

VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS CON LA ESTRUCTURA, DE COPOLÍMEROS DE EMULSIÓN DE ESTIRENO Y ACRILATO DE 2-ETIL HEXILO

I. Reyes-González¹, L.C. López-Ureta¹, L. Javier González-Ortiz¹, O. Manero-Brito², C.F. Jasso-Gastinel^{1*}

¹Universidad de Guadalajara, indurey@hotmail.com; ¹Universidad de Guadalajara, luzcecial@yahoo.com;

¹Universidad de Guadalajara, ljglez@yahoo.com; ²UNAM, omanero@servidor.unam.mx; ^{1*}Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Boulevard M. García Barragán #1451 C.P. 44480, Guadalajara, Jalisco, México, cjasso@ccip.udg.mx.

Abstract- Copolímeros de estireno (St) y acrilato de 2-etilhexilo (2Eha) se sintetizaron vía emulsión con tres estructuras diferentes manteniendo fija la composición global: copolímero aleatorio, núcleo coraza y composición variable radialmente en la partícula. La estructura núcleo coraza se obtuvo a partir de una semilla de 2Eha sobre la cual se añadió la coraza de St; la estructura de composición variable consistió en depositar, sobre una semilla de 2Eha, 10 sucesivas capas de composición variable, iniciando con 95% masa de 2Eha y concluyendo con 5%, añadiendo finalmente una coraza de St puro. Se precipitaron, lavaron y secaron los polímeros obtenidos, con los cuales se fabricaron probetas, estudiándose su comportamiento a la tracción, resistencia al impacto y variación del módulo de almacenamiento con la temperatura. Las morfologías y estructuras logradas se verificaron por medio de microscopía electrónica de transmisión y RMN. Se determinó la alta influencia de la estructura en las propiedades mecánicas, encontrando que un cambio paulatino en la composición reporta mejores propiedades mecánicas.

Introducción. La síntesis de materiales de ingeniería realizada combinando las propiedades de varios componentes, ha llevado a los investigadores a preparar copolímeros y mezclas desde hace varias décadas (1-13). En la polimerización en masa, las mezclas de composición homogénea obtenidas por polimerización secuencial de monómeros, han mostrado mejores propiedades que los copolímeros equivalentes, pero inferiores a las mezclas con gradiente de composición (14,15). Las propiedades superiores de estas últimas mezclas, se obtienen manteniendo la separación de fases desde el nivel microscópico, logrando con ello la interacción de los componentes (15). Esto se aplica tanto para las mezclas homogéneas, como para las de gradiente, siendo en éstas que la contribución de los homopolímeros se optimiza (16,20). La variación de la composición dentro de una masa de polímero puede lograrse por la difusión controlada del monómero de un segundo polímero huésped, seguida de su polimerización “in situ” (17).

En particular, la polimerización en emulsión es un método en el cual una amplia gama de variantes tales como los tipos y cantidades de iniciador y de emulsificante, el patrón de adición de monómeros y el número de estos, el uso de reticulantes, agentes de transferencia y solventes; permiten ir en diferentes direcciones en la síntesis, y por ende en la estructura y propiedades del polímero obtenido (12). Más aun, la búsqueda de una variación controlada de composición, ha llevado a la generación de una serie de morfologías, (13,19,21, 28-30) cuyas propiedades no son simples combinaciones de las propias de los homopolímeros, presentando incluso inesperados efectos de sinergia (13,18). Entre las estructuras obtenidas con dos o más monómeros, ha resultado de fundamental interés la llamada núcleo-coraza (12), por la combinación particular de propiedades de los homopolímeros que presenta (18, 22-25).

Se ha establecido que la obtención de las

morfologías puede lograrse por dos caminos diferentes, uno es el proceso en batch, en el cual se llega a estructuras de equilibrio termodinámico, y el otro es el proceso semibatch, en el cual se obtienen morfologías controladas cinéticamente (28-31). Es este último proceso conocido también como “emulsión sembrada”, el que ofrece la más amplia gama de posibilidades para producir partículas con la morfología deseada, lo que se logra controlando los flujos de monómeros, tomando en cuenta la velocidad de polimerización, y la relación entre la temperatura de proceso, y la temperatura de transición vítrea de los polímeros involucrados (31). El control de los flujos de monómeros deviene en varias técnicas, siendo la denominada “de condiciones hambrientas (starved conditions)” (26,32,33) la primigenia; un segundo método es el denominado “alimentación potenciada (power feed)” (26,31,32); pudiendo emplearse velocidades de alimentación variables de comonomeros para generar perfiles similares a los obtenidos por este método (26,33). La última técnica hasta el momento, es la presentada bajo el nombre “estrategia de tiempo mínimo”, en la cual se optimizan los perfiles de adición para minimizar el tiempo de proceso (26,27). La morfología de las partículas obtenidas mediante polimerización en emulsión ha sido estudiada mediante AFM-SEM y TEM (19,34,35), así como su estructura y la variación en la composición se han determinado empleando FTIR y RMN (35-37).

