

EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL n-DODECIL MERCAPTANO EN LA POLIMERIZACIÓN DE TETRAHIDROFURFURIL METACRILATO EN MICROEMULSIONES ANIÓNICAS

Jesús Arellano Ceja †, Jaime Rubén Pérez Leño, Oscar Robles Vásquez*,
Pedro Ortega Gudiño

Departamento de Ingeniería Química. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI).
Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco (México). Correo electrónico:
oscar.robles@academicos.udg.mx

Recibido: Junio de 2021; Aceptado: Septiembre de 2021

RESUMEN

En este trabajo se presenta la polimerización de tetrahidrofurfuril metacrilato (THFMA) en microemulsiones preparadas con el tensoactivo aniónico di-2-etilhexil sulfosuccinato de sodio (AOT), en función de la concentración del agente de transferencia n-dodecil mercaptano (DM) e iniciadas con persulfato de potasio (KPS). Los látex finales obtenidos son azulados, transparentes y traslucidos, con tamaños de partícula medidos por dispersión de luz cuasielástica (QLS), que varían entre 19.0 y 25.0 nm. Los pesos moleculares de los látex finales obtenidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) son del orden de 10^6 y presentan dependencia con la concentración de agente de transferencia. Las reacciones se realizaron a 60 °C. La cinética de polimerización se siguió por gravimetría y en todos los casos se presentan velocidades de reacción altas y conversiones finales superiores al 90%.

Palabras Claves: microemulsión, agente de transferencia, tetrahidrofurfuril metacrilato, mercaptano.

ABSTRACT

In this work, the polymerization of tetrahydrofurfuryl methacrylate (THFMA) in microemulsions prepared with the anionic surfactant sodium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate (AOT) is presented, as a function of the concentration of the transfer agent n-dodecyl mercaptan (DM) and started with potassium persulfate (KPS). The final latexes obtained are bluish, transparent and translucent, with particle sizes measured by quasi-elastic light scattering (QLS), which vary between 19.0 and 25.0 nm. The molecular weights of the final latexes obtained by gel permeation chromatography (GPC) are of the order of 10^6 and show dependence on the transfer agent concentration. Reactions were carried out at 60 °C. The polymerization kinetics was followed by gravimetry and in all cases high reaction rates and final conversions higher than 90% were presented.

Key Words: microemulsion, transfer agent, tetrahydrofurfuryl methacrylate, mercaptan.

INTRODUCCIÓN

Las microemulsiones han sido definidas como dispersiones de aceite en agua o agua en aceite, estabilizadas con surfactante (a veces es necesario también un co-tensoactivo), isotrópicas, transparentes o traslucidas, que a diferencia de las emulsiones y las miniemulsiones son termodinámicamente estables. La polimerización en microemulsión es un proceso novedoso que permite sintetizar partículas de polímero de orden nanométrico ($D_p < 50$ nm) de alto peso molecular con elevadas velocidades de reacción [1,2,3]. El primer reporte sobre polimerización en microemulsión fue realizado por Stoffer y Bone (1980) [4]. La mayoría de los trabajos sobre polimerización en microemulsión reportados en la década de los 80's, se realizaron en sistemas de cuatro y cinco componentes. La primera polimerización en microemulsiones de tres componentes (agua, tensoactivo y monómero) fue reportada por Pérez-Luna y col. (1990) [5]. Desde entonces se han reportado polimerizaciones en microemulsión para distintos monómeros en sistemas de tres o

más componentes estudiando la influencia que tienen diversos parámetros (temperatura, tipo y concentración de monómero, iniciador, co-tensioactivo, electrolito, etc.) sobre la cinética de polimerización y los látex obtenidos [6-13]. Los polímeros y copolímeros sintetizados por microemulsión, presentan con frecuencia características distintas a los sintetizados por emulsión o miniemulsión. Full y col. (1992) [7] sintetizaron THFMA por microemulsión obteniendo polímero con menor grado de ramificación y contenido de gel que el que se obtienen por polimerización en emulsión. Roy y Devi (1996) [14] polimerizaron MMA en microemulsión obteniendo polímero sindiotáctico mientras que el producido en emulsión es atáctico. Sosa y col. (2001) [15] han logrado obtener por microemulsión, poli(VAc) con mucho menor grado de ramificación y ausencia de gel a elevadas conversiones que el que se obtiene mediante polimerización en emulsión.

