

22) INTRODUCCIÓN A LAS DISPERSIONES COLOIDALES DE POLÍMEROS SINTÉTICOS

Definición de Sistemas Coloidales

Según Hiemenz: “Cualquier partícula cuyas *dimensiones* estén entre 10^{-9} m (10 Å o 1 nm) y 10^{-6} m (1 μ o 1000 nm) se considera un **coloide**”. (Aunque esos límites son arbitrarios, definen una región).

Otras formas de definir a los **coloides** puede ser en función de la *masa* de las partículas, su *número*, etc. D.J. Shaw dice que la mayoría de los sistemas coloidales son “microheterogéneos”. La química de los coloides es entonces la ciencia de:

- las grandes moléculas (macromoléculas); y
- los sistemas multifase finamente divididos (partículas pequeñas).

Una característica importante de los sistemas coloidales es la *superficie* que ofrecen. El **área específica** de las “partículas” se define como:

$$A_{sp} = \frac{A_{tot}}{m_{tot}} = \frac{4\pi r^2 N}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho N} = \frac{3}{r\rho} \quad [\text{m}^2/\text{g}] \quad (1.a)$$

↓ partículas esféricas

Otras características de los sistemas coloidales son: **forma y tamaño de las partículas** (que definen su morfología), **propiedades superficiales** (incluyendo a las eléctricas), e **interacciones partícula-partícula y partícula-solvente**.

Los efectos de adsorción y de doble capa eléctrica, que determinan una buena parte de las propiedades físicas de los sistemas coloidales, tienen lugar en la interfase entre la fase dispersa y el medio de dispersión.

Algunas áreas donde las partículas / gotas / burbujas se encuentran en *estado coloidal* son:

1. *Química Industrial*: catálisis, jabones y detergentes, **pinturas, adhesivos, tinta**, papel, agentes de espejamiento, pigmentos.
2. *Química Analítica*: intercambio iónico, cromatografía.
3. *Medioambiente*: aerosoles, niebla, humo, espumas, suelos, polvo.
4. *Biología*: proteínas, sangre, ácidos nucleicos, virus.
5. *Materiales*: aleaciones, cerámicos, cemento, fibras, plásticos.
6. *Consumo Doméstico*: leche, cerveza, mayonesa, cosméticos.

Clasificación

Coloides **Liofílicos** (Hidrofílicos) y **Liofóbicos** (Hidrofóbicos)

LIOFÍLICO (liquid-loving) —————> Gran afinidad con el solvente (1 fase)

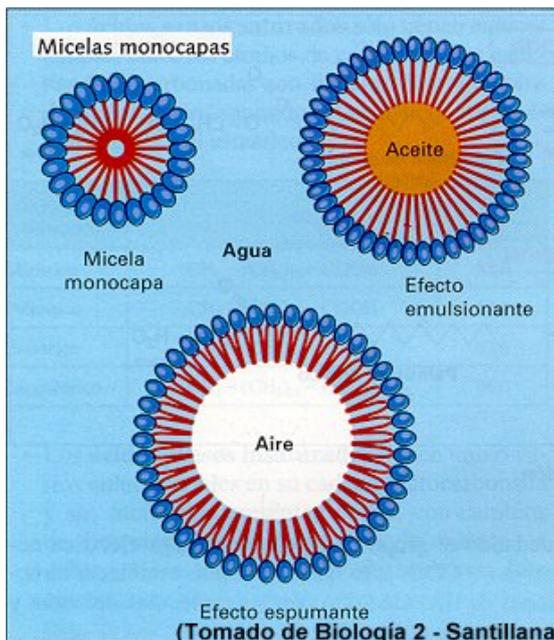
LIOFÓBICO (liquid-hating) —————> Poca afinidad con el solvente (2 fases)

Cuando el solvente o el medio de dispersión es agua, entonces:

HIDROFÍLICOS

HIDROFÓBICOS

A veces la distinción entre liofílicos y liofóbicos no es tan clara (Ej: *micelas* o agregados de pequeñas moléculas que se forman espontáneamente). La formación de micelas ocurre a la concentración micelar crítica (CMC). Se observa como una separación de fases, pero las moléculas que forman las micelas mantienen su identidad (no hay enlaces covalentes como en el caso de las partículas de polímero).



Micelas y estabilización superficial a partir de emulsificantes (surfactantes).

Se suelen utilizar los siguientes términos en el área de coloides:

CONTINUO —————> medio

DISPERSO —————> “partículas”

Se trata de *solvente* y *soluta* en sistemas liofílicos y de *dos fases diferentes* en sistemas liofóbicos. Debe notarse que aún cuando se trate de un sistema liofílico, en él puede haber regiones hidrofóbicas (Ej. proteínas, que tienen grupos hidrocarbonados, y grupos amino, carboxílicos, etc.)

Si bien los sistemas coloidales pueden denominarse como **DISPERSIONES** (para enfatizar la *naturaleza coloidal de las partículas dispersas*), los coloides liofílicos son **SOLUCIONES** y se los suele llamar así (a pesar que el término ignora la naturaleza coloidal de las moléculas de soluto).

Los coloides liofóbicos se conocen con distintas denominaciones, dependiendo de la naturaleza de las fases involucradas.

Fase Continua	Fase Dispersa	Denominación
Gas	Líquido	Niebla, aerosol
Gas	Sólido	Humo, aerosol
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Suspensión, solución coloidal, gel
Sólido	Gas	Espuma Sólida
Sólido	Líquido	Gel
Sólido	Sólido	Aleación

Principales Características de los Sistemas Coloidales

LIOFÍLICOS (hidrofílicos)	LIOFÓBICOS (hidrofóbicos)
Estables a concentraciones elevadas.	Sólo estables a bajas concentraciones.
Poco afectado por pequeñas cantidades de electrolitos.	Muy sensibles a electrolitos.
Estables a diálisis prolongadas.	Inestables a diálisis.
Se redispersan tras desecación.	Coagulación irreversible tras desecación.
Coagulación en gel.	Coagulación en gránulos.
Dispersión de luz reducida.	Dispersión de luz importante.
Forman soluciones espontáneamente.	No se forman espontáneamente.
Viscosidad mucho mayor que la del medio de dispersión (más acusada).	Viscosidad mayor que la del medio de dispersión.

Además difieren en su estabilidad termodinámica. Los liofílicos son más estables y los **liofóbicos más inestables**.

Se van a considerar los sistemas **LIOFÓBICOS** (de al menos 2 fases) con fase dispersa **SÓLIDA** (y polimérica) y fase continua **LÍQUIDA** (normalmente acuosa). Ejemplos: Polímeros en **dispersión, emulsión, miniemulsión, microemulsión, microsuspensión**.

Sistemas Estables e Inestables

Coalescencia: es el proceso por el cual dos (o más) partículas pequeñas se unen para dar una partícula de mayor tamaño. La coalescencia produce una reducción del área total de partículas.

Floculación: es el proceso por el cual las partículas pequeñas se juntan, como en un “racimo de uvas”, en un flóculo, pero no se unen en una sola partícula, sino que mantienen su identidad. En la floculación no hay reducción sensible de la superficie, a pesar de que ciertos sitios pueden quedar bloqueados en los puntos en los que se tocan las partículas.

En la COALESCENCIA, desaparecen las evidencias de las partículas pequeñas.

En la FLOCULACIÓN, las partículas pequeñas mantienen su identidad pero pierden su independencia cinética (el flóculo se mueve como una unidad). Las partículas que dan lugar a los *flóculos* se denominan “partículas primarias”.

Un sistema puede ser relativamente estable (en el sentido cinético) con respecto a la coalescencia, y ser inestable con respecto a la floculación.

También se suele hablar de la estabilidad para describir el comportamiento de los sistemas coloidales ante fuerzas de sedimentación. Puede suceder que un sistema sea inestable con respecto a la sedimentación, pero en cambio sea relativamente estable (cinéticamente) con respecto a la floculación o a la coalescencia.

Los términos AGREGACIÓN, COAGULACIÓN y FLOCULACIÓN se suelen utilizar para describir pérdida de estabilidad. Mientras que en general la **floculación se considera un proceso reversible, la coagulación es irreversible**.

Forma de las Partículas

De acuerdo a su forma, las partículas coloidales pueden clasificarse en: CORPUSCULARES, LAMINARES y LINEALES. La forma exacta puede ser compleja, pero las partículas se pueden tratar teóricamente en términos de modelos que involucren formas simples:

ESFERAS (Ej. emulsiones, látex, aerosoles líquidos, algunas proteínas).

ELIPSOIDES DE REVOLUCIÓN: ciertas partículas corpusculares que se desvían de la forma esférica (Ej. algunas proteínas, ciertos látex de tipo “core-shell”).

PLATO O DISCO (Ej. suspensiones de óxido férrico y de arcillas).

VARA o HEBRAS (Ej. polímeros lineales, fibras, proteínas lineales como el colágeno de la piel y la queratina de uñas y pelo).

Esas formas simples de las partículas primarias, pueden variar totalmente cuando se produce la agregación de las mismas.

Cuando se encuentran en solución, la forma de las moléculas se altera continuamente y por ejemplo el modelo de una vara rígida es inadecuado. Por tal razón las moléculas de polímero suelen considerarse como “random coils”

Las partículas coloidales se suelen solvatar con una “capa” molecular y la misma debe tratarse como “parte” de dicha partícula (cuando se encuentra dispersa en el solvente).

Emulsiones

Una *emulsión* es una mezcla heterogénea de (al menos) un líquido inmiscible en otro, en forma de gotas de diámetro mayor de 0.1μ . Las emulsiones son normalmente poco estables. Su estabilidad aumenta con el agregado de surfactantes, polímeros solubles en el medio, etc.

Debido a que en la mayoría de los casos uno de los líquidos de la emulsión es agua o una solución acuosa, las emulsiones suelen describirse como:

a) **Aceite en agua (O/W)**

b) **Agua en aceite (W/O)**

Algunas características importantes de las emulsiones son:

- ¿Cuáles son las fases continua y dispersa al formar la emulsión y cómo se las controla?
- ¿Qué factores controlan la estabilidad del sistema. Cuáles afectan el “creaming” o la sedimentación de la fase dispersa, la coalescencia o coagulación de las gotas?
- ¿Qué factores afectan la reología compleja de los sistemas emulsificados y cómo se la controla?

