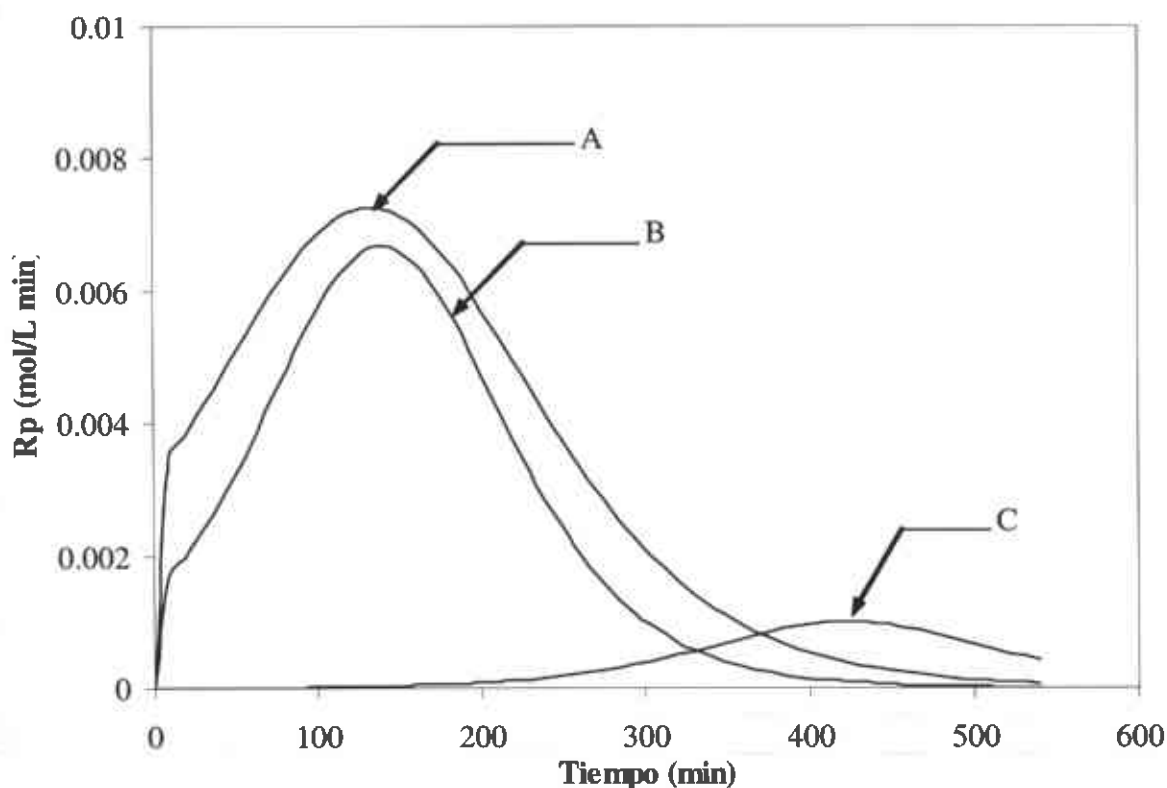
Entonces, el fenómeno de retardación se atribuye a los factores basados en el mecanismo RAFT que se enlistan a continuación:

1. Fragmentación lenta del radical aducto que se forma del agente RAFT original.
2. Lenta reiniciación del radical emitido,  $R^\bullet$ .
3. Preferencia por el radical emitido  $R^\bullet$  a adicionarse al agente RAFT más rápido que el monómero.
4. Fragmentación lenta del radical aducto que se forma con la adición al agente polimérico RAFT.
5. Preferencia por el radical propagante a adicionarse al agente RAFT mucho más rápido que al monómero.

La formación de un radical de agente acoplado a dos cadenas en sus extremos es el mecanismo más parecido de retardación (mecanismos de equilibrio entre especies).

Entonces, el grupo Z del agente RAFT tiene una influencia en la reactividad del doble enlace de la misma molécula, el cual se puede cambiar con el fin de activarlo para realizar la adición de un radical, pero al mismo tiempo también genera una gran influencia de estabilidad en el radical aducto (lo que contribuye a una fragmentación lenta y de ahí la retardación).

Similarmente, el grupo R se podría cambiar a un buen grupo radicalico saliente parecido al radical de las especies propagantes y entonces el grupo saliente  $R\cdot$  preferencialmente se adiciona al monómero [10].



**Figura 8.10** Velocidad de polimerización máxima contra tiempo, para un sistema en miniemulsión con KPS, variando la concentración del agente de transferencia: a) 100 mg, b) 200 mg, c) 400 mg.

La Figura 8.10 muestra una grafica de velocidad de polimerización contra tiempo, para polimerizaciones en miniemulsión iniciadas con KPS variando la concentración de agente de transferencia RAFT. La velocidad de polimerización también tiene un efecto

retardante en este tipo de sistemas, además el iniciador ejerce otro tipo de mecanismo de nucleación, (mecanismo de difusión más evidente). Es decir, la velocidad con que se forman sitios de nucleación es más lenta conforme se incrementa el agente de transferencia y el máximo en la velocidad de polimerización se obtiene aproximadamente al mismo tiempo, esto se debe posiblemente a que el proceso sigue el mismo mecanismo sólo que con un retardo mayor, por el incremento del agente de transferencia.

La Tabla 8.10 describe el efecto de la reducción en la velocidad de polimerización, donde el valor máximo va descendiendo conforme aumenta la concentración de agente de transferencia, lo cual sucede para sistemas con iniciadores diferentes.

**Tabla 8.10** Velocidad de Polimerización máxima en miniemulsión con agente de transferencia RAFT.

Iniciador	$R_w$ (mg)	$R_p$ máx (Mol/L min)
AIBN	200	0.00652
	250	0.00450
	400	0.00216
	800	-----
KPS	100	0.00726
	200	0.00668
	400	0.00098
	800	-----

Por otro lado, en un sistema viviente controlado, el crecimiento del peso molecular debe ser lento, por lo que sus distribuciones de  $M_n$  y  $M_w$  deben manejarse con valores más pequeños que en un sistema convencional, razón que sucede por efecto del agente de transferencia, ya que no permite que las cadenas crezcan de manera acelerada; es decir, el agente de transferencia no deja que en un ciclo de activación las cadenas se adicione a un gran número de moléculas de monómero.

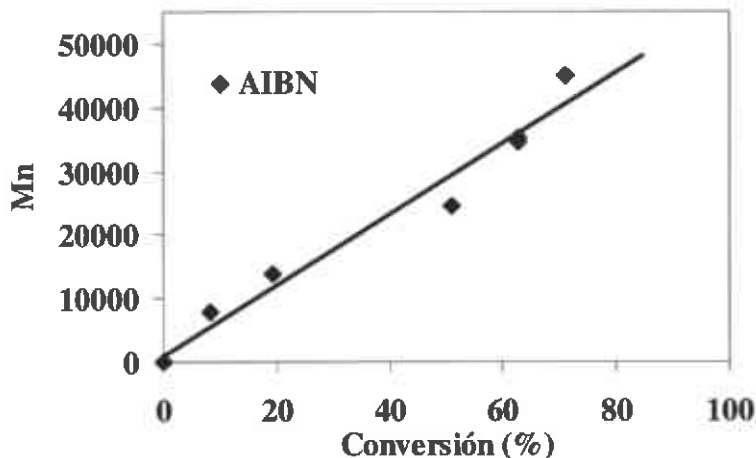
El control del peso molecular y de la polidispersidad se afecta por la reversibilidad de la propagación y la poca homogenización del sistema. Generalmente, los sistemas catalíticos heterogéneos pueden producir una polidispersidad muy alta; sin embargo, si el catalizador actúa mediante un proceso de activación / desactivación, entonces la heterogeneidad podría no afectar la polidispersidad, a no ser que las reacciones de intercambio también sean lentas. También cuando se tiene una solubilidad baja del iniciador o polímero en crecimiento se produce una polidispersidad alta [10, 27].