El control del peso molecular ha sido de gran trascendencia para algunos polímeros. En algunos casos la disminución del peso molecular es necesaria para que el polímero pueda procesarse fácilmente. Los mercaptanos son comúnmente usados como agentes de transferencia de cadena en polimerización por radicales libres, en particular se usan en polimerización en emulsión para controlar el peso molecular y por lo tanto las propiedades finales del polímero. La polimerización de THFMA resulta interesante ante la posibilidad de recubrir sustratos porosos con polímeros fluorados lo que permite aumentar su hidrofobicidad, los polímeros sintetizados por microemulsión permiten un recubrimiento más homogéneo y mejor respecto a los polímeros obtenidos por emulsión, además de ampliar las aplicaciones de los sustratos recubiertos [16].

En este trabajo se presenta la polimerización de tetrahidrofurfuril metacrilato, en función de la concentración de n-dodecil mercaptano (agente de transferencia) e iniciadas con persulfato de potasio. Se obtienen altas conversiones con velocidades de reacción rápidas. Los látex finales son estables, azulados, transparentes y translúcidos, con tamaños de partícula de entre 19.05 y 24.7 nm y pesos moleculares 10^6 . Resultados como los aquí obtenidos permiten ampliar el análisis sobre el mecanismo de polimerización en microemulsión, así como de las características de los polímeros obtenidos [7].

PARTE EXPERIMENTAL

Caracterización de los residuos plásticos de las cubiertas de los racimos de las bananas.

El tensioactivo utilizado fue el di-2-etilhexil sulfosuccinato de sodio (AOT) o Aerosol-OT de Fulka Chemie AG una pureza mayor al 98%. Como iniciador se utilizó el persulfato de potasio (KPS) de J.T. Baker WAKO pureza mayor al 99%. El tetrahidrofurfuril metacrilato (THFMA) de Scientific Polymer Products con una pureza del 99% utilizado, fue pasado a través de una columna DHR-4 de Scientific Polymer Products para remover el inhibidor. Como agente de transferencia se uso n-

dodecil mercaptano de Aldrich con pureza mayor al 99%. Para inhibir las reacciones se utilizó hidroquinona de Merck con una pureza mayor al 99.5%. El agua utilizada es bidestilada. En la determinación de pesos moleculares se utilizó tetrahidrofurano (THF) grado cromatográfico de Merck como fase móvil.

Las cinéticas se siguieron por gravimetría. La polimerización se llevó a cabo en un reactor de dos bocas (de 200 ml de capacidad), a una de las cuales se conectan una “Y” de vidrio esmerilada, por la cual se introduce un tubo delgado que llega hasta la mezcla de reacción, por el tubo se burbujea nitrógeno, antes y durante la reacción para eliminar el oxígeno presente en el sistema. Por el otro extremo de la Y se coloca un refrigerante de rosario para reflujo del monómero en caso de que se evapore. Por la otra boca del reactor se extraen muestras a distintos intervalos de tiempo para determinar la conversión. La reacción se lleva a cabo a 60 °C en un baño de temperatura controlada y con agitación constante. Inicialmente, se disuelve el surfactante en agua (una pequeña cantidad del agua total se reserva para disolver el iniciador) con agitación magnética. Una vez disuelto el surfactante, la solución se calienta a 60 °C en un baño termo estabilizado. Se agita y burbujea nitrógeno por espacio de 30 minutos. Después se añade la mezcla del monómero y agente de transferencia, una vez que se la mezcla es homogénea se añade el iniciador (1% respecto al monómero) disuelto en una pequeña cantidad de agua y se da por iniciada la reacción. A partir de ese momento se muestrearon aproximadamente 5 ml de solución a distintos intervalos de tiempo, en viales que contenían 1 gr de solución 0.05M de hidroquinona para inhibir la reacción. Muestras a partir de las cuales se determinó la gravimetría, el tamaño de partícula (QLS) y el peso molecular (GPC).

Para determinar la conversión las muestras se colocaron en una estufa a 40 °C para eliminar el agua y monómero residual. Las muestras se pesaban continuamente hasta alcanzar un peso constante, solo entonces se considero que estaban totalmente secas. La cantidad de polímero presente en cada muestra se calculo restando al total de sólidos obtenidos, la cantidad de surfactante presente (considerando el sistema homogéneo). El porcentaje de conversión se calculo con la siguiente ecuación:

$$\%X = \frac{W_t - (\%S)W_m}{(\%M)W_m} * 100 \quad (1)$$

Donde W_t es el peso de la muestra seca, %S es el porcentaje de surfactante que se tiene en el sistema, W_m es el peso de la muestra húmeda y %M es el porcentaje de monómero en el sistema.

La cromatografía de permeación en gel permite llevar a cabo la separación de un polímero en sus distintos componentes con pesos moleculares diferentes. El principio básico consiste en que las

moléculas pequeñas de polímero penetran en los poros de la columna empacada, mientras que las moléculas grandes no pueden penetrar [17]. Del látex obtenido al final de la reacción, se toma una pequeña cantidad de muestra y se seca.