La importancia de controlar la cantidad de emulsificante en los sistemas sembrados, tanto para evitar nucleaciones secundarias, como para prevenir coagulación, ha sido establecida (38). El control de la adición de emulsificante en la segunda etapa de polimerizaciones sembradas permite obtener, por diferentes rutas, morfologías núcleo-coraza (39). Repitiendo varias veces el procedimiento de obtención de polímeros núcleo-coraza sobre una semilla dada, es posible obtener polímeros multicapa, llamados “de piel de cebolla (onion like)”,

reticulando las capas para fijarlas (40). En este trabajo se sintetizaron, partiendo de una semilla de homopolímero, polímeros multicapa, constituida cada capa por un copolímero del monómero de la semilla y el monómero de la coraza, variando la composición de las capas sucesivas, para finalmente recubrir con una última capa de homopolímero del monómero de la coraza. Se tiene un total de 10 capas entre semilla y coraza, no empleando reticulante en ninguna etapa del proceso. El control de la morfología se logró cinéticamente, sin permitir el establecimiento de la morfología de equilibrio termodinámico, con la técnica de condiciones hambrientas. Adicionalmente se sintetizaron morfologías núcleo-coraza y aleatorias con composiciones globales equivalentes a las multicapas, procediendo a comparar sus propiedades mecánicas.

Experimentación. *Materiales.* Estireno obtenido de Aldrich Chemical Co. (pureza $\geq 99.5\%$) y acrilato de 2-etil hexilo de BASF Corp. (pureza $\geq 99.6\%$), fueron tratados con una resina intercambiadora para remover el inhibidor, previo a su inmediato uso. Monolaurato de sorbitán etoxilado con 20 moles (TW20) de ICI y nonil fenol etoxilado con 30 moles, al 70% de peso en agua (NF3070) de Christianson SA de CV, fueron los surfactantes empleados; en tanto persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) y metabisulfito de sodio ($Na_2S_2O_5$), ambos de grado Q. P. de J.T. Baker SA de CV, conformaron el sistema de iniciación redox; se empleó bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) como regulador de pH, también de J.T. Baker SA de CV.

Preparación. En todas las polimerizaciones se empleó un reactor de acero inoxidable de 10 litros. Las morfologías núcleo-coraza fueron sintetizadas en 2 etapas a 75 °C en el citado reactor. Las cantidades empleadas de los materiales se presentan en las tablas 1 y 2, las cuales fueron añadidas con el siguiente procedimiento: Primero se polimerizó en batch la semilla de 2Eha. Luego para la segunda etapa se tomó látex de la semilla y se diluyó con agua destilada al volumen requerido, se añadió el monómero de estireno

con un flujo de 0.7 ml/min a temperatura ambiente, hasta lograr la relación deseada de monómeros. Se mantuvo el sistema por 4 horas a estas condiciones para finalizar el hinchamiento, después de este tiempo se calentó a 60 °C, se agregó el iniciador y se polimerizó por lo menos 8 horas, hasta certificar ausencia de monómeros.

