

# Síntesis de Hidrogeles Termosensibles de poli(N-isopropilacrilamida)-co-poli(N,N,-dimetilacrilamida)

Jorge Alberto Cortés Ortega

Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara

**Resumen:** En este trabajo se realizó la copolimerización de la N-isopropilacrilamida (NIPA) con la N,N, dimetilacrilamida (DIMA), obteniéndose un incremento en la temperatura de transición de las muestras, cuando se aumentaba la proporción de DIMA adicionada, se incrementó la capacidad de absorber agua de las muestras y se encontró que al incrementar la concentración de DIMA disminuye tanto la fracción de agua liberada en el punto de transición, así como la velocidad de liberación de agua. Cuando las muestras se colocan a hinchar a 25 °C y alcanzan el hinchamiento de equilibrio, las muestras se colocan a 38 °C determinando se el coeficiente de difusión.

**Palabras clave:** *Coeficiente de difusión, hidrogeles, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, termosensibles.*

## Synthesis of Thermosensitive Hydrogels of poly(N-isopropylacrylamide)-co-poly(N,N-dimethylacrylamide)

**Abstract:** In this paper we copolymerized N-isopropylacrylamide (NIPA) with N, N, dimethylacrylamide (DIMA). The increase in the proportion of DIMA added resulted in a proportional increase over the transition temperature, as well as on the ability of samples to absorb water. An increase in the DIMA concentration also reduced the volumetric fraction and the rate of water released, in the transition point. After reaching swelling equilibrium at 25 °C the samples were heated to 38 °C for determining the diffusion coefficient.

**Keywords:** *Diffusion coefficient, hydrogels, N-isopropylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, thermosensitive.*

## Introducción

La temperatura de transición de los hidrogeles de NIPA (n-isopropilacrilamida) es una propiedad importante en el estudio y la aplicación de materiales sintetizados con este monómero. La transición de volumen de fase se ha observado en varios tipos de hidrogeles, esta transición ocurre cuando se modifica la temperatura o composición del solvente,<sup>[1-4]</sup>. Se conoce que la NIPA presenta una transición de volumen de fase alrededor de 32 °C<sup>[5]</sup>. En diferentes trabajos se ha visto que la copolimerización de la NIPA con monómeros hidrófilos modifica tanto la capacidad de absorber agua como la temperatura de transición<sup>[6-8]</sup>, tanto en polímeros lineales como en geles poliméricos. Por lo que se puede modificar la capacidad de absorción de agua de estos materiales, así como incrementar la velocidad de liberación de agua en el punto de transición, mediante la adición de diversos co-monómeros ionizables. Matzelle et al.<sup>[8]</sup> reportaron que se modificó la flexibilidad de las cadenas en la matriz polimérica, cuando se variaba la proporción de solvente en la mezcla inicial de reacción, y que al incrementar la proporción de solvente en la mezcla inicial de reacción, aumentaba la flexibilidad de las cadenas lo que permite aumentar la porosidad de la red, cuando esta se encuentra hinchada, por lo que se incrementan los espacios vacíos, permitiendo mayor cantidad de agua no asociada dentro de la matriz polimérica, con lo cual la fracción de agua liberada en el punto de transición se modificaría. Por lo que al adicionar la DIMA (n,n, dimetilacrilamida) que es un monómero que no presenta transición de volumen de fase con el cambio en la temperatura<sup>[9]</sup>, y modificar la proporción de agua en la mezcla inicial de reacción. Se podría modificar la capacidad de absorber agua de las muestras, la temperatura de transición, así como la velocidad de liberación de agua y de las sustancias disueltas en esta agua en el punto de transición. El cambio de la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles de poli(NIPA) es una propiedad que puede ser utilizada en diferentes aplicaciones como son soportes para inmovilización

de enzimas y células, procesos de separación y en la dosificación controlada de agentes biológicos activos<sup>[10]</sup>.

En este trabajo se estudió el efecto provocado en la capacidad de absorber agua, en la temperatura de transición y la velocidad de liberación de agua en el punto de transición al copolimerizar n-isopropilacrilamida con n,n-dimetilacrilamida.

## Experimental

### Materiales

La N-isopropilacrilamida (NIPA) con una pureza de 99% estabilizada con metil-hidroquinona (MEHQ), fue recristalizada de una mezcla de benceno/hexano 40/60 antes de su uso, la N,N,dimetilacrilamida (DIMA) con una pureza del 98.5% estabilizada con MEHQ, provenientes de TCI. El iniciador utilizado en las polimerizaciones fue persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) (KPS) con una pureza del 99% de Aldrich. El agente entrecruzante fue la N', N'-metilenbisacrilamida (NMBA) con una pureza de 99 % de (TCI). El acelerador utilizado en las polimerizaciones de NIPA fue N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina (TMEDA) de Tokyo Kasei., Agua bi-distilada de Productos Selectropura.

### Métodos y procedimientos

Se prepararon soluciones acuosas conteniendo 10% y 20% en masa de monómero, con diferentes relaciones de NIPA/DIMA las cuales se muestran en la Tabla 1; todas las muestras contienen 1% de agente entrecruzante (NMBA), 1% de iniciador (KPS) y 1% de acelerador (TMEDA) con respecto de los monómeros totales a 25 °C. Una vez preparadas las soluciones se colocan en recipientes de vidrio, se burbujan con nitrógeno durante 3 minutos para lograr una atmósfera inerte, posteriormente se sellan y se dejan reaccionar a temperatura ambiente por dos días.