Las muestras secas se lavan repetidas veces con agua bidestilada, luego se dializan a 50 °C por un día, posteriormente se secan y finalmente se disuelven en THF para ser utilizadas para determinar las distribuciones de pesos moleculares en un cromatógrafo de permeación en gel Perkin Elmer modelo LC 30 RI equipado con un fotómetro laser Dawn S. de Wyatt Technology.

La difusión de luz de luz es una técnica que encuentra su origen en la interacción radiación electromagnética con la materia. Para el caso de las disoluciones, el movimiento browniano de las partículas de soluto puede originar pequeños desplazamientos de frecuencia por efecto Doppler que ensanchan el espectro de luz difundida con respecto al incidente. A este fenómeno se le denomina difusión cuasielástica, y se ha convertido en el método más utilizado coeficientes de difusión de traslación de macromoléculas [18]. Los látex finales obtenidos de la reacción fueron diluidos antes de efectuar las mediciones para minimizar las interacciones entre partículas. La determinación de tamaños de partícula se llevo a cabo en un equipo de dispersión cuasielástica de luz marca Malvern modelo 4700 equipado con un laser He-Ne con una longitud de onda de 664nm y potencia de 60mW. El equipo cuenta con un correlador modelo BI9000AT de 522 canales que permite tomar mediciones cada 0.025 ns. Las celdas son rectangulares, con 1 cm de espesor. El volumen de muestra utilizado fue de aproximadamente 2 ml.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para efectuar las reacciones de polimerización se tomó como referencia el diagrama de fases reportado para el THFMA/AOT/Agua, reportado por Full y colaboradores (1992) [7]. La composición seleccionada fue (en porciento en peso), 3% THFMA, 2.91% AOT y 94.09% agua. La reacción se inició térmicamente a 60 °C usando KPS (1% en peso respecto al monómero). Se manejaron distintas concentraciones de agente de transferencia (% en peso respecto al total). Las microemulsiones preparadas con AOT, THFMA, DM y agua son transparentes y presentan bajas viscosidades, como las reportadas para similar sistema, en ausencia del agente de transferencia Full y col. (1992) [7].

La conversión frente al tiempo en función de la concentración del n-dodecil-mercaptano en micro emulsiones preparadas con una relación constante de AOT/AGUA (3/97) y empleando la misma concentración de iniciador en todos los casos se muestran en la figura 1. La polimerización se inició con un 1% de KPS (respecto al 3% de monómero) y a 60 °C. Cabe mencionar que la

reacción no inicia inmediatamente una vez que se añade el KPS, sino que se da un periodo de inducción probablemente debido a impurezas o a la presencia de oxígeno, dicho periodo varía según la eficiencia del burbujeo de nitrógeno (también reportado por Full y colaboradores en 1992 [7]). Una vez iniciadas las polimerizaciones son rápidas, alcanzan su conversión máxima entre 40 y 60 minutos dependiendo de la concentración de n-dodecil mercaptano, pero menores a las reportadas para el mismo sistema en ausencia de agente de transferencia que duran aproximadamente 15 minutos.

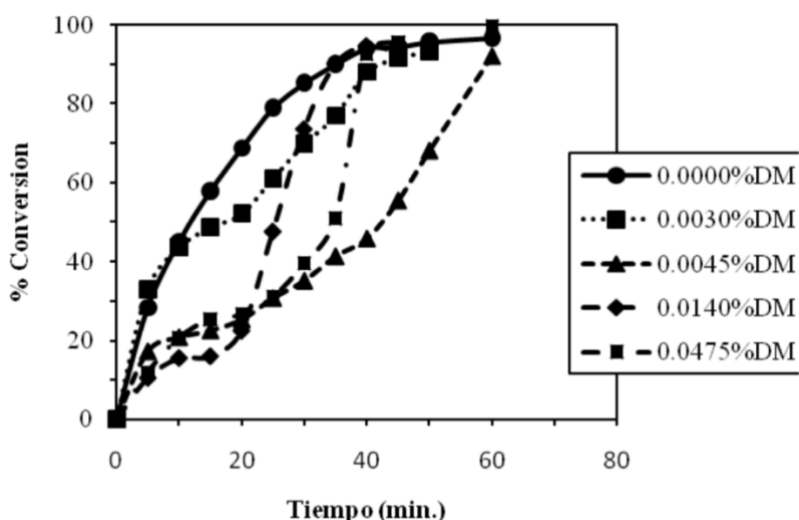


Figura 1. Curvas de conversión en función del tiempo a distintas concentraciones de dodecil-mercaptano en microemulsiones con 3% THFMA, 2.91% AOT y 94.09% agua. Iniciadas con KPS (1% respecto al monómero) y a 60 °C.