Los copolímeros multicapas se obtuvieron variando la composición de la alimentación en cada capa, según se muestra en la tabla 3, partiendo de una semilla preparada de la misma manera que la correspondiente a los polímeros núcleo-coraza, pero que en este caso representa el 15% del total del 2Eha. Posteriormente ambos comonomeros se alimentaron de manera simultánea empleando dos bombas peristálticas Masterflex LS, variando la relación de flujos cada 30 minutos para obtener el perfil de composición deseado, que consiste en iniciar con una primera capa del 19% de la masa del monómero de 2Eha disponible para las 10 capas, y 1% de la masa del monómero de St disponible para las 10 capas; disminuir 2% al primero y aumentar 2% al segundo en cada capa hasta terminar con 1% y 19%, respectivamente, añadiendo una coraza final de monómero de St puro. El sistema reaccionante se mantuvo a 75°C, y a lo largo de cada etapa se añadieron iniciadores, de forma de mantener constante su concentración. Para prevenir la coagulación, en cada etapa se añadió un cantidad extra de de TW20, siendo la cantidad añadida resultado de pruebas previas, de manera que también se evite una nucleación secundaria. Las cantidades de cada material se presentan en la tabla 3. Los polímeros aleatorios se sintetizaron colocando simultáneamente las cantidades totales de ambos monómeros y llevando a cabo el proceso a 60 °C durante 6 horas, añadiendo el iniciador al principio de la reacción. Las cantidades de los materiales están en la tabla 4.

Tabla 1. Formulación de semillas

Componente	
Cantidad	
2Eha	750 gramos

TW 20	7.50 gramos
NF3070	3.00 gramos
K ₂ S ₂ O ₈	7.50 gramos
H ₂ O	6,675 gramos
NaHCO ₃	7.00 gramos

Caracterización. La composición global de los polímeros núcleo-coraza se obtuvo por gravimetría, en tanto para los multicapa se tomaron muestras cada 30 minutos analizando la composición mediante ¹H-NMR, mientras que la obtención de pesos moleculares se realizó por GPC, presentándose resultados en la tabla 5. Para establecer la morfología resultante se utilizó el análisis microscópico empleando TEM, con los resultados que se muestran en las figuras 1 a 4. Para las pruebas mecánicas, se precipitó y lavó cada emulsión, hasta eliminar los surfactantes; luego se secaron a temperatura ambiente con circulación de aire. Con los polímeros obtenidos se prepararon en una prensa placas de 20cm x 20cm x 0.3cm, en ciclos de 20 minutos a una presión de 10 kg/cm² y temperatura diferente para cada composición, misma obtenida previamente por varias pruebas. Las mediciones mecanodinámicas se hicieron en un equipo DMA Q800 de TA Instruments, empleando la técnica de la deformación por flexión en tres puntos. Se midieron los módulos de almacenamiento y pérdida en función de la temperatura. Se hicieron mediciones de esfuerzo contra deformación en una Máquina de Pruebas Universales de United FM, equipada con una cámara de temperatura controlada, de acuerdo a la norma ASTM D638, a una velocidad de cruceta 0.083 cm/s y 25 °C. En todas las reacciones se verificó la conversión global, tanto de semillas como de polímero final, obteniéndose conversiones no menores al 98.5%.

Tabla 2. Formulación de corazas

Núcleo coraza 30% 2Eha 70% St	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (P2Eha)	480 gramos
Monómero de coraza (St)	1,120 gramos

K ₂ S ₂ O ₈	5.20 gramos
H ₂ O total (incluye la semilla)	5,850 gramos
NaHCO ₃	4.80 gramos

Núcleo coraza 50% 2Eha 50% St	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (P2Eha)	800 gramos
Monómero de coraza (St)	800 gramos
K ₂ S ₂ O ₈	5.20 gramos
H ₂ O total (incluye la semilla)	5,850 gramos
NaHCO ₃	4.80 gramos

Núcleo coraza 30% 2Eha 70% St	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (P2Eha)	1,120 gramos
Monómero de coraza (St)	480 gramos
K ₂ S ₂ O ₈	5.20 gramos
H ₂ O total (incluye la semilla)	5,850 gramos
NaHCO ₃	4.80 gramos

Resultados. Los diámetros de las partículas obtenidas son, 58 nm para las semillas de 2Eha, las partículas multicapa: 163 nm (30% 2Eha - 70% St), 138 nm (50% 2Eha - 50% St) y 123 nm (70% 2Eha - 30% St); para las núcleo coraza: 88 nm (30% 2Eha - 70% St), 74 nm (50% 2Eha - 50% St) y 66 nm (70% 2Eha - 30% St). Finalmente las aleatorias presentan los diámetros siguientes: 104 nm (30% 2Eha - 70% St), 111 nm (50% 2Eha - 50% St) y 117 nm (70% 2Eha - 30% St). El comportamiento de los materiales en las diversas pruebas se presenta gráficamente en las figuras 5 y 6.