**Tabla 8.11 Pesos Moleculares y Polidispersidad**

Iniciador	RAFT	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
AIBN	200 mg	41229	93640	2.271
	250 mg	108794	567639	5.218
	400 mg	18277	54548	2.985
	Sin RAFT	290296	814648	2.806
KPS	100 mg	22222	60781	2.735
	200 mg	18685	91710	4.908
	400 mg	3701	14549	3.931
	Sin RAFT	332757	933915	2.807

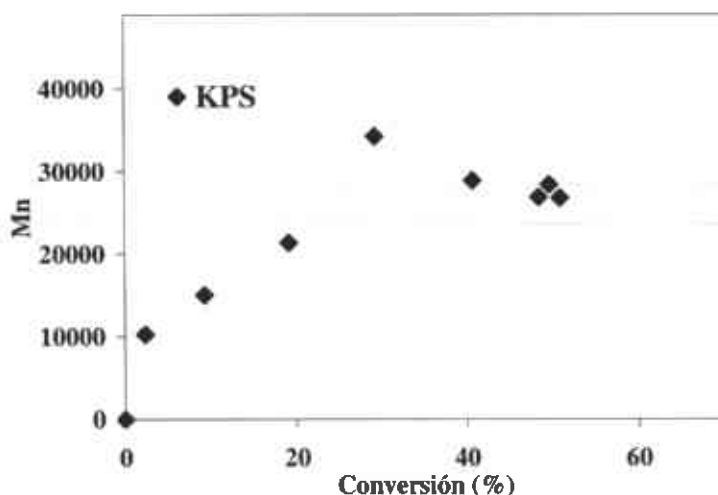
La Tabla 8.11 muestra los pesos moleculares promedio en masa ( $M_w$ ) y número ( $M_n$ ), así como también la polidispersidad ( $I$ ) de los polímeros obtenidos variando la concentración del agente de transferencia. Comparativamente, con los resultados obtenidos de las polimerizaciones en miniemulsión convencional, el peso molecular se reduce hasta por un orden de magnitud o más para ambos iniciadores, por lo que las cadenas tienen un crecimiento más lento, permitiendo que la adición de moléculas monoméricas a las cadenas en crecimiento sea de alguna manera controlada y por otro lado, el agente de transferencia mantiene mucho tiempo a las cadenas en estado durmiente donde un ciclo de activación que experimenta una cadena en crecimiento es demasiado corto. La polidispersidad se reduce muy poco, por lo que existe poco control en el crecimiento molecular y se tiene una distribución de peso molecular es más estrecha. Un peso molecular bajo indica reacciones de transferencia, mientras un peso

molecular alto, puede indicar una de dos cosas: o iniciación ineficiente o acoplamiento de cadenas [27].



**Figura 8.11** Peso molecular promedio en número contra porcentaje de conversión, con AIBN como iniciador y con 200 mg de agente de transferencia.

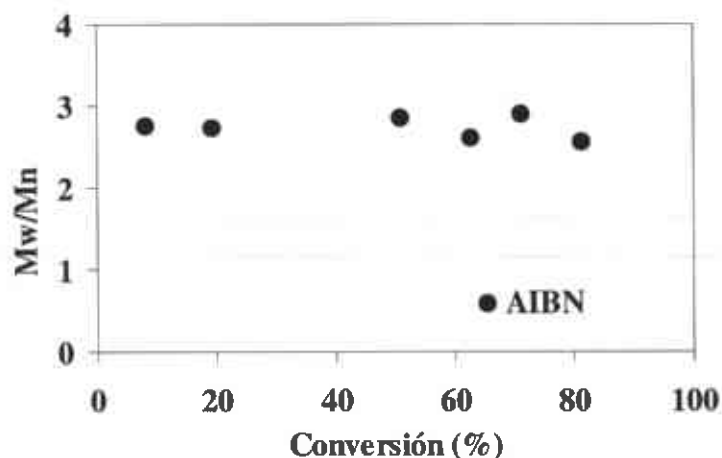
Comparativamente, el crecimiento molecular de un sistema con AIBN es mejor que con KPS, como se observa en las Figuras 8.11 y 8.12. El crecimiento molecular en función de la conversión, para AIBN sigue una tendencia lineal; es decir, las cadenas experimentan la misma adición de moléculas de monómero conforme va sucediendo el proceso de polimerización.



**Figura 8.12** Peso molecular promedio en número contra porcentaje de conversión para un sistema en miniemulsión con KPS como iniciador y 400 mg de agente de transferencia.

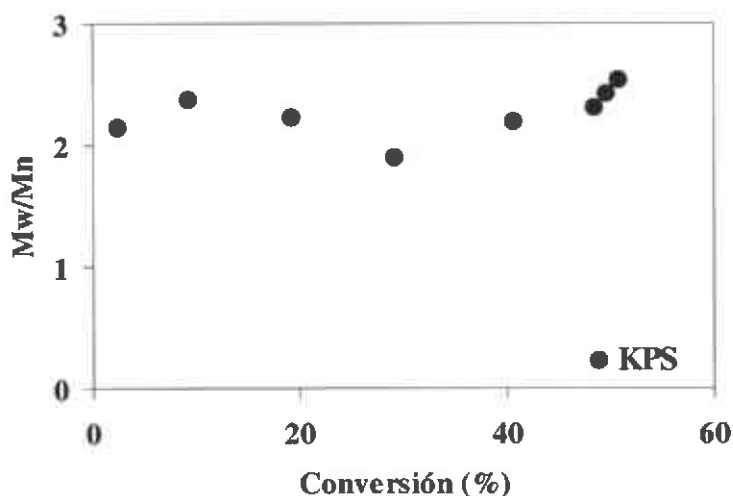
Con KPS, el crecimiento se mantiene casi constante a un determinado porcentaje de conversión, lo cual se debe a que las cadenas experimentan un crecimiento molecular más lento e incluso nulo, debido a que la concentración de monómero que existe en el sistema capaz de continuar con la polimerización baja. Esto se debe a que el monómero sigue un mecanismo de difusión, hacia la fase acuosa del sistema.

Por otro lado, las Figura 8.13 y 8.14 ejemplifica la polidispersidad para ambos sistemas de polimerización (AIBN y KPS), en función del porcentaje de conversión. En este caso, la polidispersidad no se modifica en gran medida con respecto a un sistema en miniemulsión convencional; sin embargo, en esta figura, es posible observar que la polidispersidad es mayor para un sistema con AIBN, lo cual podría explicarse debido al efecto de compartimentalización; donde la concentración de radicales en propagación, así como los radicales generados por el agente de transferencia se encuentran en un mismo sitio de reacción, por lo que las cadenas pueden experimentar más rápido la terminación convencional o por efecto del agente de transferencia (funcionalización), por otro lado, es posible que no todas las cadenas crezcan al mismo tiempo y ocurran eventos de terminación por acoplamiento, disparando la polidispersidad.



**Figura 8.13** Polidispersidad para sistemas en miniemulsión con AIBN y agente de transferencia: 200 mg de iniciador por 200 mg de agente de transferencia.

Ahora bien, para un sistema con KPS sucede similarmente el mismo proceso; la polidispersidad se mantiene lineal conforme va sucediendo la polimerización, sólo que a valores más reducidos; esto puede tener un sentido lógico, la presencia del KPS en el sistema, no interactúa directamente con el agente de transferencia ni con el monómero, a razón de encontrarse fuera de las gotas miniemulsificadas lo que permite que la polidispersidad sea más homogénea.



**Figura 8.14** Polidispersidad para sistemas en miniemulsión con KPS y agente de transferencia, 200 mg de iniciador y 400 mg de agente de transferencia.

Conforme se generan cadenas con agente RAFT, se incrementa la polidispersidad significativamente pero a conversiones altas, la terminación de las cadenas tiene una influencia menor sobre la polidispersidad debido al crecimiento casi completo de las cadenas y ocurre sólo una pequeña redistribución en la longitud de las cadenas; sin embargo, la funcionalidad en cadenas más largas a conversiones más altas se pierde, entonces, a pesar de la baja polidispersidad, la conversión se limita a retener la funcionalidad.