Se alcanzan conversiones finales por encima del al 90% en todos los casos. Las curvas de conversión contra tiempo no muestran una dependencia clara con la concentración de agente de transferencia. Inicialmente las microemulsiones son transparentes y conforme avanza la reacción son translúcidos con un tono ligeramente azulado.

Las velocidades de reacción en función del tiempo muestran cierta dependencia con la concentración de agente de transferencia existente en el medio reaccionante. Se observa que la velocidad máxima de polimerización aumenta con la concentración de agente de transferencia, aunque se da a conversiones menores conforme se incrementa la cantidad de n-dodecil mercaptano en el sistema.

En la figura 2 se muestra la velocidad máxima de polimerización que muestra la segunda etapa de las curvas de velocidad de reacción en función de la inversa de la concentración de agente

de transferencia, y el cual sigue un comportamiento exponencial respecto a la concentración de dodecil mercaptano.

$$R_p \text{ max} = C e^{\frac{-k}{[DM]}} \quad (2)$$

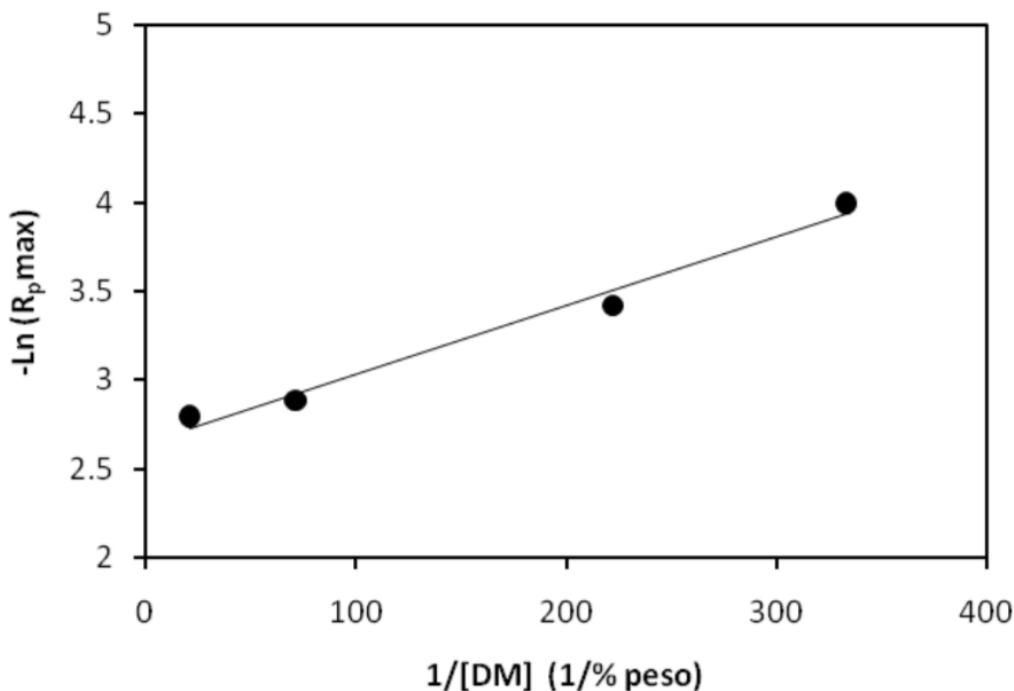


Figura 2. Velocidad máxima de polimerización en función de la inversa de la concentración de dodecil-mercaptano en microemulsiones con 3% THFMA, 2.91% AOT y 94.09% agua. Iniciadas con KPS (1% respecto al monómero) y a 60 °C.

Del intercepto se obtiene un valor de 0.07314 (1/s) para la constante C, la cual se puede interpretar como la velocidad máxima de polimerización que sería posible alcanzar a concentraciones altas de DM. De la pendiente es posible determinar una constante propia del sistema cuyo valor es de 4.078×10^3 (1/% peso). Los pesos moleculares y diámetros de partícula finales en función de la concentración de agente de transferencia se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Pesos moleculares y tamaños de partícula finales en función de la concentración de la concentración de dodecil-mercaptano en microemulsiones con 3% THFMA, 2.91% AOT y 94.09% agua. Iniciadas con KPS (1% respecto al monómero) y a 60 °C.