La preparación de una emulsión requiere de la formación de una gran cantidad de *energía interfacial* entre los dos líquidos inmiscibles. Por ejemplo, si una muestra de 10 ml de aceite es emulsificada en agua para dar una emulsión de diámetro de gota igual a 0.2μ , el área interfacial O/W aumenta en 10^6 .

El trabajo necesario para generar una unidad de área interfacial es:

$$W = \sigma \Delta A \quad (1.b)$$

donde σ es la tensión interfacial entre las dos fases líquidas y ΔA representa el cambio de área interfacial. Si se toma $\sigma = 52 \text{ mN/m}$ (típica de un fluido hidrocarbonado), entonces el trabajo requerido para producir la dispersión es $W = 2 \times 10^8$ ergios. En consecuencia el sistema es termodinámicamente inestable y rápidamente evoluciona para reducir esa energía (reduciendo el área interfacial). Si se agrega alguna sustancia (emulsificante) de manera que se reduzca $\sigma = 1 \text{ mN/m}$, entonces $W = 3 \times 10^6$ ergios, pero el sistema será aún inestable. Sólo llevando σ y W a cero el sistema sería realmente estable. Como se puede ver **“la termodinámica es el enemigo del fabricante de emulsiones”** (Myers, 1991).

Respecto de la estabilidad de las emulsiones, hay cuatro términos que se suelen utilizar:

- a) **coalescencia**
- b) “**breaking**”
- c) **floculación**
- d) “**creaming**” / **sedimentación**

La **coalescencia** se refiere a la unión de 2 (o más) gotas para formar una única gota de mayor volumen, pero de menor área interfacial. Este proceso es energéticamente favorable, implica cambios importantes en la fase dispersa a nivel microscópico (tamaños de gota y su distribución), pero parece no involucrar cambios macroscópicamente observables.

El “**breaking**” de una emulsión implica la separación de las dos fases involucradas. Este proceso, que es consecuencia de la coalescencia total de las gotas (las que pierden su identidad), da lugar a la pérdida total de la estabilidad de la emulsión.

La **floculación** involucra la adherencia de gotas de la emulsión, dando lugar a flóculos, en los que se mantiene la identidad de las gotas primarias. La floculación puede ser un proceso reversible.

El “**creaming**” ocurre sin la pérdida de la identidad de las gotas primarias y ocurre en la mayoría de las emulsiones en las que hay diferencia de densidades entre las fases. Si la fase dispersa es la más densa, el proceso de separación es la **sedimentación**.

Coloides Poliméricos

“Hay algo de magia en el campo de los coloides poliméricos que atrae a los químicos, físicos, ingenieros y formuladores. Es fácil producir un látex sintético, pero puede resultar increíblemente difícil entender: a) lo que pasa durante el proceso de producción; y b) lo que explica el comportamiento posterior del látex”

Robert M. Fitch

La siguiente nomenclatura es de uso habitual en esta área:

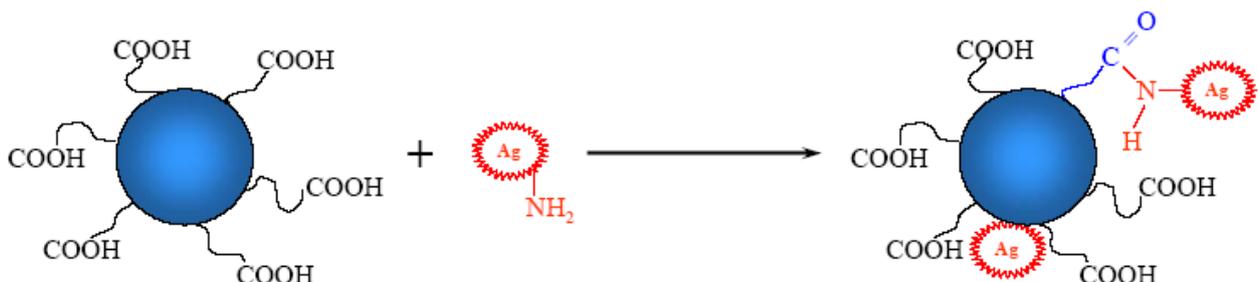
- **Coloides poliméricos:** El campo de los coloides poliméricos involucra a aquellos sistemas situados en la intersección de la ciencia de los polímeros con la de los coloides. Un coloide es una dispersión de pequeñas partículas en un medio fluido. En el caso de coloides poliméricos, las partículas están compuestas de polímeros, casi siempre sintéticos y casi siempre producidos por vía radicalaria.
- **Látex:** Se refiere a un líquido de apariencia lechosa similar al obtenido de ciertas plantas (caucho del *Hevea brasiliensis*). En el caso del látex del árbol del caucho, se trata de un coloide donde las partículas son de caucho natural y están suspendidas en un medio acuoso que contiene proteínas y otras sustancias que actúan como estabilizadores. Los coloides poliméricos se suelen denominar látex sintéticos o simplemente látex.

- **Polimerización en Emulsión:** Este es un término un poco confuso. Proviene del hecho histórico que cuando un monómero insoluble es *emulsificado* en agua con un surfactante adecuado, y luego se adiciona un iniciador soluble en fase acuosa, como resultado de la polimerización se obtiene un coloide polimérico. Sin embargo, el monómero no necesita ser insoluble, y tampoco es necesario formar una emulsión para producir un coloide polimérico por radicales libres. Además, en el caso en que se forma una emulsión, la polimerización no ocurre en las gotas.
- **Polimerizaciones en Medio Disperso:** Incluye además de las polimerizaciones en emulsión, a los procesos en *miniemulsión*, *microemulsión* y *dispersión*.

Los coloides poliméricos generalmente tienen un aspecto lechoso, pero pueden tener una apariencia traslúcida y azulada cuando las partículas son suficientemente pequeñas.

- **Viscosidad de los látex:** es baja y similar a la del agua, aunque puede ser muy alta bajo ciertas condiciones (altos contenidos de sólidos).
- **Forma de las partículas:** son generalmente esféricas, aunque se ha observado casi cualquier morfología concebible (partículas uniformes, partículas tipo conos de helados, partículas framboidales, partículas dobles).
- **Tamaño de partícula:** el diámetro de partícula varía entre 10 nm y 1000 nm.
- **Tensión superficial:** varía entre 20 mN/m y 73 mN/m (agua pura).
- **Área interfacial:** es muy grande (como en cualquier coloide); un litro de látex con partículas esféricas de 10 nm puede tener un área interfacial partícula/líquido de alrededor de 3×10^9 cm².
- **Energía interfacial:** por ser grande el área interfacial, la energía libre asociada también es grande; la correspondiente al caso anterior es de 3×10^{10} ergios (3×10^3 J).

La química de los coloides poliméricos involucra, no sólo a los procesos de formación de las partículas, sino también a las reacciones en la interfaz partícula-fluido del látex final (en las que normalmente participan los grupos funcionales superficiales). En la siguiente figura se muestra una reacción entre grupos carboxilo superficiales y una proteína que permite obtener complejos látex-proteína, que son empleados en ensayos de inmunoaglutinación para la detección de enfermedades.



Respecto de la física, es posible producir coloides poliméricos con distribuciones de

tamaños de partículas (DTP ó PSD) angostas (sistemas “monodispersos”). Por esa razón se los suele utilizar como “modelos” para estudios reológicos, de dispersión de luz; se los utiliza como estándares de microscopía electrónica y de otras técnicas de caracterización de partículas.

Polimerizaciones en Medio Disperso **(Emulsión, Miniemulsión, Microemulsión, Dispersión)**

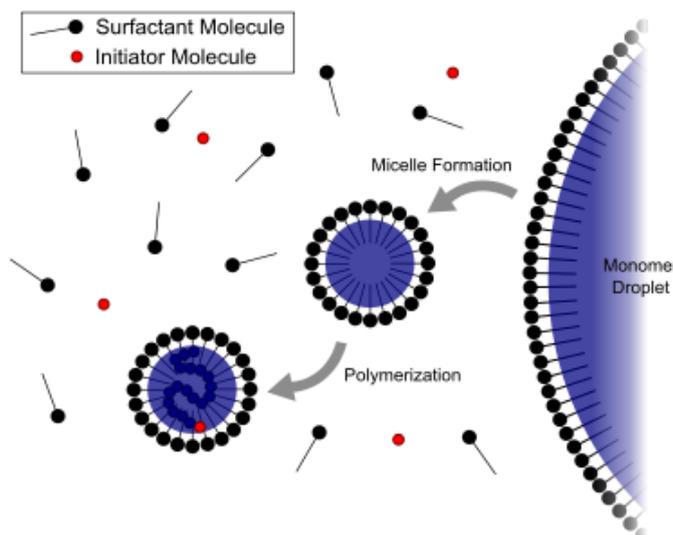
Polimerización en Emulsión

Ella involucra a un *iniciador normalmente soluble en agua*, un monómero insoluble en agua y un emulsificante o surfactante (agente de estabilización formador de micelas). El principal sitio de la polimerización son las partículas de polímero (**partículas de látex**) formadas espontáneamente “in situ” (al principio del proceso). Por tanto el término “polimerización en emulsión” es confuso, porque si bien se parte de gotas de monómero dispersas en agua, la polimerización no ocurre en ellas, sino en partículas notablemente más pequeñas.

Las polimerizaciones en emulsión inversa se utilizan para la preparación de dispersiones (basadas en solventes orgánicos) de polímeros producidos a partir de monómeros solubles en agua. El proceso es similar a la polimerización en emulsión convencional, pero la fase dispersa es una solución del monómero y la fase continua es un solvente orgánico (ej. polimerización de acrilamida).

La polimerización en emulsión ocurre en un medio heterogéneo y de naturaleza coloidal compuesto normalmente por un medio de dispersión, monómero, emulsificante, iniciador y buffer, pudiendo estar también presentes agentes de transferencia de cadena.