El control del grado de polimerización (DP) y de la polidispersidad se mejora cuando obtienen cadenas largas con una desactivación más rápida o una concentración de



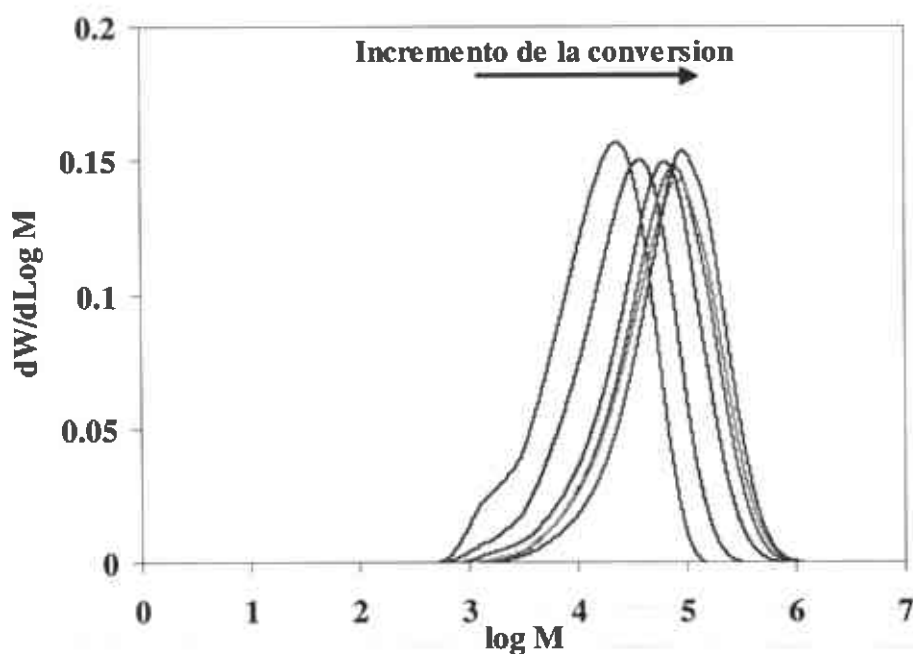
iniciador baja. Esto ocurre cuando las reacciones de rompimiento de las cadenas comienzan a afectar al DP y la polidispersidad. En algunos sistemas, un intercambio lento produce polímeros con polidispersidades muy altas. Esto se propicia en sistemas con una contribución significativa de reacciones de rompimiento de cadenas cuando el intercambio es bastante lento [27].

La polidispersidad se disminuye con la conversión en sistemas con baja iniciación y bajo intercambio. La polidispersidad se incrementa con la conversión cuando la contribución del rompimiento de cadenas es importante. La funcionalidad no se afecta por la iniciación baja e intercambio pero se reduce cuando el rompimiento de cadenas es significativo [27].

Existen dos posibles explicaciones del por qué se obtienen polidispersidades más altas en sistemas en miniemulsión; la primera se relaciona con algunas imperfecciones en la conducta de la miniemulsión. Idealmente, una miniemulsión podría tener todas las partículas del mismo tamaño, pero las partículas que son nucleadas primero (lo cual claramente incluye preferencialmente a partículas pequeñas) reducen más rápido el monómero, el cual se reemplaza entonces por las partículas nucleadas después. Esto produce una concentración diferente de RAFT en las diferentes partículas, causando diferencias en el peso molecular promedio que se genera en cada partícula y entonces una distribución más amplia de peso molecular.

En el segundo factor, la necesidad de distribuir el agente RAFT homogéneamente entre todas las partículas se podría considerar que sucede con el proceso de generación de partículas (la nucleación), entonces las partículas que son nucleadas primero contienen al agente RAFT por un tiempo más largo que las nucleadas después, lo que produce diferentes concentraciones de especies durmientes en las partículas y entonces una distribución más amplia del peso molecular, lo que resulta como una superposición de distribución baja “local” con diferentes valores promedio [7].

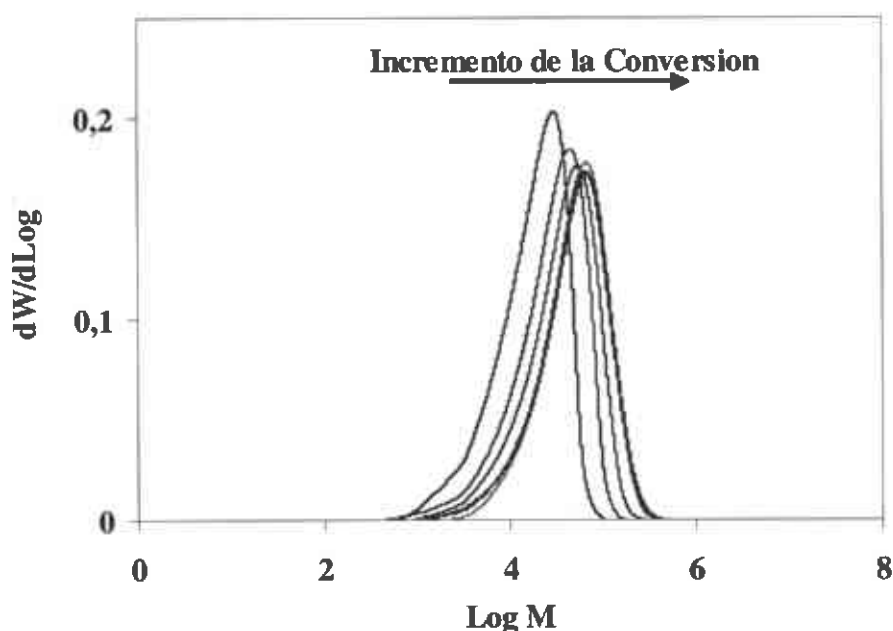
En la Figura 8.15, se muestra la distribución del peso molecular de una polimerización en miniemulsión con AIBN con 200 mg de agente de transferencia, determinado por cromatografía de permeación en gel, cada curva representa un porcentaje de conversión dado, el comportamiento de estas curvas, es que el peso molecular se incrementa con el paso de la conversión. El incremento de la distribución del peso molecular se puede deber a la pérdida en la habilidad de homogenización del mecanismo viviente, debido probablemente a la partición no homogénea del agente RAFT entre las partículas [7], por otro lado, el incremento en la distribución de la masa molar también se debe a que ocurren eventos de terminación irreversible [22].



**Figura 8.15** Distribución de peso molecular para una de polimerización con AIBN a una concentración de 200 mg de agente de transferencia, seguida por porcentaje de conversión.

La Figura 8.16 muestra la distribución de peso molecular para un sistema en miniemulsión KPS/RAFT a una relación de concentración de 200:400 mg de iniciador y agente de transferencia, respectivamente. Conforme se lleva a cabo la polimerización se

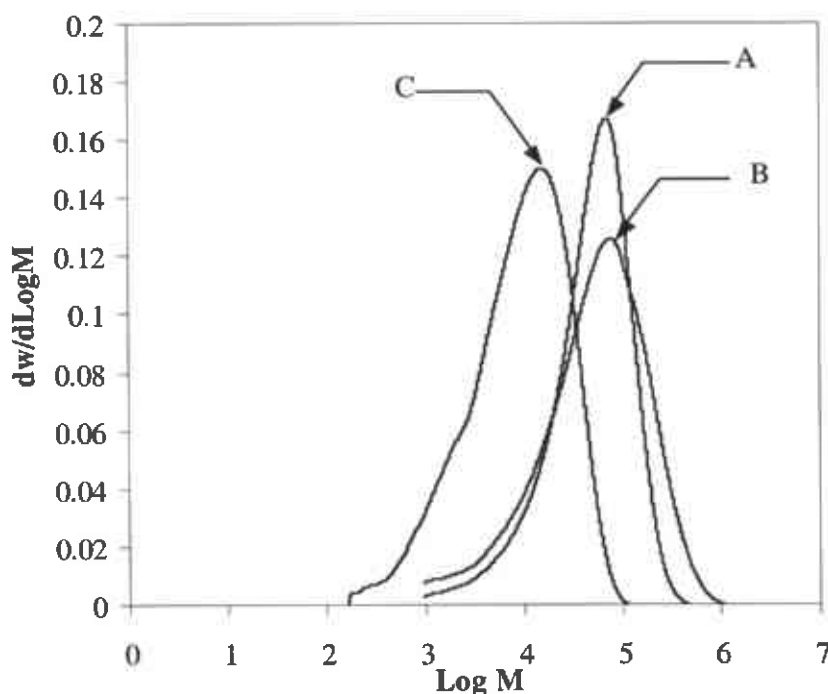
reduce la distribución del peso molecular, más sin embargo, estas polimerizaciones se detienen en un aproximadamente al 60% de conversión, donde el crecimiento molecular se detiene. Cuando se utilizan sistemas con KPS, la distribución del peso molecular es mas ancha utilizando agentes de transferencia con componentes insolubles en la fase acuosa, debido a que la distribución de las especies activas no es homogénea entre todas las partículas [7].