Concentración de DM (% peso)	Tamaño de partícula Dp (nm)	Peso Molecular Mw ($\times 10^{-6}$)
0.0000	21.30	10.1360
0.0030	22.50	7.2376
0.0045	21.05	6.3868
0.0140	20.30	6.6617
0.0475	19.15	1.3510

Como se puede observar cuando se aumenta la concentración de n-dodecil mercaptano, los pesos moleculares se mantienen prácticamente constantes a bajas concentraciones de DM y disminuyen drásticamente cuando para concentraciones superiores a 0.04 % peso (figura 3). Por otro lado, los diámetros de partícula permanecen prácticamente constantes con la concentración de agente de transferencia.

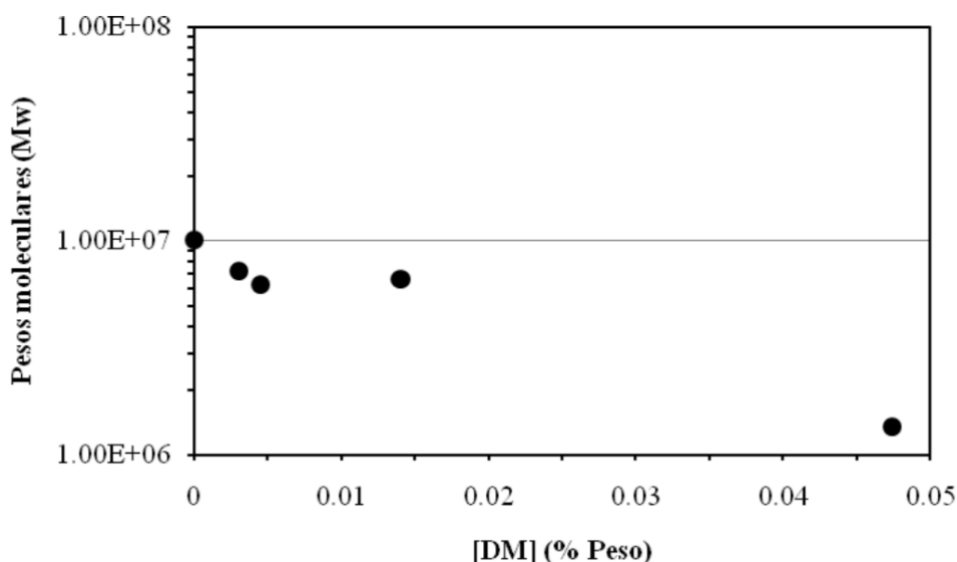


Figura 3. Pesos moleculares en función de la concentración de dodecil-mercaptano en microemulsiones con 3% THFMA, 2.91% AOT y 94.09% agua. Iniciadas con KPS (1% respecto al monómero) y a 60 °C.

En la figura 4 se presenta el comportamiento de inverso del grado de polimerización X_n contra la relación de concentraciones de agente de transferencia y de monómero. La pendiente nos da un valor de para C_s ($k_{tr,s} / k_p$) de 8.42×10^{-3} .

En la tabla 2 se presentan los pesos moleculares y diámetros de partícula función del tiempo de reacción, la concentración de agente de transferencia se es 0.0030 (% peso). Como se un incremento muy marcado entre los 15 y 30 minutos de reacción para la concentración utilizada. Por otro los diámetros de partícula permanecen prácticamente constantes con el tiempo de reacción (figura 5).