Tabla 3. Formulación de multicapas

Multicapa 30% 2Eha 70% St	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (P2Eha)	135 gramos
Monómero de coraza (St)	210 gramos
Monómero de 10 capas (St)	1,890 gramos
Monómero de 10 capas (2Eha)	765 gramos
TW 20 para 10 capas	100 gramos
K ₂ S ₂ O ₈ por cada capa y	2.70 gramos

coraza	
Na ₂ S ₂ O ₅ por cada capa y	1.28 gramos
coraza	
H ₂ O total (incluye la semilla)	4,000 gramos
NaHCO ₃ una adición al inicio	25.0 gramos

Multicapa 50% 2Eha 50% St	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (P2Eha)	225 gramos
Monómero de coraza (St)	150 gramos
Monómero de 10 capas (St)	1,350 gramos
Monómero de 10 capas (2Eha)	1,275 gramos
TW 20 para 10 capas	100 gramos
K ₂ S ₂ O ₈ por cada capa y	2.70 gramos
coraza	
Na ₂ S ₂ O ₅ por cada capa y	1.28 gramos
coraza	
H ₂ O total (incluye la semilla)	4,000 gramos
NaHCO ₃ una adición al inicio	25.0 gramos

Multicapa 70% 2Eha 30% St	
Componente	Cantidad
Polímero de semilla (P2Eha)	315 gramos
Monómero de coraza (St)	90 gramos
Monómero de 10 capas (St)	810 gramos
Monómero de 10 capas (2Eha)	1,785 gramos
TW 20 para 10 capas	100 gramos
K ₂ S ₂ O ₈ por cada capa y	2.70 gramos
coraza	
Na ₂ S ₂ O ₅ por cada capa y	1.28 gramos
coraza	
H ₂ O total (incluye la semilla)	4,000 gramos
NaHCO ₃ una adición al inicio	25.0 gramos

Tabla 4. Formulación de aleatorios

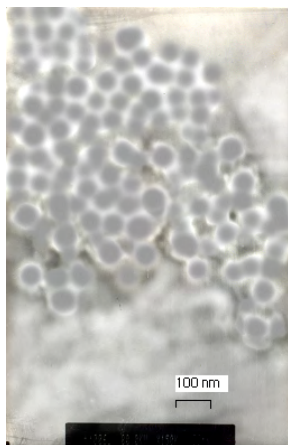
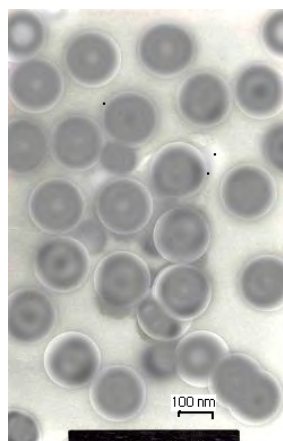
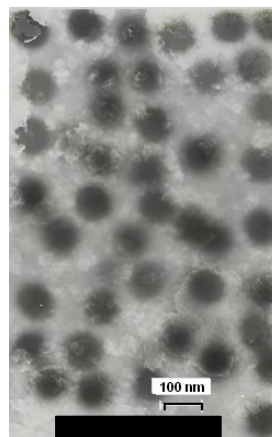
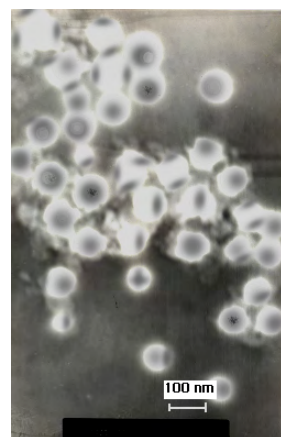
Aleatorio 30% 2Eha 70% St	
Componente	Cantidad

Monómero de 2Eha	900 gramos
Monómero de St	2,100 gramos
TW 20	100 gramos
K ₂ S ₂ O ₈	30 gramos
H ₂ O	4,000 gramos
NaHCO ₃	25 gramos

Tabla 4. (Continuación) Formulación de aleatorios

Aleatorio 50% 2Eha 50% St	
Componente	Cantidad
Monómero de 2Eha	1,500 gramos
Monómero de St	1,500 gramos
TW 20	100 gramos
K ₂ S ₂ O ₈	30 gramos
H ₂ O	4,000 gramos
NaHCO ₃	25 gramos