El agua, como medio de dispersión, presenta la ventaja de ser económica, no tóxica y poseer una capacidad calorífica elevada. El monómero es una sustancia orgánica con una solubilidad en agua normalmente baja (que depende de su naturaleza química).



Polimerización en Emulsión.

Esquema con la coexistencia de cuatro fases: medio de dispersión, gotas de monómero, micelas y partículas de polímero.

- *Partículas de Polímero*: fase dispersa o “discreta”.
- *Fase Acuosa*: fase continua o “serum”.
- *Sitio principal de la polimeriz*: partículas de polímero “hinchadas” con monómero.

En presencia de emulsificantes o estabilizantes se evita la coagulación de las partículas, porque cada partícula está “rodeada por una capa de moléculas de emulsificante” con carga eléctrica, que produce repulsión electrostática entre las

partículas. Otras formas posibles de estabilización son la estérica y la formación de una “hairy layer” (ligada a polímeros / monómeros solubles en agua). Existen emulsificantes iónicos, no iónicos, surfactantes reactivos y estabilizantes poliméricos.

En la siguiente figura se muestran los tres intervalos de una polimerización en emulsión convencional, desde el inicio de una reacción “batch”, hasta conversión 100%.

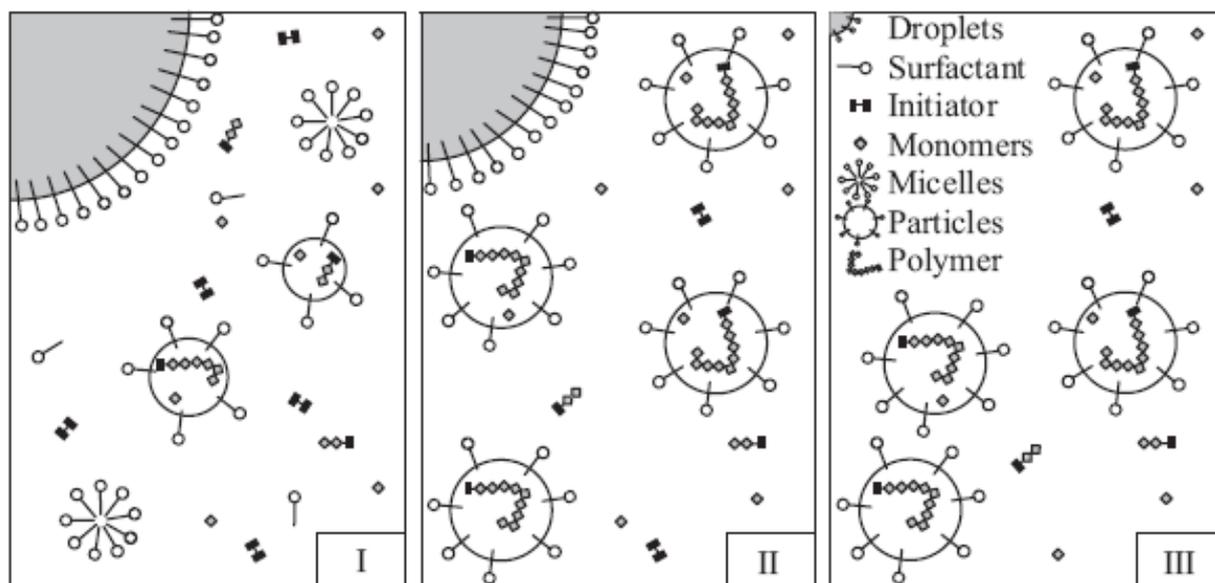


Figure I.1. Schematic illustration of the emulsion polymerization process in the different intervals of the reaction.

Polimerización en Miniemulsión

En las polimerizaciones en miniemulsión, el tamaño de las gotas de monómero se reduce sustancialmente (50 – 1000 nm) con la utilización de un emulsificante adecuado, de un equipo de miniemulsificación eficiente (sonicador, homogeneizador de alta presión, sistema rotor-stator) y estabilizando las gotas de monómero resultantes contra la degradación difusional (maduración de Ostwald) mediante el uso de un coestabilizador hidrofóbico (cosurfactante) de bajo peso molecular (p. ej., hexadecano). Así, el surfactante disponible se adsorbe sobre la superficie (incrementada) de las minigotas y no se forman micelas.

Para obtener una miniemulsión directa se prepara una fase acuosa que contiene agua emulsificante y buffer, y una fase orgánica constituida por el (los) monómero(s), el coestabilizante y en algunos casos un polímero preformado u otro material insoluble en agua que se desee incorporar. El proceso comienza con la mezcla de ambas fases por agitación mecánica formando una pre-emulsión, que luego es homogenizada (por miniemulsificación) para obtener la miniemulsión. La siguiente Figura resume esquemáticamente los pasos antedichos. Independientemente de la técnica que se emplee para la miniemulsificación, esta etapa involucra procesos de: a) deformación y ruptura de las gotas; b) estabilización con el emulsificante de la nueva área interfacial formada; y c) coalescencia de las gotas no estabilizadas.

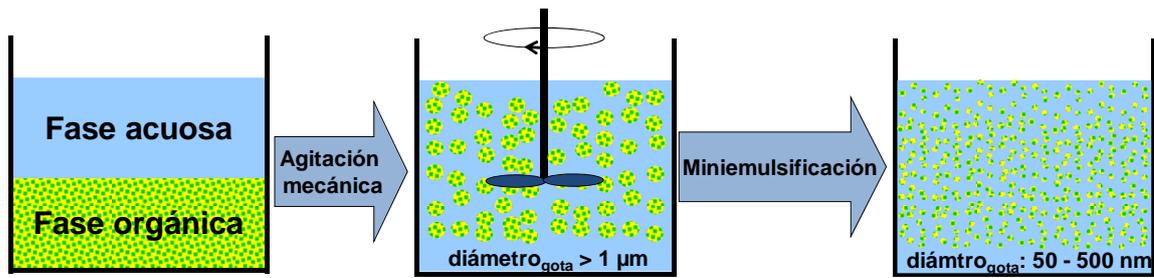


Fig: preparación de la miniemulsión.

Se ha investigado el proceso de miniemulsificación por ultrasonido (US), siguiéndolo mediante mediciones de tensión superficial y turbidimetría (ver Figura siguiente). Al comienzo del proceso de miniemulsificación el tamaño de gotas se reduce rápidamente como muestra el aumento de la turbidez de la miniemulsión. Durante el proceso, el emulsificante presente en la fase acuosa se debe distribuir en una mayor área interfacial asociada a la formación de gotas más pequeñas. A medida que el emulsificante es adsorbido se incrementa la tensión superficial debido a la reducción de la concentración de emulsificante libre en la fase acuosa. La polidispersidad de la distribución de tamaño de gotas va disminuyendo con el tiempo de aplicación del US por procesos de ruptura y coalescencia de las gotas hasta alcanzarse un estado estacionario en el cual las mediciones de turbidimetría y tensión superficial se vuelven constantes.

Como la energía de US se aplica en una región limitada alrededor de la sonda del sonicador, es necesario mantener agitada la dispersión a homogenizar para que todas las gotas de monómero pasen a través de esta región. Generalmente, la operación de sonicación se lleva a cabo en un recipiente refrigerado para eliminar el calor generado.

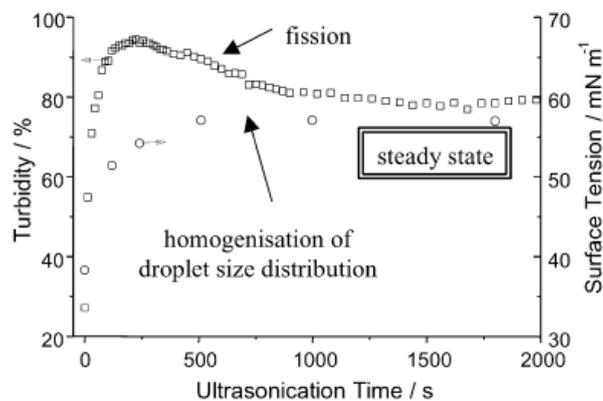
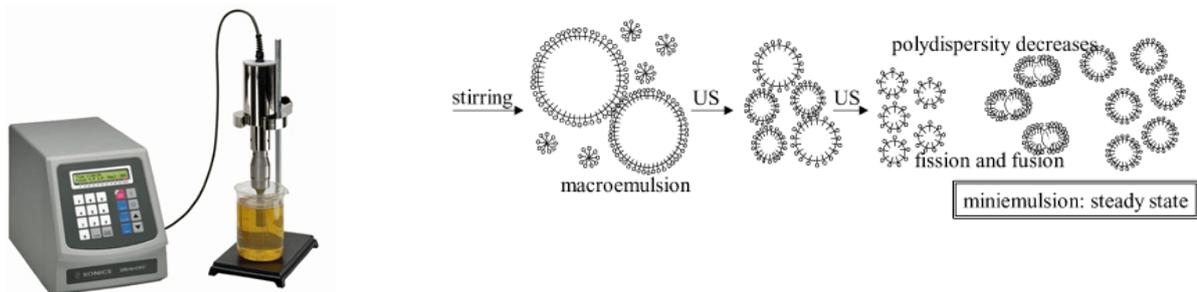


Fig: formación de miniemulsiones por US y seguimiento del proceso.

El sistema resultante es termodinámicamente inestable (o “cinéticamente estable” por un corto período de tiempo: algunas horas o días). Cuando se adiciona iniciador al sistema (soluble en agua ó en fase orgánica), los radicales entran a las gotitas de monómero, que se transforman en partículas de polímero. Nótese que en las polimerizaciones en miniemulsión **no coexiste una fase monómero separada** (como en el caso de las polimerizaciones en emulsión). Si todas las gotas son “nucleadas”, entonces el número final de partículas es igual (o próximo) al número inicial de gotas.