**Figura 8.16** Distribución de peso molecular para un sistema de polimerización en miniemulsión con KPS, con concentración de agente de transferencia de 400 mg, seguimiento dado por porcentaje de conversión.

Vosloo y *col.* encontraron que en sistemas en miniemulsión la distribución del peso molecular promedio tiene un acortamiento hacia la región de masa molar más baja, esto indica que alguna fracción de los oligómeros no son reiniciados en el sistema, lo que se podría deber a la existencia de una fracción más grande de productos de terminación durante la polimerización. Algunas especies pueden tener múltiples sitios de crecimiento cuando existe más de un radical de agente RAFT por cadena generando cadenas de peso molecular más alto [47].

Se ha reportado que cuando se utiliza un iniciador soluble en la fase acuosa, como el KPS, no se tiene un control sobre la distribución del peso molecular, ya que debido a estas condiciones, la nucleación homogénea puede llegar a ser más competitiva con la nucleación de gotas porque el agente de transferencia es insoluble en agua y no se obtiene un control sobre la distribución del peso molecular en las partículas que se forman por nucleación homogénea. Esto se evita utilizando una concentración baja de iniciadores solubles en la fase oleica, como el AIBN, bajo estas condiciones cada partícula se comporta como un reactor en masa individual. [6].



**Figura 8.17** Distribución del peso molecular para tres sistemas en miniemulsión con KPS a concentraciones diferentes de agente de transferencia. A) 100 mg de agente RAFT, B) 200 mg de agente RAFT, C) 400 mg de agente RAFT.

La Figura 8.17 representa la distribución del peso molecular mediante resultados de GPC, donde se observa que el peso molecular se reduce y se amplía conforme se incrementa el agente de transferencia, por lo que evidentemente hay un efecto en el crecimiento molecular, pero no es necesariamente controlado.

Cuando se tiene una distribución amplia en el peso molecular, debido a un intercambio lento, se correlaciona simplemente con la polidispersidad. Las reacciones de rompimiento de cadenas (transferencia, terminación, etc.) se presentan adicionalmente por lo que la polidispersidad incrementa con la conversión. Entonces, a un intervalo bajo de peso molecular, la polidispersidad puede ser más alta que los sistemas ideales debido al intercambio lento (o iniciación lenta), pero también puede ser alta a una conversión alta debido a que son más evidentes las reacciones paralelas de terminación.

Complementariamente se obtuvo, mediante dispersión cuasielástica de luz, el diámetro promedio de las partículas de los latexes con AIBN o KPS, Tabla 8.12. Como se observa, el número promedio partículas por unidad de fase acuosa es relativamente bajo con respecto a los valores típicamente reportados, para la polimerización en emulsión. Sin embargo, tratándose de polimerizaciones en miniemulsión, los valores obtenidos no son extraños, no se debe olvidar que se polimerizaron gotas miniemulsificadas y no aglomerados micelares.

**Tabla 8.12 Número de Partículas**

Iniciador	[Rw] Teórico	D <sub>QLS</sub>	% de Conv.	No. de Partículas
AIBN	0.20	190	76.040	5.0848X10 <sup>13</sup>
	0.25	196	66.560	4.0545X10 <sup>13</sup>
	0.40	209	45.520	2.2869X10 <sup>13</sup>
	0.80	215	9.927	4.5815X10 <sup>12</sup>
KPS	0.10	182	89.009	6.7719X10 <sup>13</sup>
	0.20	187	68.780	4.8242X10 <sup>13</sup>
	0.40	181	4.772	3.6908X10 <sup>12</sup>

Adicionalmente se puede observar que N<sub>p</sub> se va reduciendo conforme se incrementa la concentración de agente de transferencia, sin embargo, el diámetro de las partículas se incrementa, al aumentar la concentración del agente de transferencia, lo cual se puede

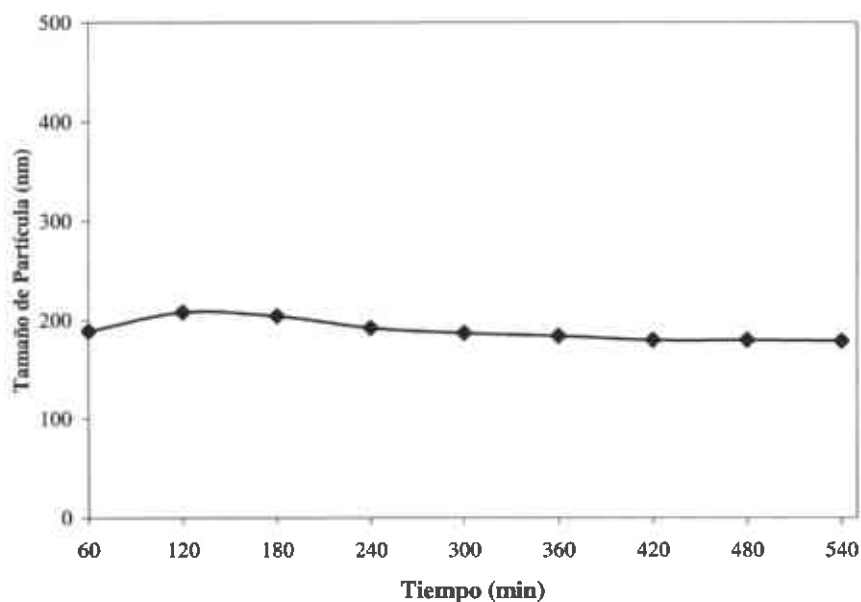
deber a la presencia de más cadenas y monómero sin reaccionar en cada gota. La distribución del tamaño de partículas es un factor adicional que determina las propiedades del látex como: reología, formación de películas de una pintura, apariencia de la película, etc. Estas propiedades son influenciadas por el tamaño de partículas y su distribución [3].

El diámetro de partículas, se determinó por dispersión cuasielástica de luz, por lo cual el número de partículas ( $N_p$ ), es un dato aproximado que podrá ser corroborado mediante un minucioso estudio estadístico con el análisis de imágenes obtenidas por microscopia electrónica de transmisión, debido a que el diámetro de las partículas proporcionado por dispersión de luz es más grande que el obtenido por TEM.

El número de partículas poliméricas es el principal determinante de la velocidad y grado de polimerización, ya que pueden ser estabilizadas en relación directa con el área total de la superficie presente en el sistema. Un número de partículas alta significa que esta asociado a partículas poliméricas pequeñas, sucediendo también inversamente proporcional. Por otro lado, la velocidad de generación de radicales afecta el número de partículas poliméricas determinando la velocidad de polimerización; sin embargo, cuando un sistema de polimerización ha reaccionado al estado estable, considerando un número de partículas, la velocidad de generación de radicales no tiene un fuerte efecto en la velocidad de polimerización tanto como la iniciación toma lugar. Entonces el número de partículas poliméricas se incrementa por el aumento de la concentración del surfactante mientras se mantiene una generación constante de radicales. Entonces es posible incrementar la velocidad de polimerización incrementando el número de partículas [35].