Aleatorio 70% 2Eha 30% St	
Componente	Cantidad
Monómero de 2Eha	2,100 gramos
Monómero de St	900 gramos
TW 20	100 gramos
K ₂ S ₂ O ₈	30 gramos
H ₂ O	4,000 gramos
NaHCO ₃	25 gramos

**Figura 1. Semilla 2Eha Multicapa 30-70****Figura 2.****Figura 3. Aleatorio 30-70 Figura 4. Núcleo-coraza 30-70****Tabla 5. Pesos moleculares de los diversos polímeros**

ESTRUCTURA	COMPOSICIÓN	Mw x 10 ⁻⁵
Multicapa	30 - 70	8.89
Multicapa	50 - 50	7.04
Multicapa	70 - 30	7.66
Núcleo coraza	30 - 70	9.40
Núcleo coraza	50 - 50	9.16
Núcleo coraza	70 - 30	9.00
Aleatorio	30 - 70	9.31
Aleatorio	50 - 50	9.90
Aleatorio	70 - 30	9.58

El empleo de un sistema emulsificante no iónico ayuda a un control de la estructura, logrando el objetivo de superposición de capas (41), como también el empleo del persulfato de potasio como iniciador facilita obtener dicha morfología (42), además la variación de composición entre una y otra capa permite que estas actúen como compatibilizadoras entre ellas mismas permitiendo la consecución de la morfología multicapa (43,44). Tal y como se señaló, se tiene una presencia constante de iniciadores, y dado que el St tiene una baja k_p y una alta k_t ,

la presencia de iniciador permite una mayor velocidad de polimerización de este monómero, facilitando la formación de una morfología controlada cinéticamente (28-31).

En todos los casos puede observarse que los materiales multicapa presentan unas propiedades mejores que sus contrapartes núcleo-coraza de igual composición global, a la vez que estos tienen mejores propiedades que los aleatorios correspondientes. La presencia constante de iniciadores, lograda con el empleo de un sistema redox con un exceso de persulfato, baja la cantidad de injertado (45), generando una estructura similar a la de un polímero de gradiente; lo que se acentúa por la cantidad de capas entre núcleo y coraza, así como la suave variación en la concentración entre las mismas. Este efecto da la apreciable mejora observada en las propiedades mecánicas. En general, el comportamiento de la composición 50%-50% se acerca más al de la composición 30%-70%, esto es a la más rica en estireno, que a la 70%-30%; lo cual indica que una proporción de masas equivalente, permite una mejor transición entre las fases, presentando por ello mejores propiedades que las de un simple promedio de las ponderado de las mismas (10). En particular, este fenómeno se ve acentuado por la morfología multicapas, según los resultados obtenidos.

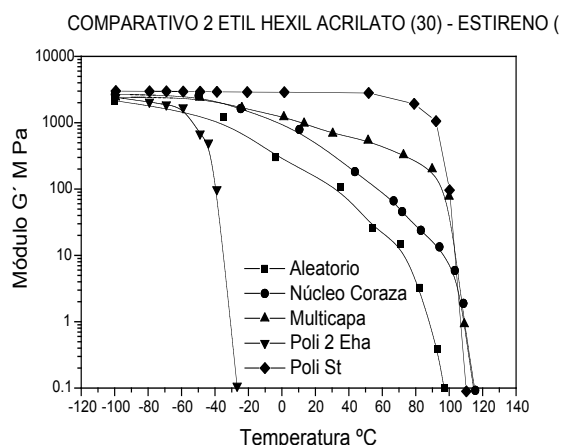


Figura 5.a. Comparación del módulo de almacenamiento para una composición global 30% 2Eha – 70% St.

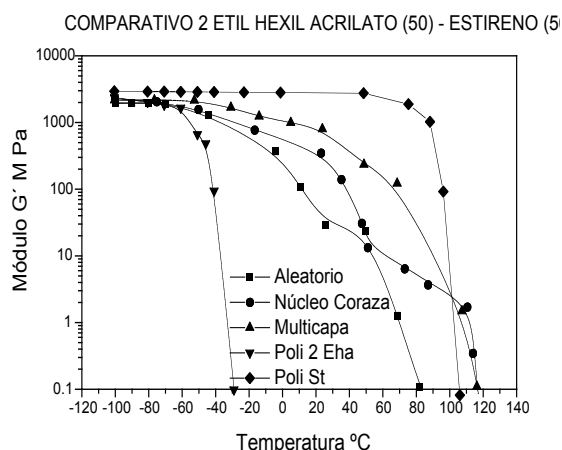


Figura 5.b. Comparación del módulo de almacenamiento para una composición global 50% 2Eha – 50% St.