La nucleación directa de las gotas reduce (o evita) las limitaciones difusionales observadas en las polimerizaciones en emulsión convencionales, y permite la incorporación de compuestos insolubles en agua (monómeros, polímeros preformados, catalizadores, agentes de transferencia catalíticos, materiales inorgánicos) directamente en el sitio de la reacción. Estas polimerizaciones son útiles por ejemplo en la producción de **látex de alto contenido de sólidos** (y relativamente baja viscosidad), que se logra como consecuencia de la **distribución de tamaños de partículas ancha** que resulta.

En la siguiente figura se muestra la importancia de las polimerizaciones en miniemulsión para la producción de partículas híbridas, con la incorporación de polímeros preformados (en este ejemplo polibutadieno: PB).

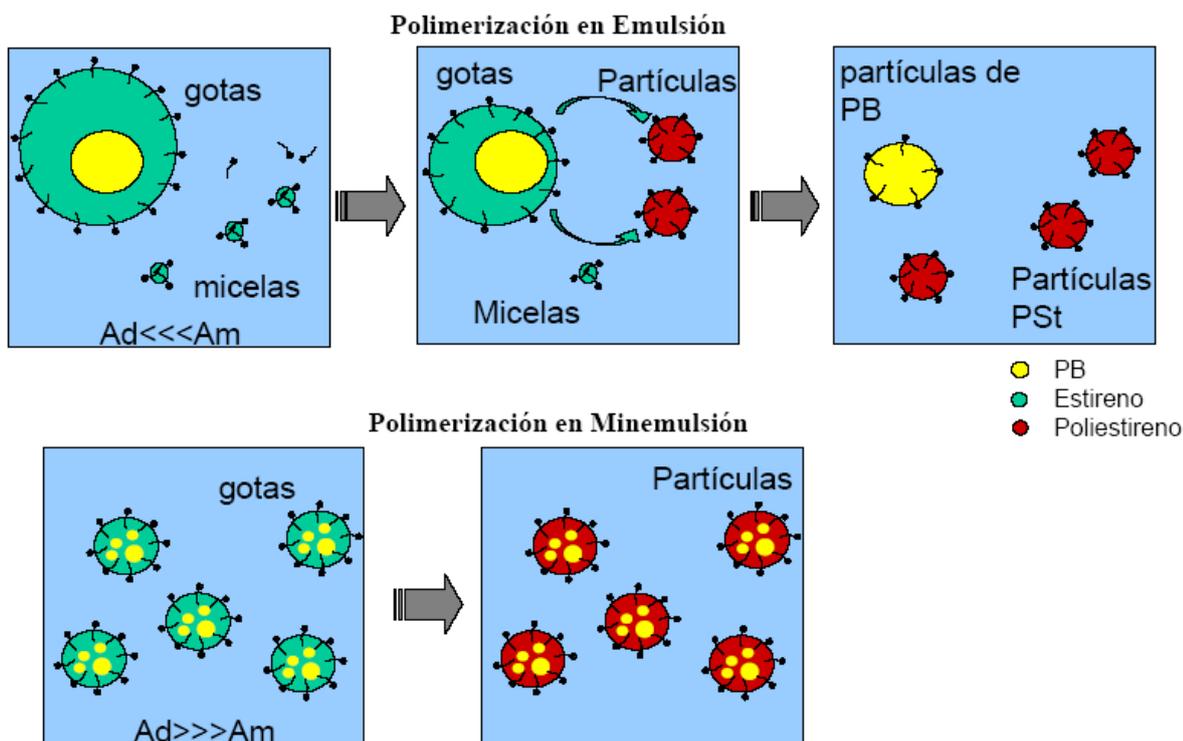


Fig: formación de partículas híbridas (con un segundo material).

Polimerización en Microemulsión / Nanoemulsión

Las *emulsiones* son **termodinámicamente inestables**. Sin embargo, una vez que han sido formadas pueden permanecer como tales durante un largo tiempo, siempre que la velocidad de coalescencia de las gotas de la fase dispersa sea suficientemente baja. En tal caso la emulsión tendrá una cierta **estabilidad cinética**. La misma situación se da en el caso de las *miniemulsiones*, en las que se consigue un menor tamaño de gota merced a la utilización de un cosurfactante insoluble en la fase continua.

En cambio, la *solubilización en micelas* y la formación de *microemulsiones* son procesos espontáneos, que dan lugar a sistemas **termodinámicamente estables**. La principal razón para que exista esta diferencia, es que las fuerzas atractivas de Van der Waals entre las gotas de la fase dispersa se incrementan con el tamaño de las gotas y sólo resultan de importancia por encima de un tamaño mínimo (El potencial de atracción aumenta linealmente con el diámetro de las gotas/partículas para distancias de separación menores que el radio de las partículas). **Las gotas de las microemulsiones están por debajo de ese tamaño mínimo y por eso resultan estables.**

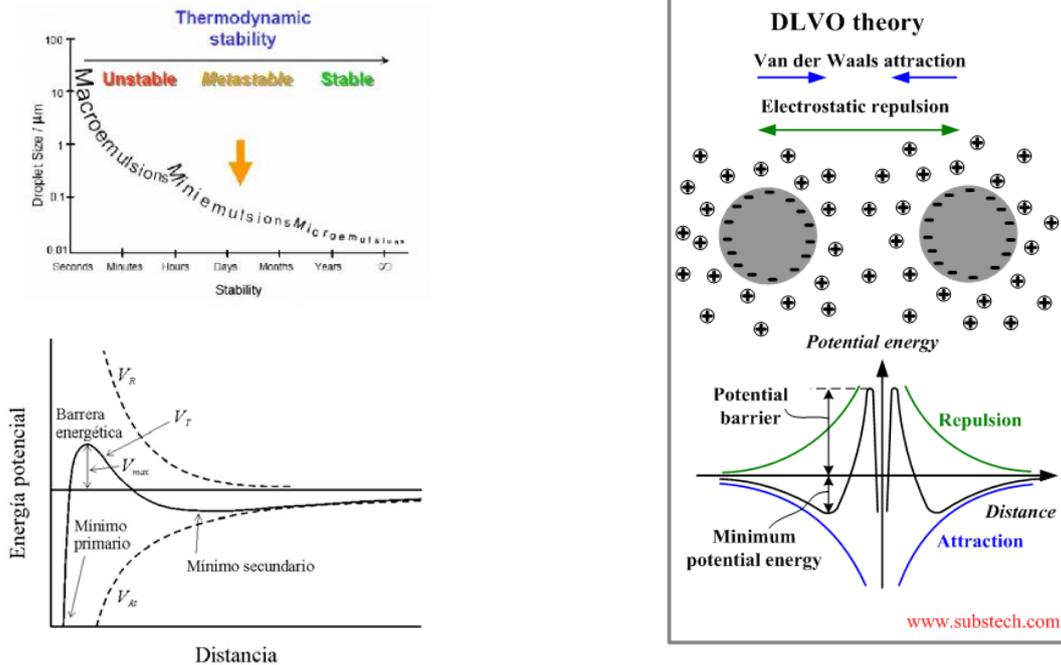


Fig: estabilidad termodinámica de emulsiones/dispersiones.

En un sistema coloidal, y como consecuencia del movimiento browniano, las partículas están continuamente colisionando. De esta manera, la estabilidad coloidal estará determinada por el signo y la magnitud de la interacción neta entre las partículas en tales encuentros.

Los dos tipos de interacciones coloidales más importantes son:

- Fuerzas atractivas de van der Waals; y
- Fuerzas repulsivas electrostáticas.

Estas interacciones forman la base de la conocida teoría DLVO, desarrollada independientemente por Derjaguin y Landau (1941) y Verwey y Overbeek (1948).

El potencial de van der Waals domina a distancias muy grandes y muy pequeñas. A distancias pequeñas V_R tiene un valor finito, mientras que V_A aumenta rápidamente tendiendo a infinito; es decir, que la atracción de van der Waals es infinitamente fuerte si las partículas se ponen en contacto. A estas distancias en el diagrama aparece un mínimo primario en el que se produce la coagulación del sistema. A distancias intermedias aparece una barrera de energía potencial cuya altura es $V_{máx}$. Dos partículas coloidales necesitarán poseer una energía suficiente para superar esta barrera y formar un agregado. Así, la altura de la barrera de energía potencial determinará la estabilidad del coloide, y dependerá del potencial eléctrico difuso de las dobles capas y de la concentración de electrolito. Un aumento en la fuerza iónica por incremento de la

concentración de sal provoca un descenso en V_R y una disminución de la barrera de potencial. De esta forma, el número de colisiones que conducen a la coagulación en el mínimo primario aumenta, disminuyendo la estabilidad del coloide. Alcanzada una concentración de electrolito conocida como concentración crítica de coagulación (c.c.c.), la barrera energética desaparece y todas las colisiones entre partículas son eficaces, lo que determina la inestabilidad del sistema.

En las microemulsiones, los tamaños de gotas son menores que las longitudes de onda del visible y por eso resultan ópticamente transparentes. Esto puede resultar ventajoso para efectuar experimentos fotoquímicos.

Las microemulsiones del tipo O/W sólo se forman en un rango pequeño de concentraciones de emulsificante, a altas relaciones emulsificante/monómero. Las microemulsiones pueden adoptar una gran variedad de organizaciones estructurales: globulares, bicontinuas, laminares. En las regiones ricas en agua o en aceite, las microemulsiones son pequeños glóbulos de tamaño uniforme (10 nm), que pueden ser:

Microemulsiones directas: gotitas de aceite dispersas en agua.

Microemulsiones inversas: gotitas de agua dispersas en aceite.

En la región de inversión de fases, donde las mezclas contienen cantidades comparables de agua y aceite, se suele hablar de una estructura bicontinua con dominios de agua y aceite conectados al azar. Una característica remarcable de las microemulsiones es que pueden pasar de una estructura W/O a una dispersión O/W sin ninguna discontinuidad aparente.