Por otro lado, se realizó una prueba para la determinación del tamaño de partículas mediante dispersión cuasielástica de luz, a una serie de latexes obtenidos a lo largo de una polimerización en miniemulsión (9 horas), Figura 8.18, en la cual se visualiza que al comienzo de la polimerización, el tamaño de las partículas es un poco más alto, pero después de 240 min se mantiene constante en un intervalo de 200 nm, lo cual pone en

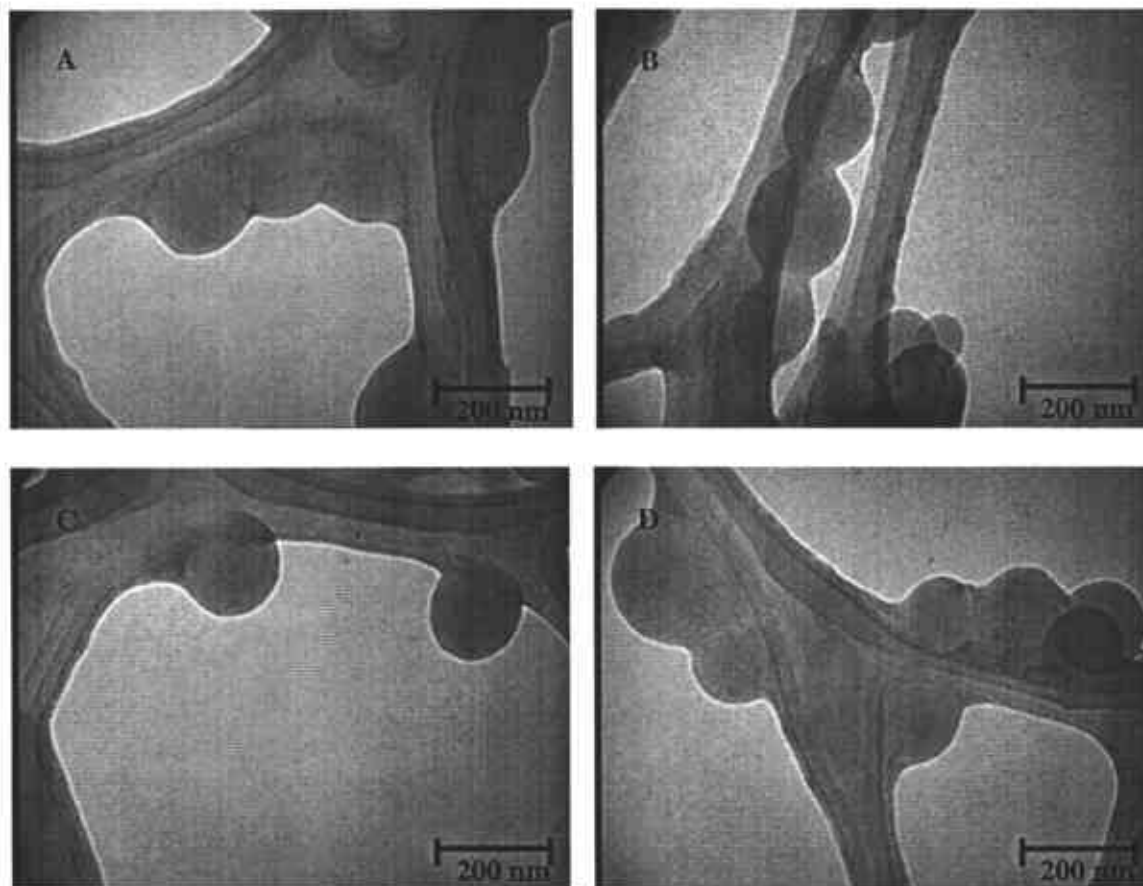
evidencia que las partículas se encuentran dentro de un sistema en miniemulsión, que son estables y que aparentemente no hay generación de nuevas partículas.



**Figura 8.18** Determinación del tamaño de partícula mediante dispersión cuasielástica de luz para una polimerización en miniemulsión con AIBN / Agente RAFT, con una concentración de  $[I]_0 = 1\%$  en peso respecto al monómero y 400 mg de agente de transferencia.

Por otro lado, mediante microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron micrografías de látexes de poliestireno, con los dos iniciadores a la misma concentración, así como también con agente de transferencia. En la Figura 8.19, se ilustran imágenes de TEM para partículas de látex obtenidas con AIBN y en la Figura 8.20, se observan micrografías para partículas de látex obtenidas con KPS como iniciador.

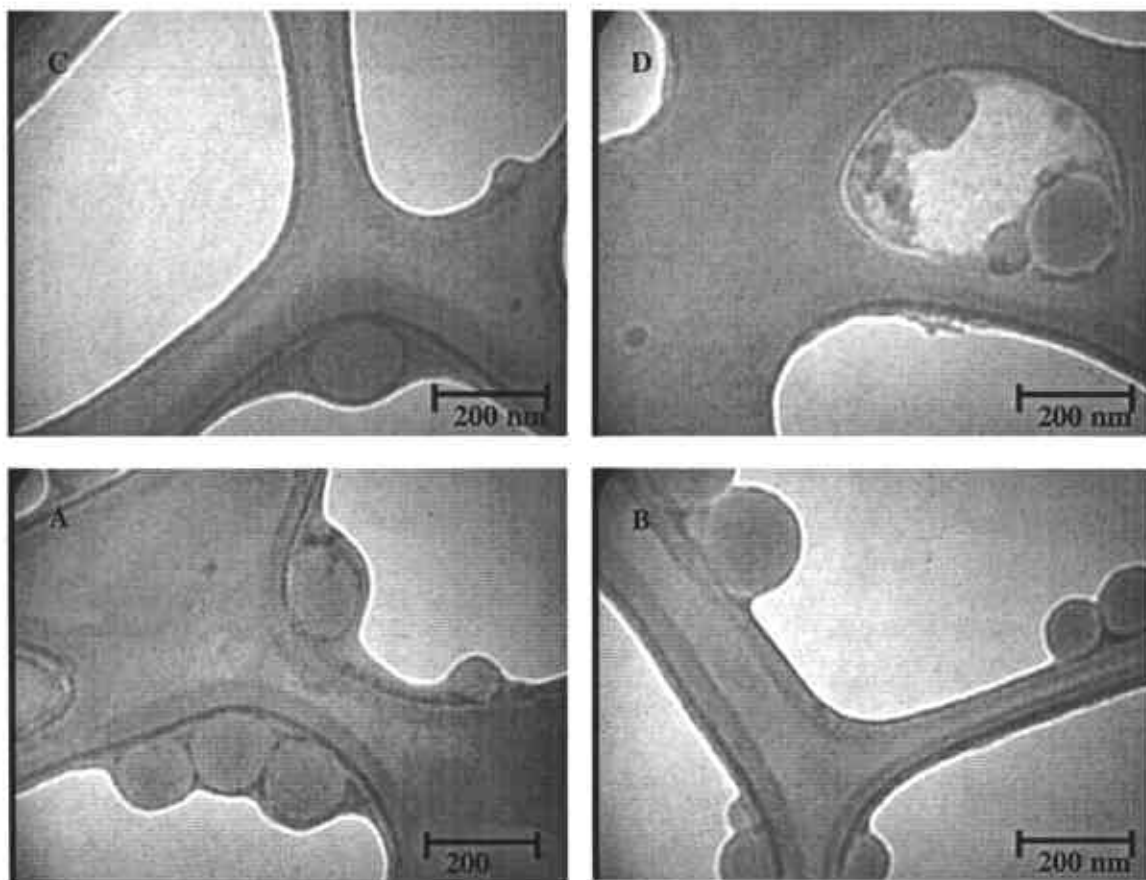
Cuando se utilizó AIBN, las partículas que se observan son bastante definidas, homogéneas en su diámetro y dentro del intervalo que arrojan los resultados de dispersión cuasielástica de luz, corroborando la presencia de partículas poliméricas del tamaño previsto.



**Figura 8.19** Micrografías de látex de poliestireno funcionalizado con AIBN con 200 mg de agente de transferencia mediante microscopía electrónica de transmisión.

Por otro lado, también se obtuvieron micrografías de un látex de poliestireno iniciado con KPS, como se muestra en la Figura 8.20. Las micrografías mostradas, manifiestan la evidencia de nucleación coagulativa, que es un efecto paralelo que sucede en sistemas con iniciador hidrosoluble. Como se puede apreciar, a pesar de ser más similar en el tamaño de las gotas en ambos látexes (AIBN y KPS), es posible observar que las partículas con KPS podrían ser más pequeñas, lo que se atribuye a que la estabilización en este tipo de sistemas no involucra a la concentración de iniciador dentro de las gotas, por lo que su tamaño se reduce [6,8].





**Figura 8.20** Micrografías de látex de poliestireno funcionalizado con KPS con 200 mg de agente de transferencia, mediante microscopía electrónica de transmisión.