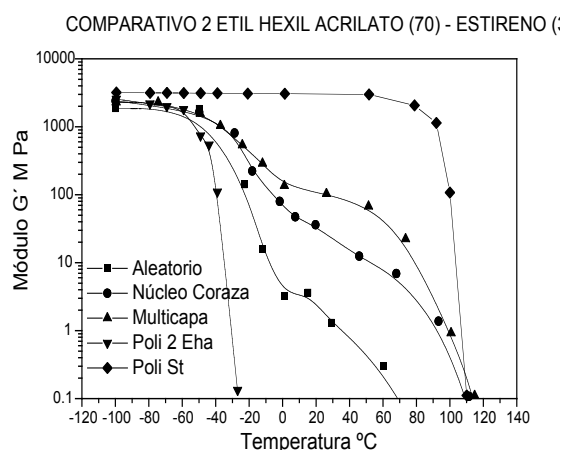


Figura 5.c. Comparación del módulo de almacenamiento para una composición global 70% 2Eha – 30% St.

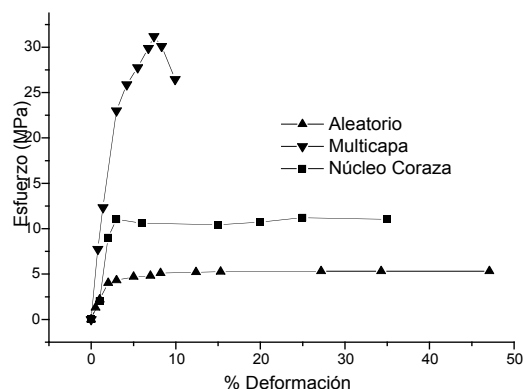


Figura 6.a. Comparación del comportamiento al esfuerzo para una composición global 30% 2Eha – 70% St.

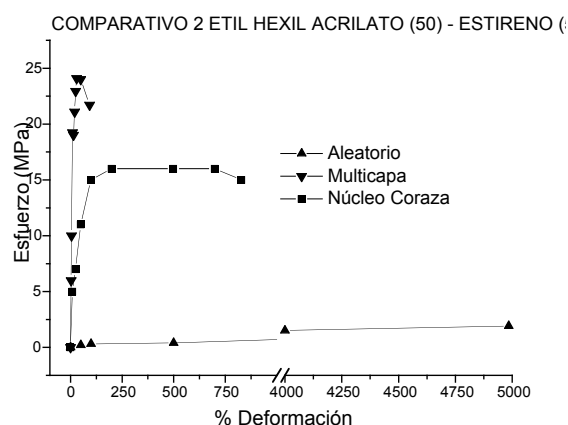


Figura 6.b. Comparación del comportamiento al esfuerzo para una composición global 50% 2Eha – 50% St.

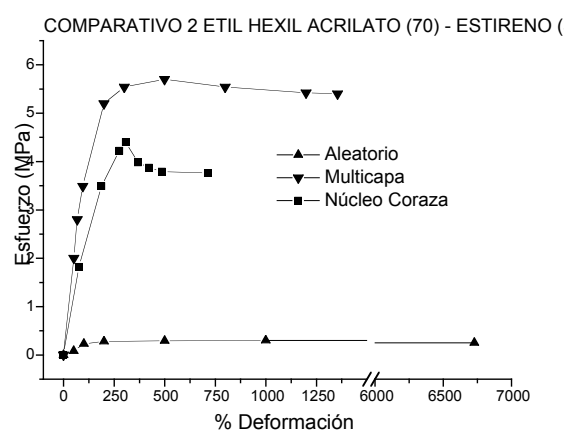


Figura 6.c. Comparación del comportamiento al esfuerzo para una composición global 70% 2Eha – 30% St.

Bibliografía.

- 1.- Copolymerization. G. E. Ham. Interscience, New York (1964).
- 2.- Polyblends and composites. P. F. Bruins Ed. Wiley-

Interscience, New York (1970).

3.- Polymer alloys and blends. L. A. Utracki. Hanser-Gardner, Munich (1989).

4.- Block and graft copolymers. J. J. Burk & V. Weiss. Syracuse University Press, New York (1973).

5.- Polymer blends and composites. J. A. Manson, L. H. Sperling. Plenum, New York (1976).