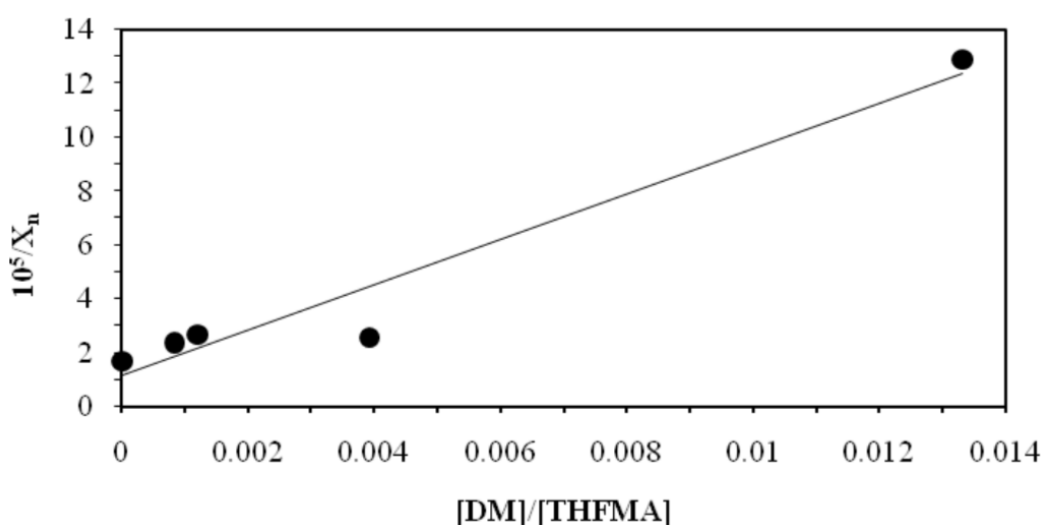


Figura 4. Inverso del grado de polimerización en función de la concentración de dodecilmercaptano en microemulsiones con 3% THFMA, 2.91% AOT y 94.09% agua. Iniciadas con KPS (1% respecto al monómero) y a 60 °C.

Tabla 2. Pesos moleculares y tamaños de partícula en función del tiempo de reacción para una concentración del 0.0030 % peso de dodecil-mercaptano en microemulsiones con 3% THFMA, 2.91% AOT y 94.09% agua. Iniciadas con KPS (1% respecto al monómero) y a 60 °C.

Concentración de DM (% peso)	Tiempo (min)	Tamaño de partícula Dp (nm)	Peso Molecular Mw (x10 ⁻⁶)
0.0030	5	20.8	-
0.0030	10	21.9	-
0.0030	15	22.0	4.7534
0.0030	20	23.7	-
0.0030	30	22.0	7.9953
0.0030	40	24.7	-
0.0030	50	22.5	7.2372

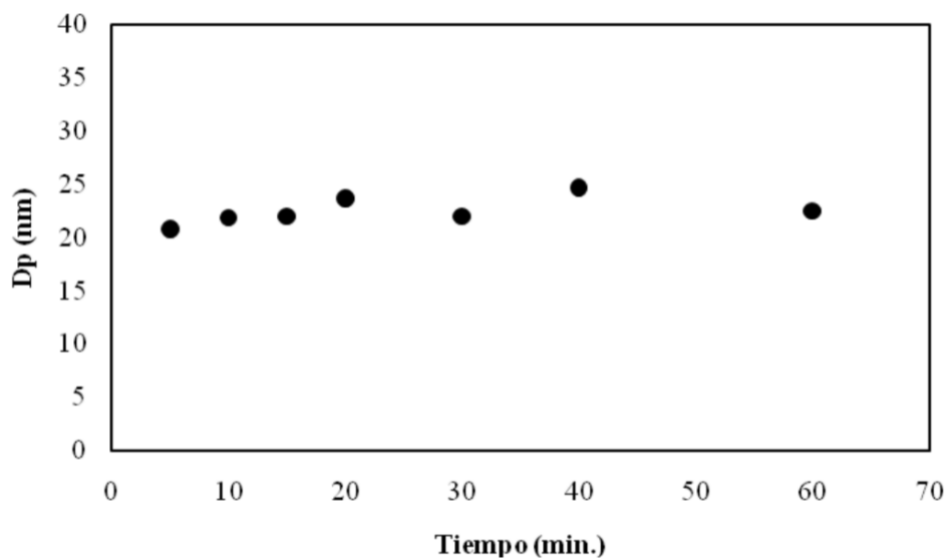


Figura 5. Diámetros de partícula en función del tiempo de reacción para una concentración del 0.0030 % peso de dodecil-mercaptano en microemulsiones con 3% THFMA, 2.91% AOT y 94.09% agua. Iniciadas con KPS (1% respecto al monómero) y a 60 °C.

Para efectuar las reacciones de polimerización se tomó como referencia el diagrama de fases para el tetrahidrofurfuril metacrilato/AOT/Agua reportado por Full y col. (1992) [7], cuya región unifásica se encuentra en la zona rica en agua. Para microemulsiones que contienen 4.4% en peso de AOT y 7.8% en peso de THFMA se reportaron por medidas de TEM, micelas esféricas

hinchadas de monómero de 5nm de diámetro [6]. Es probable que la presencia del agente de transferencia difícilmente altere este comportamiento de fases, sobre todo por las concentraciones tan bajas que se utilizan del mismo.