De todos los resultados obtenidos, es importante mencionar que el agente de transferencia se adicionó al monómero para formar partículas poliméricas con carácter viviente, y aunque el color y el olor no son pruebas contundentes que garanticen la funcionalización del polímero obtenido, si es importante mencionar que esta característica es particular de este comportamiento viviente, ya que los homopolímeros convencionales no presentan esta coloración y los funcionalizados si, razón que se observo debido a que fueron previamente purificados para realizar las pruebas de GPC, entonces, el carácter altamente hidrofóbico del agente de transferencia lógicamente se disolvería con THF al momento de purificarse, evento que no sucede, prediciendo que se encuentra *enganchado* en las cadenas poliméricas, proporcionándoles el carácter viviente.

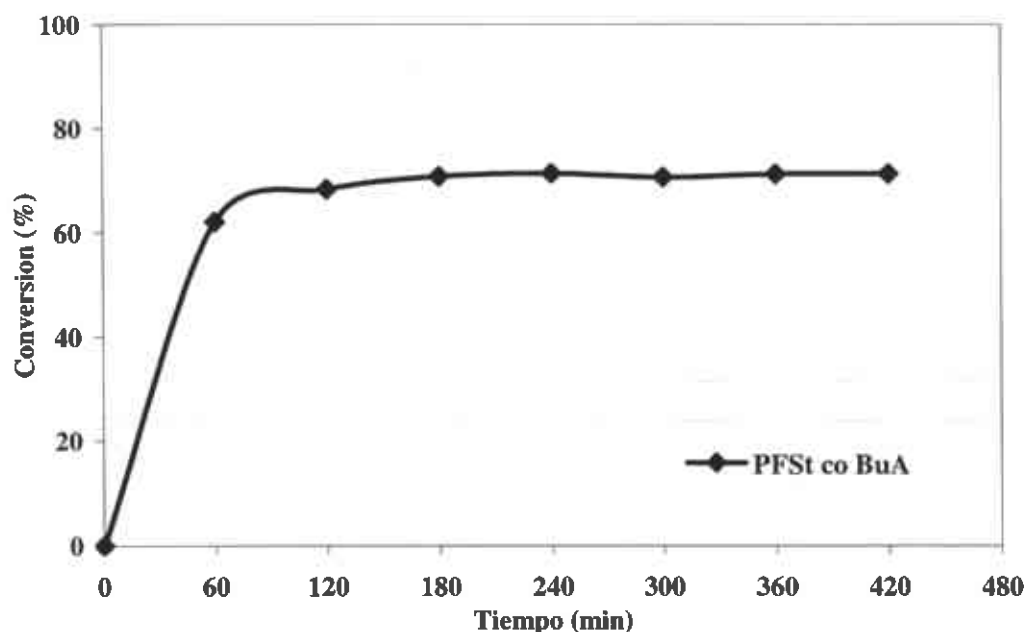
#### 8.4 Copolimerización de PFSt co BuA.

Como última parte del desarrollo de esta tesis se realizó la copolimerización de un homopolímero de estireno funcionalizado, obtenido bajo las condiciones antes discutidas, con acrilato de butilo con la formulación de la Tabla 8.13.

**Tabla 8.13** Composición de la co-polimerización de PFSt co BuA

Reactivos		Concentración en gramos	
Agua	H <sub>2</sub> O		80
Monómero	BuA		15
Polímero Funcionalizado de Estireno	PFSt		2.5
Surfactante	SDS		0.3458
Hidrófobo	HD		2.0834
Iniciador	AIBN		0.328

Se realizó una prueba única de copolimerización con acrilato de butilo con el propósito de comprobar la funcionalidad del homopolímero de estireno sintetizado. En la Figura 8.21, se muestra la curva de conversión contra tiempo de esta copolimerización.



**Figura 8.21** Porcentaje de conversión contra tiempo para la copolimerización de PFSt con BuA durante un tiempo de reacción de 7 horas, bajo las mismas condiciones de reacción de un sistema estable en miniemulsión.

La polimerización se siguió por un tiempo de siete horas, bajo las mismas condiciones empleadas en las polimerizaciones llevadas a cabo anteriormente (70°C y 400 rpm). Los homopolímeros obtenidos deben tener la capacidad de copolimerizar con otro monómero, para obtener cadenas con bloques bien definidos.

En esta figura se observa que el porcentaje de conversión máximo se registra aproximadamente al 70%, manteniendo una conversión constante después de 120 min. Esto presenta características de copolimerización a un tiempo relativamente corto, siguiendo una tendencia de modo convencional.

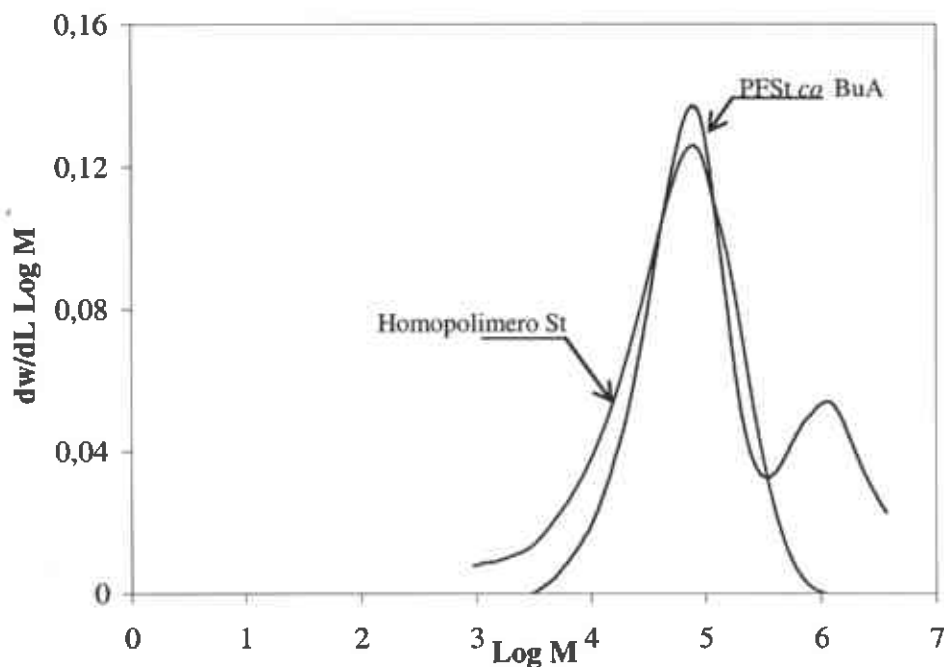
Por otro lado, debe tomarse en cuenta que bajo la síntesis de copolímeros en bloques mediante el proceso RAFT para obtener una polidispersidad baja, la habilidad del grupo que se desprende del grupo propagante del primer bloque sea más alta o por lo menos comparable a la habilidad con que se desprende el grupo del radical propagante del segundo bloque [10].

Este tipo de sistemas siempre se acompañan por la polimerización paralela de cadenas simples, estas cadenas podrían tener un peso molecular idéntico al de una cadena en bloques. Se ha reportado que los copolímeros y las cadenas lineales se incrementan con la conversión y los hombros se observan en las distribuciones de peso molecular se deben al acoplamiento de dos cadenas en bloques, causadas por una combinación de radical con radical [42].

**Tabla 8.14 Pesos moleculares de copolímero PFSt – BuA**

Iniciador	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
AIBN	53336	397431	7.451

La Tabla 8.14 presenta los pesos moleculares promedio en masa y en número, así como también la polidispersidad del copolímero obtenido. En estos resultados, el peso molecular promedio en número, no se incrementa en gran medida correspondientemente al valor de un sistema en miniemulsión sin agente de transferencia, pero si se eleva considerablemente el peso molecular promedio en masa, lo que posiblemente se deba a la formación de copolímeros en bloques; es decir, es efectiva la funcionalización del homopolímero y el acrilato de butilo crece adicionado a las cadenas funcionalizadas.



**Figura 8.22** Distribución de peso molecular para un copolímero en bloques de polímero funcionalizado de estireno con acrilato de butilo. A) copolímero de PFSt co BuA y B) homopolímero de estireno funcionalizado con agente RAFT hidrófobo.