6.- Polymer blends. D. R. Paul, S. Newman Eds. Academic Press, New York (1978).

7.- Block copolymers: science and technology. D. J. Meier. Harwood, New York (1983).

8.- Block copolymers. R. B. Seymour & G.A. Stahl. Tamkang University Press, Taipei, Taiwan (1986).

9.- Properties and structure of elastomeric two stage emulsion interpenetrating networks. M. Narkis, Y. Talmon and M. Silverstein. Polymer, Vol. **26**: 1359-1364 (1985).

10.- Structure-property relationships in styrene-butyl acrylate emulsion copolymers. 2. Viscoelastic properties of latex films, experimental results and simulation. B. Schlund, J. Guillet and C. Pichot and A. Cruz. Polymer, Vol. **60**: 1883-1894 (1989).

11.- Mechanical and rheological properties of styrene/acrylic gradient polymers. Carlos F. Jasso, J. Jesús Martínez, E. Mendizabal, and Ovidio Laguna. Journal of Applied Polymer Science, Vol. **58**: 2207-2212 (1995).

12.- Latex particle morphology, fundamental aspects: a review. D. C. Sundberg, Y. G. Durant. Polymer reaction Engineering, Vol. **11** (3): 433-444 (2003).

13.- Properties and structure of elastomeric two stage emulsion interpenetrating networks. M. Narkis, Y. Talmon and M. Silverstein. Polymer, Vol. **26**: 1359-1364 (1985).

14.- Gradient polymers by diffusion polymerization. G. Akovali, K. Biliyar, M. Shen. Journal of Applied Polymer Science, Vol. **20**: (9), 2419-2427 (1976).

15.- Interpenetrating polymer networks and related materials. L. H. Sperling. Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews. Vol. **12** (1): 141-180 (1977).

16.- The current status of interpenetrating polymer networks. L. H. Sperling, V. Mishra. Polymers for Advanced Technologies, Vol. **7**, (4), 197-208 (1996).

17.- Analysis of butyl acrylate diffusion in a glassy

polystyrene matrix to predict gradient structure. C. F. Jasso, J. Valdéz, J. H. Pérez, O. Laguna. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **80** (9): 1343-1348 (2001).

18.- Core-shell polymers with improved mechanical properties prepared by microemulsion polymerization. A. Aguiar, S. González Villegas, M. Rabelero, E. Mendizabal, J. E. Puig, J.M. Domínguez, I. Katime. *Macromolecules*, Vol. **32**: 6767-6771, (1999)

19.- Effect of Interfacial phenomena on the development of particle morphology in a polymer latex system. Yi-Cherng Chen, Victoria Dimonie, and Mohamed S. El-Aasser. *Macromolecules*, **24**: 3779-3787 (1991).

20.- Gradient polymers. Carlos F. Jasso Gastinel, Joseph C. Salamone, Editor. *Polymeric Materials Encyclopedia* Vol. **4**: 2849-2855, CRC Press (1996).

21.- Thermodynamic aspects of the heterogeneous structure of "golf-ball-like" polymer particles. M. Okubo, A. Yamaguchi, T. Fujiwara. *Colloid and Polymer Science*, **277** (10): 1005-1008 (1999).

22.- Polystyrene (1) / Poly(butylacrylate-methacrylic acid) (2) core-shell emulsion polymers. Part II: Thermomechanical properties of latex films. L. Rios, M. Hidalgo, Y. Cavaille, J.Guillot, A. Guyot, C. Pichot. *Colloid & Polymer Science*, Vol **270** (12): 1208-1221 (1992).

23.- Synthesis and characterization of core/shell ionomeric latexes. I. Latex and film properties. A. Arora, E. S. Daniels, & M. S. El-Aasser. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **58**: 301-311 (1995).

24.- The properties of core-shell composite polymer latex. Effect of heating on the morphology and physical properties of PMMA/ PS core-shell composite and polymer blends. C. F. Lee. *Polymer* Vol. **41** (4): 1337-1344 (2000).

25.- Kinetics and polymer microstructure of seeded semibatch emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and styrene. C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot & J. M. Asua. *Macromolecules*, Vol. **34**: 5147-5157 (2001).

26.- Minimum time strategy to produce nonuniform emulsion copolymers. I. Theory. J. C. De la Cal, A. Echevarría, G. R. Meira & J. M. Asúa. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **57**, 1063-1074 (1995).