La conversión frente al tiempo en función de la concentración del n-dodecil-mercaptano en microemulsiones preparadas con una relación constante de AOT/AGUA (3/97) y empleando la misma concentración de iniciador, 1% de KPS (respecto al 3% de monómero) y a 60 °C, no presenta ninguna dependencia en función del agente de transferencia, la reacción no inicia inmediatamente que se añade el iniciador, y se presenta un periodo de inducción probablemente debido a impurezas o a la presencia de oxígeno, dicho periodo varía según la eficiencia del burbujeo de nitrógeno [7]. Una vez iniciadas las polimerizaciones son rápidas, alcanzan su conversión máxima entre 40 y 60 minutos, (tiempos mayores a los reportados para el mismo sistema en ausencia de n-dodecil mercaptano que duran aproximadamente 15 minutos para alcanzar su máxima conversión). Se alcanzan conversiones finales por encima del 90% en todos los casos. Inicialmente las microemulsiones son transparentes y conforme avanza la reacción son translúcidos con un tono ligeramente azulado. A tiempos cortos se observa (figura 1) que la conversión es menor cuando se incrementa la cantidad de agente de transferencia, esto se debe a que las cadenas de polímero son terminadas más rápidamente siendo menor la cantidad de monómero consumido a tiempos iguales. Para la curva de menor concentración de DM se observa como a un tiempo de 5 minutos se alcanza una conversión de aproximadamente 40% lo que indica un gran aprovechamiento de los radicales de iniciador, cuando se incrementa la concentración de n-dodecil mercaptano se alcanzan conversiones solo de entre 15-20% en el mismo tiempo. Para que suceda lo anterior pueden darse dos eventos, que baje la generación de partículas, esto es, que el radical reaccione con el mercaptano y se produzca un radical de menor capacidad de reacción favoreciendo la terminación por acoplamiento, y, que se evite el aumento de los pesos moleculares para lo cual es necesario que la cadena de polímero que está creciendo transfiera su radical al mercaptano y que este nuevo radical generado se desorba de la partícula de polímero, este evento puede ser menos probable debido a la poca solubilidad del radical mercaptano en la fase acuosa [19] por lo que es probable que el evento de terminación por acoplamiento se dé.

Los cambios de pendiente que se observan en la curva de conversión contra tiempo están relacionados con la disminución en la velocidad de reacción lo cual puede ser ocasionado por diversas causas. El iniciador puede reaccionar con el n-dodecil mercaptano lo cual no permite la generación de nuevas partículas (nucleación de partículas). Es posible que la eficiencia de la agitación y el burbujeo de nitrógeno también afecten el periodo de inhibición, ya que la agitación

puede generar islas de alta concentración de agente de transferencia. Se presenta un aparente periodo de inhibición entre los 15 y 20 minutos, posiblemente el tiempo en que actúa el n-dodecil mercaptano. Después de los 20 minutos la velocidad de reacción es función de la concentración de monómero restante. Los tamaños de partícula de los latexes finales se mantienen aproximadamente constantes a distintas concentraciones de agente de transferencia (tabla 1) y permanecen constantes durante toda la reacción (tabla 2 y figura 6).

Note que el tamaño varía de 19.15nm para el látex final y concentración de DM de 0.0235 hasta 24.7nm para un tiempo de 40 minutos y concentración de DM de 0.0030. Los pesos moleculares de politetrahidrofurfuril metacrilato en microemulsiones con diferentes contenidos de n-dodecil mercaptano se mantienen prácticamente constantes y solo bajan a concentraciones mayores al 0.035% (tabla 1 y figura 3). Es posible que a concentraciones mayores a 0.035% el agente de transferencia aumente su eficiencia. En cualquier caso, se obtuvieron pesos moleculares menores a los reportados por Full y col. (1992) [7], para el mismo sistema en ausencia del agente de transferencia. Además, a tiempos cortos de reacción se tienen menores pesos moleculares. Después de los 20 minutos se asume que el efecto del n-dodecil mercaptano disminuye y la reacción continua con la generación de partículas de diámetro aproximadamente constante, y obteniéndose pesos moleculares mayores (tabla 2 y figura 5). Usando la ecuación de Mayo para el caso de transferencia a agente de transferencia que tiene la forma [20]:

$$\frac{1}{X_n} = \frac{1}{X_{n0}} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (3)$$

Donde X_n es el grado de polimerización X_{n0} es el grado de polimerización en ausencia de agente de transferencia de cadena, y puede involucrar los otros tres términos que considera la ecuación de mayo, terminación bimolecular y transferencia a monómero e iniciador. Las relaciones utilizadas entre agente de transferencia (S) y monómero (M) son pequeñas, por esto creemos que el DM solo actúa los primeros 20 minutos. Como podemos ver la pendiente nos da un valor del coeficiente C_S ($k_{tr,s} / k_p$) de 0.00842.