Las polimerizaciones en *microemulsión* (que se utilizaron por primera vez alrededor de 1980) involucran a reacciones llevadas a cabo en microemulsiones del tipo aceite en agua o del tipo agua en aceite. Como se dijo, las microemulsiones son dispersiones **termodinámicamente estables e isotrópicas**. Su estabilidad se debe a su muy baja tensión interfacial, que se logra a través de la adición de emulsificantes apropiados y en *alta concentración*. La nucleación se produce por la entrada de radicales en las gotitas de la microemulsión, y no existe fase monómero "separada" durante la polimerización.

A través de las polimerizaciones en microemulsión se producen partículas más pequeñas que las obtenidas por emulsión convencional (20-60 nm de diámetro), presentan distribuciones de tamaños angostas y los látex son estables. Se obtiene así un mayor número de partículas de polímero, lo que resulta en un sistema más compartimentalizado (respecto de la emulsión convencional). Bajo estas condiciones, la vida media de los radicales propagantes aumenta, obteniéndose pesos moleculares ultra altos.

Polimerización en Dispersión

Es aquella en la que el polímero precipita desde la fase continua (en la que no es soluble) formando partículas, que se *hinchán con el monómero* y la polimerización ocurre, además de en la fase continua (donde el monómero es soluble), en las partículas de polímero. La polimerización en dispersión se lleva a cabo normalmente en solventes orgánicos, que resultan solventes pobres del polímero formado.

El sistema es inicialmente **homogéneo** [monómero, solvente, iniciador y estabilizador de partículas (usualmente polímeros no cargados como la polivinilpirrolidona)

o precursor del estabilizador, que lo produce vía reacciones de injerto]. El sistema se torna heterogéneo porque el polímero (insoluble en el solvente) precipita con la polimerización (una vez que las cadenas crecen hasta una longitud crítica), formando núcleos inestables (nucleación). Dichas partículas se estabilizan por adsorción del estabilizador. La nucleación finaliza cuando el número de partículas estables crece hasta un valor tal en el que las nuevas partículas formadas (inestables) son capturadas por las partículas estables ya existentes. Luego, la polimerización prosigue en las partículas, que absorben monómero desde la fase continua.

La polimerización en dispersión permite obtener *partículas esféricas* con diámetros intermedios (0.5-15 μm) entre los resultantes de los procesos en emulsión y en suspensión.

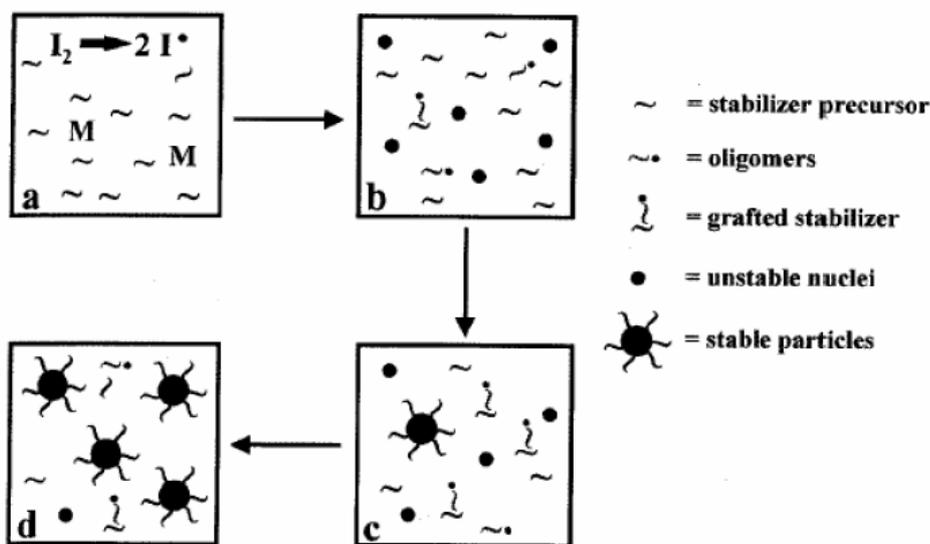


Fig. Polimerización en Dispersión. Esquema de formación y estabilización de partículas

Una de las ventajas de este proceso es que el medio de dispersión puede ser tanto **acuoso** como **hidrocarbonado**, pudiéndose producir partículas en un rango de tamaños muy amplio. Los primeros estudios se efectuaron en solventes hidrocarbonados (ICI) y después se incorporaron hidrocarburos clorados y mezclas acuosas. A manera de ejemplo, Lok y Ober (Can. J. Chem., 63, 209, 1965) estudiaron la polimerización en dispersión de estireno en mezclas de alcoholes, usando hidroxipropilcelulosa como estabilizante estérico. Cuando utilizaron alcoholes puros como medios de dispersión obtuvieron partículas de 1-2 μ (con mezclas de alcohol/agua los resultados fueron semejantes). Luego reemplazaron al agua de las mezclas etanol/agua por 2-metoxietanol y obtuvieron partículas monodispersas de hasta 15 μ . A mayor concentración de 2-metoxietanol en la mezcla, se obtuvo mayor tamaño de partícula. Concluyeron que la polaridad del medio de dispersión controla el tamaño de partícula. Almog, Reich y Levy (Brit. Polym. J., 14, 131, 1982) también estudiaron la polimerización en dispersión de estireno, en metanol, etanol, isopropanol y *t*-butanol y correlacionaron el tamaño final de las partículas con las diferencias entre los parámetros de solubilidad de las mezclas monómero-solvente y del polímero.

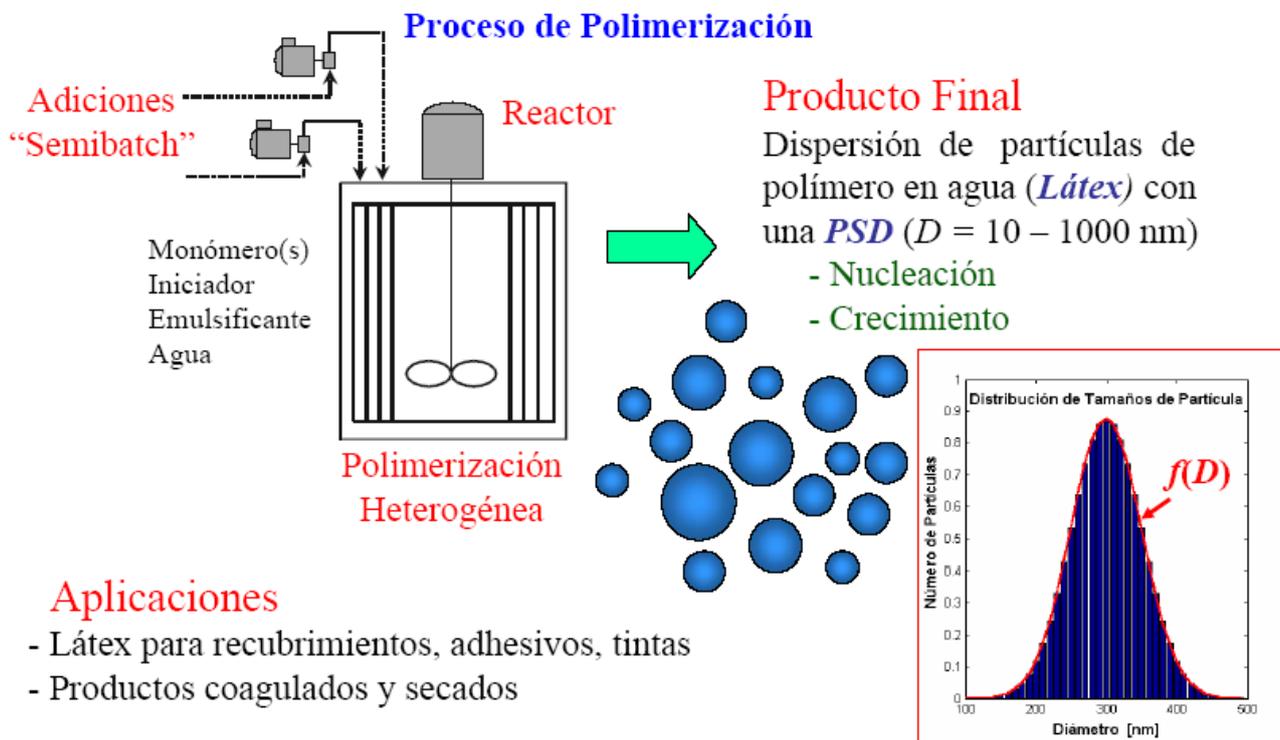
En general, las variables que se suelen utilizar para controlar la reacción y en consecuencia el tamaño medio de las partículas y la DTP (o PSD) son: a) la composición de la mezcla de solventes, b) la temperatura, c) la concentración de iniciador, d) la concentración de estabilizante, y e) la velocidad de agitación.

Como en los sistemas en emulsión, la reacción puede llevarse a cabo en forma:

- NO SEMBRADA (“one-shot”). Todo el monómero se agrega al comienzo de la reacción (discontinua).

- SEMBRADA (“seed and feed”). Se prepara una siembra inicial que contiene bajos sólidos, y a la misma se le adiciona monómero durante un período dado (semicontinua).

Sistema de Reacción y Tamaños de Partícula



En la siguiente figura se muestra el rango de tamaños de partícula típicos obtenidos en los principales procesos de polimerización heterogéneos. Se observa claramente que las polimerizaciones en suspensión y en emulsión no permiten cubrir todo el rango de producción de partículas (entre 30 nm y 1 mm).