En la Figura 8.22 se puede observar el efecto del crecimiento molecular en un sistema en miniemulsión, para obtener un copolímero en bloques de PFSt con BuA, donde se observa la formación de un pequeño hombro, lo cual se ha reportado como la formación de cadenas paralelas de terminación, es decir que son atribuidos al acoplamiento radical con radical de polímeros lineales y por homopolímero funcionalizado con una cadena lineal generado por el otro monómero [42], lo que se ve reflejado directamente en el incremento en la polidispersidad del copolímero. Paralelo a esto, físicamente, el

copolímero presenta propiedades elastoméricas, propiedades que ninguno de los dos polímeros de forma individual presentan, esto pone en evidencia que existe una interacción más íntima entre el polímero funcionalizado y el segundo monómero, por efecto de la unión mediante radicales funcionalizados al final de las cadenas, quizá no existe un control muy riguroso en el mecanismo cinético de la polimerización, pero si presentan evidencia de funcionalización o de carácter viviente.

## IX. CONCLUSIONES

Al emplear un agente de transferencia de carácter altamente hidrofóbico no es posible desarrollar homopolímeros funcionalizados mediante el sistema en emulsión, debido a que este agente no es compatible el mecanismo de difusión que sucede en estos sistemas. Generalmente, los porcentajes de polimerización altos, los tiempos cortos de reacción, el crecimiento molecular y polidispersidad sin control y la desorción del agente de transferencia como una fase oleica alterna de color roja ponen en evidencia que el agente no participa en este sistema de polimerización.

Sin embargo, la polimerización mediante sistemas en miniemulsión, tiene mayores ventajas a nivel industrial, debido a que no requiere de muchos cambios derivados de la emulsión y a su capacidad de obtener nanoreactores en masa, resulta una mejor técnica alternativa capaz de realizar la síntesis de homopolímeros funcionalizados. De esta forma es necesario obtener un sistema estable tanto termodinámica como cinéticamente bajo condiciones específicas coherentes a las necesidades industriales y a la factibilidad de nuestro laboratorio de trabajo, haciendo énfasis en los parámetros que envuelven estas polimerizaciones para obtener latexes de poliestireno de manera reproducible.

De los iniciadores utilizados, el AIBN presentó las características más aceptables en torno a velocidad de polimerización y estabilidad de los látexes obtenidos, ya que con los otros iniciadores se generan velocidades de conversión más bajas y un rendimiento total poco efectivo, así como también la presencia de efectos de coagulación y desestabilización del sistema sin embargo de los otros tres iniciadores, el KPS tiene una mayor eficiencia, aunque presenta periodos de retardo largos, se puede utilizar para llevar a cabo la generación de látexes.

De forma general, para realizar una miniemulsión se recomienda utilizar un sistema con 80 g de agua y una mezcla de 20 g de monómero (St), 0.832 g de cosurfactante (HD), 0.138 g de surfactante (SDS) y 0.2 g de iniciador (AIBN), con agitación mecánica de

400 rpm y una temperatura de 70°C. También es necesario que el reactor sea sometido mínimo a 40 min de radiación por ultrasonido antes de burbujearse con N<sub>2</sub> y la polimerización se deja reaccionar durante dos horas; de esta forma es posible obtener latexes de homopolímeros de estireno de forma reproducible.

Ahora bien, cuando se realizaron los sistemas en miniemulsión con agente de transferencia hidrofóbico, el agente de transferencia presenta períodos de retardo en la cinética de polimerización, lo cual se debe al efecto directo del agente de transferencia al generar un comportamiento retardante en el crecimiento molecular debido a su capacidad de mantener las cadenas en estado durmiente tiempo prolongado logrando la funcionalización de las cadenas. Por otro lado, estos sistemas no presentan desorción del agente de transferencia debido a que no necesita difundir entre fases para participar en el mecanismo de polimerización.

De los dos iniciadores que se emplearon, el AIBN tiene un efecto más efectivo con el sistema debido al efecto de la compartimentalización, lo que permite que el agente de transferencia, el monómero y el iniciador, se encuentren en un mismo sitio de reacción, permitiendo que sean menos probables los mecanismos de difusión y efectos de terminación bimolecular. Por otro lado, el KPS se comporta de manera más retardante por efecto de difusión de los radicales oligoméricos que es necesario que se formen antes de lograr introducirse en las gotas monoméricas, esto genera porcentajes de conversión más bajos y retardos más evidentes, debido a que los radicales de iniciador presentes dentro de una gota son mas reducidos, por lo que la competencia entre radicales de agente y radicales de iniciador siendo más favorable para el agente de transferencia.

El objetivo y la hipótesis planteados para el desarrollo de esta investigación fueron cumplidos ya que es posible sintetizar los homopolímeros funcionalizados de estireno y se logró obtener también la copolimerización de estos homopolímeros, por lo que evidentemente el agente de transferencia de carácter hidrofóbico tiene una interacción

positiva dentro de un sistema en miniemulsión, lo que industrialmente permitirá que logre aplicarse en un tiempo posterior.

El control del peso molecular y la polidispersidad de los homopolímeros funcionalizados es reducido, debido a que la habilidad del agente de transferencia de permitir ciclos de activación/desactivación no son efectivos, es decir, las cadenas se mantienen un tiempo mas prolongado en estado durmiente o en equilibrio entre cadenas durmientes con un radical intermedio del agente de transferencia, favoreciendo la terminación convencional y por ende distribuciones de peso molecular más amplios y polidispersidad más alta.

Sin embargo, el tiempo de reacción al que se llevo a estas polimerizaciones es de nueve horas, tiempo predominantemente reducido en comparación con otros sistemas de polimerización, como masa y solución, los cuales manejan un tiempo bastante prolongado para la obtención de polímeros con carácter viviente. Industrialmente esta es otra gran ventaja que presenta el sistema en miniemulsión, en conjunto con sus demás atributos hace posible que genere mayor interés en la industria y pueda en un futuro ser la técnica utilizada para la obtención de polímeros con carácter viviente.

Entonces a pesar de que se tiene un control pobre en el mecanismo cinético de crecimiento molecular, los látexes obtenidos si presentan carácter viviente, efecto que se observa al obtener copolímeros de polímero funcionalizado de estireno con acrilato de butilo son características elastoméricas, es decir, propiedades intermedias entre el polímero funcionalizado y el otro monómero. Aunque es posible que existan cadenas solo de acrilato de butilo, si se compensa efectivamente el crecimiento en forma de bloques.

Por lo que la técnica de polimerización en miniemulsión utilizando un agente de transferencia es una técnica viable para la obtención latexes de polímeros de estireno con carácter viviente, donde el trabajo a futuro es encontrar un agente de transferencia más efectivo y que sea lo suficientemente compatible con esta técnica para obtener un mejor control sobre el crecimiento de las cadenas poliméricas.



## X. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Alducin J A, Assua J M, Molecular Weight Distributions in the Miniemulsion Polymerization of Styrene Initiated by Oil-Soluble Initiators, *Polymer*; 1994, **35** No.17.
- [2] Assua J M, Polymerization in Miniemulsion, *Program Polymer Science*; 2002, **27**:1283-1346.
- [3] Barner-Kowollik C, Vana P, Davis T P, The Kinetics of Free-Radical Polymerization, Matyjaszewski K, Davis R, *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley and Sons, Inc. Publication, 2002, 187-261.
- [4] Bechthold N, Landfester K, Kinetics of Miniemulsions Polymerizations as Revealed by Calorimetry, *Macromolecules*; 2000, **33**: 4682-4689
- [5] Brouwer H, Tsavalas J, Schork F, Monteiro M, Living Radical Polymerization in Miniemulsion Using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, *Macromolecules*; 2000, **33**: 9239-9246.
- [6] Butté A, Storti G, Morbidelli M, Miniemulsion Living Free Radical Polymerization of Styrene, *Macromolecules*; 2000, **33**: 3485-3487.
- [7] Butté A, Storti G, Morbidelli M, Miniemulsion Living Free Radical Polymerization by RAFT, *Macromolecules*; 2001, **34**: 5885-5896.
- [8] Chern C S, Liou Y C, Styrene Miniemulsions Polymerization Initiated by 2,2'-Azobisisobutyronitrile, *Journal of Polymer Chemistry*; 1999, **37**: 2537-2550.
- [9] Chiefari J, Chong Y, Ercole F, Kristina J, Jeffery J, Le T, Mayadunne R, Meijs G, Moad C, Moad G, Rizzardo E, Thang S, Living Free Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, *Macromolecules*; 1998, **31**: 5559-5562.
- [10] Chiefari J Rizzardo E, Control of Free Radical Polymerization by Chain Transfer Methods, Matyjaszewski K, Davis R, *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley and Sons, Inc. Publication, 2002, 629-690.
- [11] Cunningham M F, Living/Controlled Radical Polymerization in Dispersed Phase Systems, *Program Polymer Science*; 2002, **27**:1039-1067.
- [12] Donovan M S, Sumerlin B S, Lowe A B, McCormick C L, Controlled/"Living" Polymerization of Sulfobetaine Monomers Directly in Aqueous Media via RAFT, *Macromolecules*; 2002, **35**: 8663-8666.