27.- Minimum time strategy to produce nonuniform emulsion copolymers. II. Open loop control. J. C. De la Cal, A. Echevarría, & J. M. Asúa. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **57**, 1217-1226 (1995).

28.- Development of particle morphology in emulsion polymerization. I. Cluster dynamics. L. J. González-Ortiz & J. M. Asúa. *Macromolecules*, Vol. **28**, 3135-3145 (1995).

29.- Development of particle morphology in emulsion polymerization. II. Cluster dynamics in reacting systems. L. J. González-Ortiz & J. M. Asúa. *Macromolecules*, Vol. **29**, 383-389 (1996).

30.- Development of particle morphology in emulsion polymerization. III. Cluster nucleation and dynamics in polymerizing systems. L. J. González-Ortiz & J. M. Asúa. *Macromolecules*, Vol. **29**, 4520-4527 (1996).

31.- Emulsion polymerization and emulsion polymers. P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, Editors. Wiley (1997).

32.- Process description and polymer properties in emulsion polymers and emulsion polymerization. D. R. Basset, A. E. Hamielec, Editors. ACS Symposium Series 165, American Chemical Society, Washington D. C. (1981).

33.- Monomer addition policies for copolymer composition control in semicontinuous emulsion copolymerization. G. Arzamendi, J. M. Asua. *Journal of Applied Polymer Science* Vol. **38** (11): 2019-2036 (1989).

34.- Morphology of latex particles formed by poly (methyl methacrylate)-seeded emulsion polymerization of styrene. Iwhan Cho and Kyung-Woo Lee. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **30**, 1903-1926 (1985).

35.- Synthesis of polystyrene/poly(butyl acrylate) core-shell latex and its surface morphology. S. H. Kim, W. K. Son, Y. J. Kim, E. G. Kang, D. W. Kim, C. W. Park, W. G. Kim, H. J. Kim. *Journal of applied polymer science* Vol. **88** (3): 595-601 (2003).

36.- Kinetics and polymer microstructure of seeded semibatch emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and styrene. C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot & J. M. Asua. *Macromolecules*, Vol. **34**, 5147-5157 (2001).

37.- Seeded semibatch emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and methyl methacrylate. O. Elizalde, G. Arzamendi, J. R. Leiza, & J. M. Asua. *Industrial Engineering Chemical Research*, Vol. **43**, 7401-7409 (2004).

38.- Control of surfactant level in starved feed emulsion polymerization. 4. Mathematical model and experimental test. Z. Y. Wang, A. J. Paine, A. Rudin. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. **177** (2): 602-612 (1996).

39.- Effect of amount of emulsifier added in the second

stage on morphology of composite latex particles. C. Yang, Z. H. Xu, S. Y. Cheng, L. X. Feng. Journal of Applied Polymer Science Vol. **68** (6): 969-975 (1998).

40.- Small angle neutron scattering study of onion-type micelles. P. Munk, S. E. Webber, M. R. Talingting, J. Plesti, J. Kriz, K. Procházka, Y. B. Melnichenko, G. D. Wijnall. Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. **202** (4): 553-563 (2001).

41.- Role of surfactant in composite latex particle morphology. Y. C. Chen, Victoria Dimonie, Mohamed S. El-Aasser. Journal of Applied Polymer Science. Vol. **45** (3): 487-499 (1992).

42.- Core/shell particles containing liquid cores: morphology prediction, synthesis and characterization. A. J. P. van Zyl, R. D. Sanderson, D. de Wet-Roos & B. Klumperman. Macromolecules, Vol. **36**, 8621-8629 (2003).

43.- Batch and semicontinuous emulsion copolymerization of vinylidene chloride and butyl methacrylate. II. Physical and mechanical properties of copolymer latex films. K. C. Lee, M. S. El-Aasser, and John W. Vanderhoff. Journal of Applied Polymer Science, Vol. **45**, 2221-2234 (1992).

44.- Bulk and emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and poly(methyl methacrylate) macromonomer. P. Rajatapiti, M. S. El-Aasser & V. L. Dimonie. Journal of Applied Polymer Science, Vol. **61**, 891-900 (1996).

45.- Process parameters and their effect on grafting reactions in core/shell latexes. M. P. Merkel, V. L. Dimonie, M. S. Al-Aasser & J. W. Vanderhoff. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. **25**, 1755-1767 (1987).