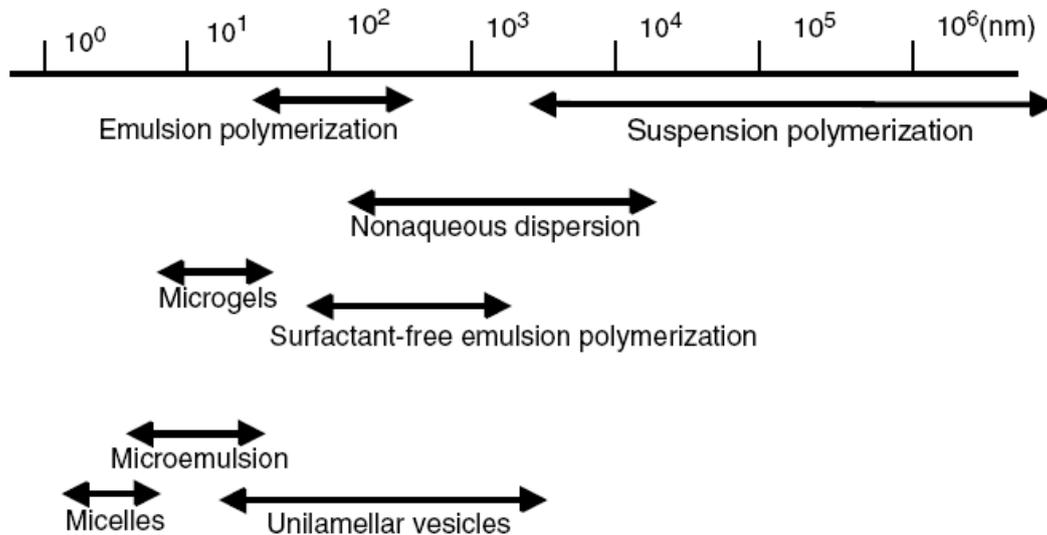


Fig. Tamaños de partícula típicos obtenidos bajo procesos de polimerización heterogéneos. Los distintos procesos de emulsión, sumados a la dispersión y a la suspensión cubren el rango de tamaños completo.

Características de los sistemas dispersos que influyen sobre las propiedades finales del producto

La siguiente figura muestra las características microestructurales de los polímeros en medio disperso que influyen sobre las propiedades de los materiales poliméricos (en masa, film, látex). Obsérvese que además de la microestructura del polímero (peso molecular, grado de ramificación, composición química, distribución de secuencias), aparecen características propias de los sistemas dispersos (tamaños y morfología de partícula, carga superficial).

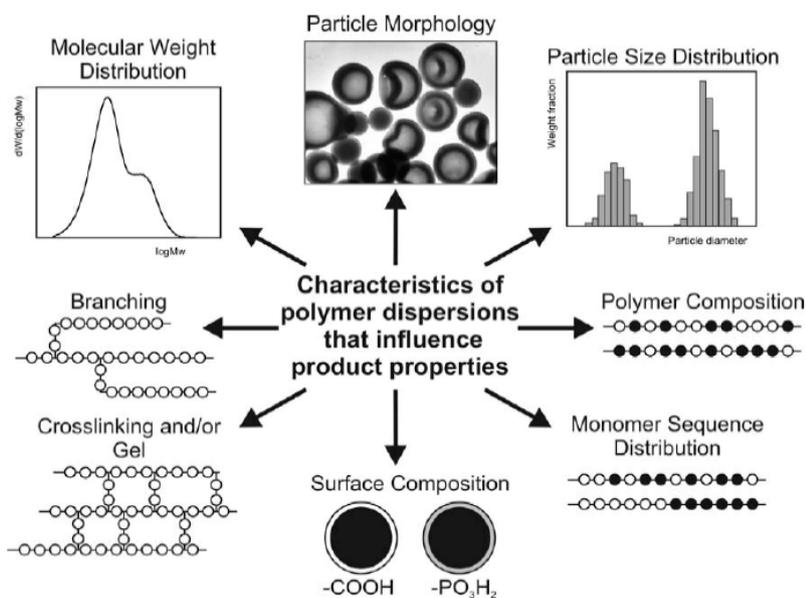
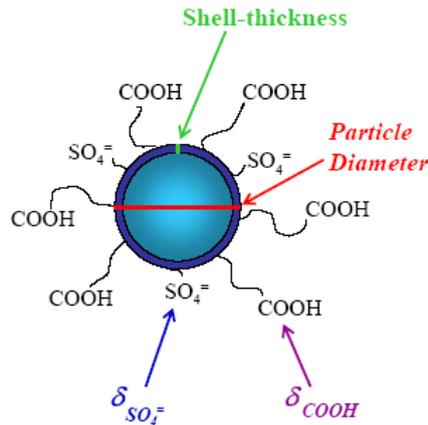


Fig. características de las dispersiones que afectan a las propiedades del producto.

Para el caso de partículas esféricas con morfología de tipo “core-shell” y funcionalidad superficial carboxilo, el siguiente esquema amplía en escala algunas de sus principales características.



Los coloides poliméricos tienen variadas aplicaciones (cauchos SBR, NBR, PVC, ABS, MBS, recubrimientos, pinturas, adhesivos, tintas, ceras, formulaciones de concreto, complejos latex-proteína y nanogeles para uso biomédico, etc.). Los látex se producen en reactores tanque agitados (discontinuos, semicontinuos, continuos y trenes de estos últimos), normalmente a presión atmosférica y a temperaturas moderadas (5 a 80°C). Dependiendo de la política de operación elegida, se pueden controlar:

- el tamaño de las partículas (o la DTP);
- los pesos moleculares medios (o la DPM);
- la morfología de las partículas;
- el grado de entrecruzamiento y la porosidad interna (micro/nano geles);
- los grupos superficiales y su densidad carga;
- el comportamiento reológico del látex; etc.

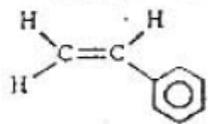
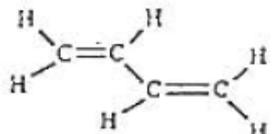
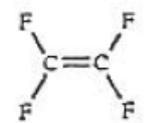
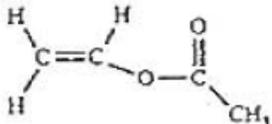
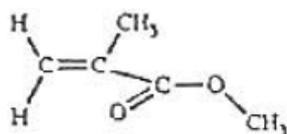
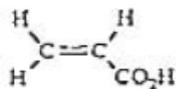
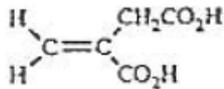
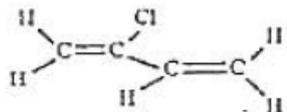
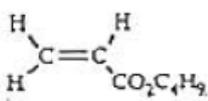
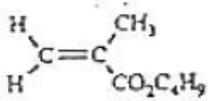
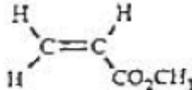
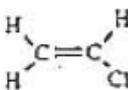
En general, las propiedades de los “polímeros en medio disperso” quedan definidas por las:

- **Características del Látex:** materia activa, pH, viscosidad (y comportamiento reológico), estabilidad (mecánica, química, al pH, a la congelación/descongelación, a la temperatura), temperatura mínima de formación de film (MFT).
- **Características del Film:** dureza, elasticidad, flexibilidad, brillo, adherencia al sustrato, resistencia a la tracción/compresión, resistencia a la abrasión, resistencia al frote húmedo, amarillamiento, envejecimiento, resistencia a solventes/agua, permeabilidad al agua/gases, T_g , estabilidad térmica.

Las propiedades antedichas, como se dijo anteriormente, dependen de las características microestructurales (morfología, DTP, DPM, grado de ramificación / injerto, composición química, distribuciones de secuencias, etc.).

En la siguiente tabla se muestran algunos de los monómeros utilizados para la producción de “polímeros en medio disperso” (con su fórmula química) y las principales aplicaciones de los productos resultantes.

Table 1.1. Some monomers which are used in common commercial emulsion polymerizations.

monomer	formula	examples of common usage
styrene		ingredient in artificial rubber (SBR — also used in paper coating)
butadiene		(1) ingredient in artificial rubber (SBR — also used in paper coating) (2) impact modifier (toughening of plastics), e.g. HIPS, ABS
tetrafluoroethylene		(1) polytetrafluoroethylene (e.g. Teflon®) (2) ingredient in fluoropolymers, e.g. Viton® rubbers
vinyl acetate		(1) polyvinyl acetate (PVA) adhesive (2) ingredient in paint
methyl methacrylate		ingredient in surface coatings
acrylic acid		minor ingredient in paint formulation
itaconic acid		minor ingredient in paint formulation
2-chloro-1,3-butadiene (chloroprene)		Neoprene rubber (which has sulfur as co-monomer)
butyl acrylate		rubbery ingredient in surface coatings
butyl methacrylate		rubbery ingredient in surface coatings
methyl acrylate		co-monomer in surface coatings, adhesives
vinyl chloride		PVC (usually produced by suspension method, sometimes by emulsion)

Se producen más de 15 millones de toneladas por año de polímeros en medio disperso (principalmente en emulsión), lo que significa aproximadamente el 10% de la producción total de polímeros.

Tamaños de Partícula: Importancia y Principales Definiciones

Importancia

La distribución de tamaños de partícula (PSD) es una característica física de gran importancia en sistemas coloidales particulados (liofóbicos) tales como aerosoles, emulsiones, suspensiones, dispersiones y polvos. El *comportamiento reológico y la estabilidad química de emulsiones y dispersiones, los procesos de coagulación*, las velocidades de reacción y difusión, y ciertas propiedades magnéticas y ópticas son influenciadas por la PSD (Collins, 1997). En aplicaciones industriales, la PSD puede afectar el sabor y textura de ciertos alimentos, las propiedades de las pinturas, la calidad de tintas y toners, los procesos de fabricación de cerámicas, y la velocidad de consumo de combustibles y explosivos (Collins, 1997). En aplicaciones biológicas y farmacéuticas, la PSD tiene una influencia significativa en la manufactura de emulsiones parenterales y en la formulación de cosméticos, así como en su estabilidad (Bondoc y Fitzpatrick, 1998). Adicionalmente, las nanopartículas presentan propiedades que dependen directamente de sus tamaños. Por ejemplo, la velocidad de disolución de ciertos materiales son parcialmente gobernadas por el tamaño de las partículas (Hoo y col., 2008).

En los coloides poliméricos, la PSD es una de las propiedades de mayor importancia dado que afecta su formulación, su procesabilidad, y las propiedades de uso final del material (propiedades reológicas, mecánicas y físicas), cuando se los utiliza en adhesivos, recubrimientos, pinturas o tintas. Por ejemplo, la PSD resulta clave para la producción de látex de alto contenido en sólidos; donde una *PSD bimodal permite una reducción de la viscosidad del látex con respecto a una PSD unimodal de igual tamaño medio de partícula* (Do Amaral y col., 2004). Para una dada concentración de sólidos, una PSD uniforme con partículas de tamaño pequeño produce un látex de alta viscosidad y con comportamiento no newtoniano (Collins, 1997).