- [13] Dunn A S, Harkins, Smith-Ewart and Related Theories, Lovell P A, El-Aasser M S, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley and Sons, 1997, 125-163.
- [14] El-Aasser M S, Lack C D, Vanderhoff J W, Fowkes F M, The Miniemulsification Process – Different form of Spontaneous Emulsification, *Colloids and Surfaces*; 1988, **29**: 103-118.
- [15] El-Aasser M S, Sudol E D, Features of Emulsion Polymerization, Lovell P A, El-Aasser M S, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley and Sons, 1997, 37-58.
- [16] Favier A, Charreyre T, Chaumont P, Pichot C, Study of the RAFT Polymerization of a Water-Soluble Bisubstituted Acrylamide Derivative. 1. Influence of the Dithioester Structure, *Macromolecules*; 2002.
- [17] Fontenot K, Schork F J, Batch Polymerization of Methyl Methacrylate in Mini/Macroemulsions, *Journal of Applied Polymer Science*; 1993, **49**: 633-655
- [18] Hawthorne D, Moad G, Rizzardo E, Thang S, Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT): Direct ERS Observation of Intermediate Radicals, *Macromolecules*; 1999, **32**: 5457-5459.
- [19] Lai J, Filla D, Shea R, Functional Polymers from Novel carboxyl-Terminated Trithiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents, *Macromolecules*; 2002, **35**: 6754-6756.
- [20] Landfester K, Bechthold N, Tiarks F, Antonietti M, Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions, *Macromolecules*; 1999, **32**: 5222-5228.
- [21] Landfester K, Polyreactions in Miniemulsions, *Macromolecular Rapid Communications*; 2001, **22**: 896-936.
- [22] Laus M, Papa R, Sparnacci K, Albert A, Benaglia M, Macciantell D, Controlled Radical Polymerization of Styrene with Phosphonyl and (Thiophosphonyl) dithioformates as RAFT Agents, *Macromolecules*; 2001, **34**:7269-7275.
- [23] Lovell P A, Free-Radical Polymerization, Lovell P A, El-Aasser M S, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley and Sons, 1997, 3-35.
- [24] Masson J C, Section II: Polymerization and Depolymerization, Decomposition Rates of Organic Free Radical Initiators, Brandrup J, Immergut B, *Handbook of Polymers*, A Wiley Interscience Publication, Third Edition; 1989, (II-1) – (II-65).
- [25] Matyjaszewski K, Controlled Radical Polymerization, *Polymers, Current Opinion in Solid State and Materials Science*; 1999, **1**: 769-776.

- [26] Matyjaszewski K, Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations, Matyjaszewski K, *Controlled/Living Radical Polymerization Progress in ATRP, NMP and RAFT*, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 2000, 2-26.
- [27] Matyjaszewski K, General Concepts and History of Living Radical Polymerization, Matyjaszewski K, Davis R, *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley and Sons, Inc. Publication, 2002, 361-406.
- [28] Mayadunne R, Rizzardo E, Chiefari J, Chong Y, Moad G, Thang S, Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents, *Macromolecules*; 1999, **32**: 6977-6980.
- [29] Miller C M, Sudol E D, Silebi C A, El-Aasser M S, Polymerization of Miniemulsions Prepared from Polystyrene in Styrene Solutions. 3. Potential Differences Between Miniemulsions Droplets and Polymer Particles, *Macromolecules*; 1995, **28**: 2771 – 2780.
- [30] Moad G, Mayadunne R, Rizzardo E, Skidmore M, Thang S, Synthesis of Novel Architectures by Radical Polymerization with Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization), *Macromolecules Symposium*; 2003, **192**: 1-12.
- [31] Monteiro M, Sjöberg M, Vlist J, Göttgens C, Synthesis of Butyl Acrylate-styrene Block Copolymers in Emulsion by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: Effect of Surfactant Migration Upon Film Formation, *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*; 2000, **38**: 4206-4217.
- [32] Monteiro M, Barbeyrac J, Free-Radical Polymerization of Styrene in Emulsion Using a Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Agent with a Low Transfer Constant: Effect on Rate, Particle Size, and Molecular Weight, *Macromolecules*; 2001, **34**: 4416-4423.
- [33] Mouran D, Reimers J, Schork F J, Miniemulsion Polymerization of Methyl Methacrylate with Dodecyl Mercaptan as Cosurfactant, *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*; 1996, **34**: 1073 – 1081.
- [34] Odian G, Radical Chain Polymerization, Odian G, *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, Inc. Publication, Third Edition, 198-334.
- [35] Odian G, Emulsion Polymerization, Odian G, *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, Inc. Publication, Third Edition, 335-355.
- [36] Perrier S, Barner-Kowollik C, Quinn J F, Vana P, Davis T P, Origin of Inhibition effects in the Reversible Addition-Fragmentation of Methyl Acrylate, *Macromolecules*; 2002, **35**:8300-8306.

- [37] Perrier S, Davis T P, Carmichael A J, Haddleton D M, Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Methacrylate, Acrylate and Styrene Monomers in 1-alkyl-3-methylimidazolium Hexfluorophosphate, *European Polymer Journal*, 2003, **39**, 417-422.
- [38] Reimers J, Schork F J, Robust Nucleation in Polymer-Stabilized Miniemulsions Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*; 1996, **59**: 1833-1841.
- [39] Rosen M J, Characteristics Features of Surfactants, Rosen M J, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Second Edition, 1989, 1-32.
- [40] Rosen M J, Micelle Formation by Surfactants, Rosen M J, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Second Edition, 1989, 108-168.
- [41] Rudin A, Introductory Concepts and Definitions, *The Elements of Polymers Science and Engineering, All Introductory Text and Reference for Engineers and Chemists*, Second Edition, Academic Press, 1999, 1-39.
- [42] Stenzel R M, Davis T, Chen V, Fane A, Star-Polymer Synthesis via Radical Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*; 2001, **39**: 2777-2783.
- [43] Sudol E D, El-Aasser M S, Miniemulsion Polymerization, Lovell P A, El-Aasser M S, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley and Sons, 1997, 699-722.
- [44] Sumerlin B S, Donovan M S, Mitsukami Y, Lowe A B, McCormick C L, Water-soluble Polymer, 84. Controlled Polymerization in Aqueous Media of Anionic Acrylamido Monomers via RAFT, *Macromolecules*; 2001, **34**, 6561-6564.
- [45] Tsavalas J G, Schork F J, Brouwer H, Monteiro M J, Living Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer in Ionically Stabilized Miniemulsions, *Macromolecules*; 2001, **34**: 3938-3946.
- [46] Uzulina I, Kanagasabapathy S, Claverie J, Reversible Addition-Fragmentation Transfer (RAFT) Polymerization in Emulsion, *Macromolecules Symposium*; 2000, **150**: 33-38.
- [47] Vosloo J, Wet-Roos D, Tonge M, Sanderson R, Controlled Free Radical Polymerization in Water-Borne Dispersion Using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, *Macromolecules*; 2002, **35**: 4894-4902.

[48] Zhang M, Ray W H, Modeling of “Living” Free-Radical Polymerization with RAFT Chemistry, *Ind Eng Chem Res*; 2001, **40**: 4336-4352.

[49] Zhang K, Zhang H, Sha K, Zhao S, Wang J, Yang S, Synthesis of Polystyrene in Emulsion by Atom Transfer Radical Polymerization, *Polymer Preprints* 2003, **44**(2) 754.