CONCLUSIONES

La presencia del tetrahidrofurfuril metacrilato no muestra un efecto definido sobre las curvas de conversión contra tiempo. Las curvas de conversión contra tiempo muestran cambios de pendiente durante los primeros 20 minutos que se relacionan con la velocidad de reacción y esto se relaciona con la influencia que tiene principalmente en este periodo la presencia del agente de

transferencia. Los diámetros de no muestran efecto muy marcado, ni con la concentración de DM ni con el tiempo de reacción. Los pesos moleculares solo muestran una disminución muy marcada por encima del 35% de DM y también a tiempos cortos de reacción relacionado con el actuar en los primeros 20 minutos del agente de transferencia.

BIBLIOGRAFÍA

1. Candau, F., (1989). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol.9, John Wiley and Sons.
2. Puig, J. E. (1999). Synthesis and Applications of Nanoparticles Via Microemulsion Polymerization. *Revista Mexicana de Física*. 45, 18-20
3. Co, C. C., de Vries, R. y Kaler, E. W. (2001). Microemulsion Polymerization 1. Small-Angle Neutron Scattering Study of Monomer Partitioning. *Macromolecules*. 34, 3224-3232
4. Stoffer, J. O. y Bone, T. (1980). Polymerization in Water-in-Oil Microemulsions Systems Containing Methyl Methacrylate. *J. Dispersion Sci. Technol.* 1, 37-54.
5. Pérez Luna V. H., Puig, J. E., Castano V. M., Rodríguez, B. E., Murthy, A. K. y Kaler, E. W., (1990). Styrene Polymerization in Three-Component Cationic Microemulsions. *Langmuir*. 6, 1040-1044.
6. Texter, J., Oppenheimer, L. y Minter, J. P., (1992). Microemulsion Polymerization in the Water, Aerosol-OT, Tetrahydrofurfuryl methacrylate System. *Polymer Bulletin*. 27, 487-494.
7. Full, A. P., Puig, J. E., Gron, L. U., Kaler, E. W., Minter, J. R., Mourey, T. H. y Texter, J. (1992). Polymerization of Tetrahydrofurfuryl Methacrylate in Three-Component Anionic Microemulsions. *Macromolecules*. 25, 5157-5164.
8. Rodríguez-Guadarrama, L. A., Mendizábal, E., Puig, J. E. y Kaler, E. W. (1993). Polymerization of Methyl Methacrylate in Three-Component Cationic Microemulsion. *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 775-786.
9. Delgado, S., (1994). M. en C. Tesis. Universidad de Guadalajara, México.
10. Escalante, J. I., Rodríguez Guadarrama, L. A., Mendizábal, E., Puig, J. E., López, R. G. y Katime, I. (1996). Synthesis of Poly(butyl- methacrylate) in Three-Component Cationic Microemulsions. *Journal of applied polymer science*. 62, 1313-1323.
11. Full, A. P., Kaler, E. W., Arellano, J. y Puig, J. E. (1996). Microemulsion Polymerization of Styrene: The Effect of Salt and Structure. *Macromolecules*. 29, 2764-2775.
12. Herrera, J. R., Peralta, R. D., López R. G., Cesteros, L. C., Mendizábal, E. y Puig, J. E. (2003). Cosurfactant Effects on the Polymerization of Vinyl Acetate in Anionic Microemulsion Media. *Polymer*. 44, 1795-1802.
13. Rentería, M., Muñoz, M., Ochoa, J. R., Cesteros, L. C. y Katime, I. (2005). Acrylamide Inverse Microemulsion Polymerization in Paraffinic Solvent: Rolling-M-245. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 43, 2495-2503.
14. Roy, S. y Devi, S. (1996). Mechanism of Microemulsion Polymerization of Methyl Methacrylate: Experimental Evidence. *Journal of Applied Polymer Science*. 64, 1509-1516.
15. Sosa, N., Peralta, R. D., López, R. G., Ramos, L. F., Katime, I., Cesteros, C., Mendizábal, E. y Puig, J. E. (2001). A Comparison of the Characteristics of Poly(vinyl-acetate) Latex with High Solid Content Made by Emulsion and Semi-continuos Microemulsion Polymerization. *Polymer*. 42, 6923-6928.
16. Wu, H. y Kaler, E. W. (1996). Patente US5539047. USA
17. Golwasser, J. M., Rudin, A. y Elsdon, W. L. (1982). Characterization of Copolymers and Polymers Mixtures by Gel Permeation Chromatography. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 5, 2253-2258
18. Cesteros, L. C., (2003). La difusión de luz y su aplicación al estudio de macromoléculas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. España.
19. Mendoza, J., de la Cal, J. C., Asua, J. M. (2000). Kinetics of the Styrene Emulsion Polymerization using n-Dodecyl Mercaptan as Chain-Transfer Agent. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 38, 4490-4505.
20. Odian G. (2004). *Principles of Polymerization*, (4th ed.), Wiley: New York, USA