En procesos de polimerización en emulsión y en dispersión, la PSD también afecta la formación de partículas (etapa de nucleación), su crecimiento (influenciado por la absorción y desorción de radicales libres en las partículas de polímero, y la terminación de radicales), y la interacción entre partículas (Barandiaran y col., 2007). Por estas razones, el conocimiento preciso de la PSD es necesario no sólo para caracterizar el producto final, sino también para entender e interpretar *los mecanismos fisicoquímicos que tienen lugar en estos procesos heterogéneos*, así como también para diseñar y desarrollar políticas de control en-línea en este tipo de polimerizaciones.

En el caso de los recubrimientos, la PSD de la fase dispersa es crítica, y si contiene partículas con diámetros cercanos al espesor del recubrimiento, pueden obtenerse films irregulares y no uniformes. También, el brillo del film resulta influenciado por la PSD, y en general se incrementa cuando las partículas son pequeñas y la PSD es angosta (Collins, 1997).

En resumen, la importancia de la PSD en polímeros dispersos radica en que:

- es una característica directamente relacionada con sus propiedades de uso final:
 - comportamiento reológico del látex (viscosidad),
 - estabilidad a la coagulación,

- proceso de formación del “film” y MFT,
 - características del “film” (permeabilidad a gases y humedad, transparencia / opacidad).
- contiene información básica de la reacción y tiene influencia sobre:
- los procesos cinéticos que determinan la velocidad de polimerización,
 - las reacciones que determinan la microestructura molecular.

En las polimerizaciones en emulsión convencionales se trabaja con contenidos de sólidos finales < 55%. Con polimerizaciones en miniemulsión es posible trabajar a mayores contenidos de sólidos (65%) con viscosidades relativamente bajas (o no tan altas). Esto está relacionado a la PSD más ancha obtenida en miniemulsión.

Un látex altamente polidisperso flocula más fácilmente que otro monodisperso (siendo iguales el resto de las características del látex). Esto se muestra esquemáticamente en la siguiente figura.

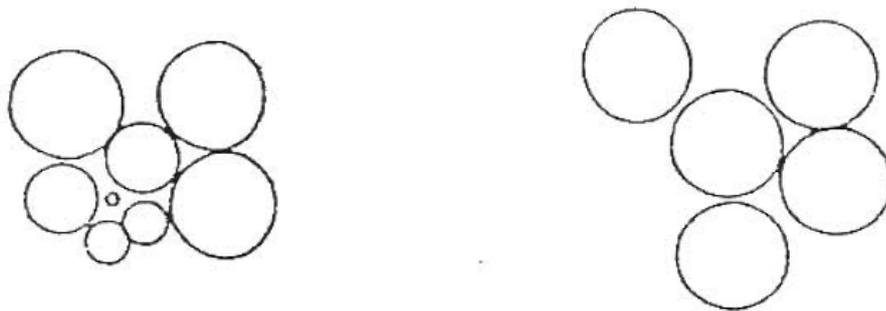


Fig. 3.1. One of the reasons why a polydisperse latex can flocculate more easily than a monodisperse latex: particles in a polydisperse latex can be squeezed closer together than those in a monodisperse latex.

Principales Definiciones: PSD y Diámetros Medios

El tamaño de partícula y/o la morfología de las partículas pueden afectar las propiedades de los látex en muchas aplicaciones industriales. Para partículas de morfología irregular, es difícil hallar un conjunto finito de parámetros que pueda describir adecuadamente sus dimensiones físicas. Para caracterizar tamaños en este tipo de aplicaciones, puede utilizarse el diámetro de una esfera ficticia equivalente (Karlsson y Schade, 2005).

Normalmente, un sistema disperso presenta partículas en un dado rango de diámetros, y la población puede ser descrita por una PSD. *El volumen, el área o el diámetro (o el radio)* son posibles variables representativas del tamaño de las partículas. En el caso de partículas esféricas, esas variables están relacionadas entre sí en forma no-lineal, y por esta razón las correspondientes PSDs adoptan diferentes formas. En el modelado matemático de los procesos de polimerización suele utilizarse el volumen de partícula como variable representativa del tamaño, aunque también podría utilizarse el diámetro (o el radio). Además, en los reactores de polimerización las partículas se

encuentran “hinchadas” con distinta cantidad de monómero, por lo cual frecuentemente se definen también tamaños de partículas hinchadas. Sin embargo, las principales técnicas analíticas utilizadas para estimar tamaños medios y/o PSDs utilizan muestras de látex altamente diluidas en agua, por lo que en estos casos puede considerarse a las **partículas** como “no hinchadas” (o libres de monómero). En lo que sigue, se adopta el *diámetro de partícula “no hinchada” como variable de tamaño para definir la PSD de los látex*.

La variable independiente de la PSD (diámetro) puede definirse en forma continua o discreta; y el eje de ordenadas de la distribución puede representar el número o la masa de partículas (como variable absoluta o por unidad de volumen del medio de dispersión). Entonces, se definen las siguientes distribuciones: i) $f(D)$ es la PSD diferencial continua en número y representa el número de partículas (o la fracción en número) por unidad de volumen del medio, exhibiendo diámetros en el intervalo $[D, D+dD]$; ii) $w(D)$ es la PSD diferencial continua en masa y representa la masa de partículas (o la fracción en masa) por unidad de volumen del medio, exhibiendo diámetros entre $[D, D+dD]$; iii) $f(D_i)$ es la PSD diferencial discreta en número, definida en el rango $[D_{\min}, D_{\max}]$ a intervalos regulares ΔD , y representa el número (o fracción en número) de partículas por unidad de volumen del medio, contenidas en el rango $[D_i, D_i+\Delta D]$, con $i = 1, \dots, N$; $D_i = D_{\min} + (i - 1) \Delta D$; y $\Delta D = (D_{\max} - D_{\min})/(N - 1)$; y iv) $w(D_i)$ es la PSD diferencial discreta en masa, y representa la masa (o fracción en masa) de partículas por unidad de volumen del medio, contenidas en el intervalo $[D_i, D_i+\Delta D]$. Dado que la mayoría de los métodos de estimación de PSD se basan en versiones discretas, se utilizarán en adelante expresiones discretas para representar a las PSDs. Debe notarse que, si $f(D_i)$ [o $w(D_i)$] representa fracción en número [o en masa], debe cumplirse que $\sum_{i=1}^N f(D_i) = 1$ [o $\sum_{i=1}^N w(D_i) = 1$]. Por simplicidad, se suelen representar a $f(D_i)$ y $w(D_i)$ como fracciones en número y en masa, respectivamente.

Para obtener $w(D_i)$ a partir de $f(D_i)$ se debe multiplicar esta última por la masa de las partículas de cada fracción. Para partículas esféricas homogéneas de densidad uniforme, la relación entre $w(D_i)$ y $f(D_i)$ viene dada por:

$$w(D_i) = k \frac{1}{6} \pi D_i^3 \rho f(D_i) \propto D_i^3 f(D_i) \quad (1.c)$$

donde ρ es la densidad de las partículas, y k es una constante tal que asegura normalización y puede calcularse como en (1.d), según:

$$\sum_{i=1}^N w(D_i) = 1 \quad k = \left[\frac{1}{6} \pi \rho \sum_{i=1}^N D_i^3 f(D_i) \right]^{-1} \quad (1.d)$$

Finalmente resulta:

$$w(D_i) = \frac{D_i^3 f(D_i)}{\sum_{i=1}^N D_i^3 f(D_i)} \quad (1.e)$$

En la siguiente figura se muestran las PSD representadas como: a) distribuciones continuas (en número) diferencial y acumulada (F); b) distribuciones continuas (en masa o volumen) diferencial y acumulada (W); c) distribuciones discretas (en número) diferencial y acumulada; y d) distribuciones discretas (en masa) diferencial y acumulada. (Las distribuciones acumuladas se obtienen integrando las distribuciones diferenciales continuas, ó sumando las diferenciales discretas)

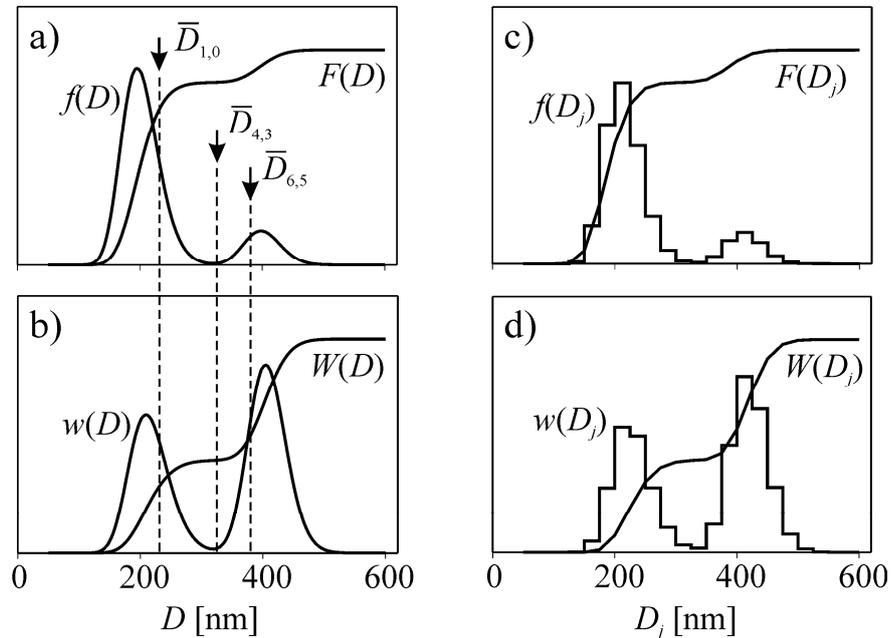


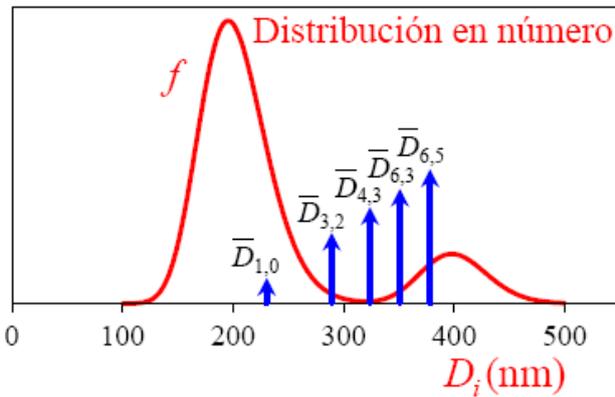
Fig. distintas representaciones de la PSD (tamaño = diámetro).

Si bien las PSD discretas deberían representarse como histogramas (c, d), en la práctica se las suele indicar como funciones continuas, especialmente cuando el intervalo ΔD es relativamente pequeño.

Los sistemas dispersos son frecuentemente caracterizados mediante algún diámetro medio (en lugar de la PSD completa). Para una PSD, es posible definir infinitos diámetros medios, $\bar{D}_{a,b}$, mediante:

$$\bar{D}_{a,b} = \frac{\sum_{i=1}^N f(D_i) D_i^a}{\sum_{i=1}^N f(D_i) D_i^b} \frac{1}{b-a} ; a, b = 1, 2, 3, \dots ; a > b \quad (2)$$

Por ejemplo, $\bar{D}_{1,0} = \bar{D}_n$ es el diámetro medio en número, y $\bar{D}_{4,3} = \bar{D}_w$ es el diámetro medio en peso. En la siguiente figura se muestra una distribución discreta en número, $f(D_i)$ para $D_{\min} = 100 \text{ nm}$, $D_{\max} = 500 \text{ nm}$, y $\Delta D = 2 \text{ nm}$. Con flechas verticales, se indican 5 diámetros medios diferentes, que (como se verá más adelante) surgen a partir de las mediciones realizadas con distintas técnicas analíticas de caracterización de tamaños de partícula.



$$\bar{D}_{1,0} = 232.1 \quad \bar{D}_{3,2} = 290.2 \quad \bar{D}_{4,3} = 324.7$$

$$\bar{D}_{6,3} = 352.2 \quad \bar{D}_{6,5} = 378.7$$

- Diámetros medios

$$\bar{D}_{a,b} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N f(D_i) D_i^a}{\sum_{i=1}^N f(D_i) D_i^b} \right]^{\frac{1}{a-b}} \quad a, b = 1, 2, 3, \dots; a > b$$

$\bar{D}_{1,0}$: Diámetro medio en número

$\bar{D}_{3,2}$: Diámetro medio de superficie

$\bar{D}_{4,3}$: Diámetro medio en peso

Fig. ejemplo de PSD en número y principales diámetros medios.

Determinación del Número de Partículas

El número de partículas N_p no se puede medir directamente. Es por ello que se lo estima a partir de mediciones del tamaño de las partículas y de la conversión.

Para el caso de partículas monodispersas de diámetro (no-hinchado) D , el volumen de polímero V_p se relaciona con el diámetro y número de partículas, según:

$$V_p = \frac{\pi D^3}{6} N_p = \frac{m}{\rho} \quad (3)$$

donde m y ρ representan la masa y la densidad del polímero, respectivamente.

Luego, a partir de la segunda igualdad resulta:

$$N_p = \frac{6m}{\pi \rho D^3} = \frac{6m_m x}{\pi \rho D^3} \quad (4)$$

donde m_m y x representan la masa de monómero (cargada inicialmente en el reactor) y la conversión gravimétrica, respectivamente. Para el caso "no-monodisperso" se puede derivar una expresión similar para el cálculo de N_p a partir del conocimiento de la PSD.

La concentración de partículas se puede calcular sobre la base del volumen total de látex o del volumen de la fase acuosa. En este último caso resulta $N_{pw} = N_p / V_w$, donde V_w representa el volumen de la fase acuosa.

De la ecn. (4) se puede notar que pequeños errores en la medición de D , produce errores significativos en la estimación de N_p . Es por eso que resulta muy difícil seguir el proceso de nucleación de las partículas a lo largo de las polimerizaciones en medio disperso.

Varianzas, Poldispersidades y formas de PSD

Las varianzas de las distribuciones en número y en peso (para el caso de funciones continuas) se calculan respectivamente, según:

$$\sigma_f^2 = \int_0^{\infty} \frac{f(D)}{N_p} (D - \bar{D}_n)^2 dD \quad (5)$$

$$\sigma_w^2 = \int_0^{\infty} \frac{w(D)}{c} (D - \bar{D}_w)^2 dD \quad (6)$$

donde c representa la concentración másica de partículas (o de polímero)

Como en el caso de las distribuciones de pesos moleculares, se puede definir un índice de poldispersidad para las PSDs. En este caso se define \bar{D}_w/\bar{D}_n como una medida del ancho de la PSD, que se relaciona con la varianza σ_f según:

$$\frac{\bar{D}_w}{\bar{D}_n} = 1 + \left(\frac{\sigma_f}{\bar{D}_n} \right)^2 \quad (7)$$

Nótese que, de acuerdo a la ecn. (7), la poldispersidad de la PSD sólo puede usarse para comparar "anchos de distribuciones" que presenten el mismo valor de \bar{D}_n .

En algunos casos, se suelen utilizar expresiones analíticas para definir la forma de la PSD. Así por ejemplo, se utilizan las distribuciones gaussianas (G) o normales-logarítmicas (NL), que quedan totalmente definidas sobre la base de dos parámetros. Las siguientes expresiones se emplean para describir PSDs diferenciales continuas (en número) con formas G y NL, respectivamente.

$$f_G(D) = \frac{N_p}{\sqrt{2\pi} \sigma_G} \exp \left\{ -\frac{[D - \bar{D}_n]^2}{2\sigma_G^2} \right\} \quad (8)$$

$$f_{NL}(D) = \frac{N_p}{\sqrt{2\pi} D \sigma_{NL}} \exp \left\{ -\frac{[\ln(D) - \ln(\bar{D}_g)]^2}{2\sigma_{NL}^2} \right\} \quad (9)$$

donde σ_G y σ_{NL} representan las desviaciones estándar y \bar{D}_g es el diámetro medio geométrico de $f_{NL}(D)$, que se calcula a través de:

$$\ln(\bar{D}_g) = \frac{\int_0^{\infty} f_{NL}(D) \ln(D) dD}{\int_0^{\infty} f_{NL}(D) dD} \quad (10)$$

Para una distribución NL se verifica que $\bar{D}_g \leq \bar{D}_{1,0}$.

Bibliografía

- 1) P.C. Hiemenz (1986), "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, Inc D. Myers (1991), "Surfaces, Interfaces and Colloids", VCH Publishers, Inc.M.J. Rosen (1978), "Surfactants and Interfacial Phenomena", J. Wiley & Sons.
- 2) R.J. Hunter (1993), "Introduction to Modern Colloid Science", Oxford University Press.E.A. Collins, J. Bares y F.W. Billmeyer, Jr., "Experiments in Polymer Science", J. Wiley & Sons, N. York, 1973.
- 3) D. Myers (1991), "Surfaces, Interfaces and Colloids", VCH Publishers, Inc.
- 4) M.J. Rosen (1978), "Surfactants and Interfacial Phenomena", J. Wiley & Sons.
- 5) R.J. Hunter (1987), "Foundations of Colloid Science" (2 Vols.), Oxford Science Publications.
- 6) D.J. Shaw (1980), "Introduction to Colloid and Surface Chemistry" (3ra. Ed.), Butterworths.
- 7) D. Myers (1991), "Surfaces, Interfaces, and Colloids", VCH.
- 8) M.S. El-Aasser y R.M. Fitch (1987), "Future Directions in Polymer Colloids", NATO ASI Series, Series E: Applied Science, No. 138.
- 9) J.A. Alduncin (1994), "Sistemas de Polimerización en Miniemulsión. Estudio sobre los Procesos de Nucleación y la Cinética de las Reacciones", Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Univ. del País Vasco, San Sebastián, España.
- 10) A.S. Dunn (1989), "Polymerization in Micelles and Microemulsions", Comprehensive Polymer Science, Vol. 4, Cap. 12, p. 219, Ed. por S.G. Allen y J.C. Bevington, Pergamon Press.
- 11) F. Candau (1989), "Polymerization in Inverse Microemulsions", Comprehensive Polymer Science, Vol. 4, Cap. 13, p. 225, Ed. por S.G. Allen y J.C. Bevington, Pergamon Press.
- 12) L.M. Gugliotta, J.R. Vega, Eds. (2010), "Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes", Research Signpost - Transworld Research Network, Kerala, India, 254 pgs.
- 13) L.A. Clementi (2011), "Caracterización de Partículas Nanométricas por Técnicas de Dispersión de Luz. Estimación de Distribuciones de Tamaños en Látex Poliméricos". Tesis de Doctorado en Tecnología Química de la U.N.L.
- 14) E. A.Collins (1997), in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers (Eds. P.A. Lovell y M.S. El-Aasser), J. Wiley and Sons, Chichester, 385.
- 15) L.Bondoc, S. Fitzpatrick (1998), J. Ind. Microb. & Biotech., 20: 317.
- 16) C.M. Hoo, N. Starostin, P. West, M.L. Mecartney (2008), J. Nanopart. Res., 10: 89.
- 17) M. Do Amaral, S. Van Es, J.M. Asua (2004), J. Polym Sci., Part A. Polym. Chem., 42: 3936.
- 18) M. Barandiaran, J.C. de la Cal, J.M. Asua (2007), in Polymer Reaction Engineering (Ed. J.M. Asua), Blackwell Pub, Oxford, 233.
- 19) O.J. Karlsson, B.E.H. Schade (2005), in Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization (Ed. A.M. Van Herk), Wiley-Blackwell, Oxford, 10: 186.