### Limpieza y rendimiento

Cuando la reacción ha terminado las muestras se extraen y se colocan en agua bi-distilada hasta que llegan al equilibrio a temperatura ambiente, entonces las muestras se colocan en un baño de temperatura controlada a 40 °C, durante 1 día, este proceso se repite en cuatro ocasiones, se ha encontrado que con este número de lavados es suficiente para que el monómero residual y los oligómeros formados puedan ser expulsados de la matriz<sup>[11]</sup>, se dejan secar a temperatura ambiente por dos días y posteriormente en una estufa de vacío a 45 °C hasta peso constante (xerogel). Con el peso agregado a la solución de pregel y el peso seco después del proceso de limpieza se evalúa el rendimiento de la reacción (Tabla 2).

### Cinética de hinchamiento

Para determinar la cinética de hinchamiento, las muestras secas fueron pesadas y colocadas en agua bidestilada a 25 °C y a diferentes tiempos se sacaban, se secaba su superficie con papel absorbente y se pesaban. De la diferencia entre el peso de la muestra seca y el peso de la muestra hinchada (H) a diversos tiempos se determinaban las cinéticas de hinchamiento. Este proceso se repite hasta que el peso de la muestra hinchada ya no cambia, lo que determina el hinchamiento en equilibrio ( $H_{\infty}$ ):

El grado de hinchamiento de los hidrogeles se calculo mediante:

$$H_t = \frac{\text{peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}} = \frac{ph - ps}{ps} \quad (\text{g}_{\text{agua}} / \text{g}_{\text{xerogel}}) \quad (1)$$

**Tabla 1.** Se presentan las diferentes composiciones de los co-polímeros sintetizados.

Monómeros	Composición
(poliNIPA)-co-(poliDIMA)	95/5, 90/10, 85/15 y 80/20

### Temperatura de transición

Cuando las muestras alcanzaban el hinchamiento de equilibrio 25 °C, la temperatura del medio se incrementaba y se obtenía el nuevo hinchamiento de equilibrio a esta temperatura (con el proceso descrito arriba), una vez alcanzado este equilibrio la temperatura del medio se eleva y repite el proceso. Cuando se obtuvieron los hinchamientos de equilibrio en las temperaturas escogidas para este trabajo (4-54 °C) se determinaba la temperatura de transición, recordando que la temperatura de transición se define como: el cambio brusco en la capacidad de absorber agua de los hidrogeles cuando se modifica la temperatura del medio. Por ejemplo la capacidad de absorber agua de los hidrogeles de poli(NIPA), preparados en este trabajo es de 10.1 gramos de agua por cada gramo de xerogel a 32 °C y cuando la temperatura del medio se aumenta a 34 °C esta capacidad disminuye a 0.81 gramos de agua por cada gramo de xerogel.

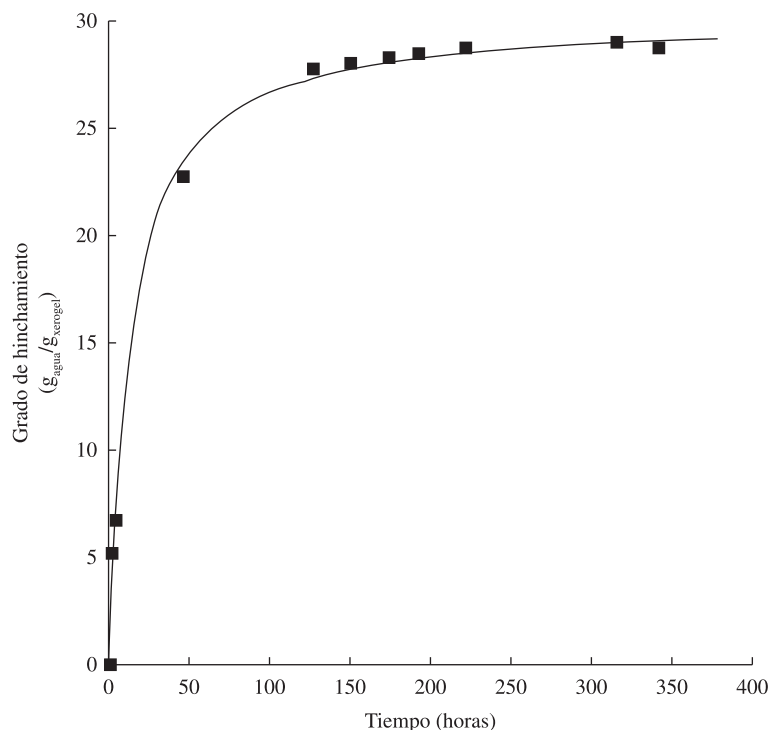
### Velocidad de liberación de agua.

Para determinar la fracción de agua liberada y los coeficientes de difusión de los hidrogeles. Las muestras se colocan a hinchar a 25 °C, cuando alcanzan el hinchamiento de equilibrio, se sumergen en agua bidestilada a 38 °C, las muestras se pesan a diferentes tiempos, con lo cual se obtiene la cinética de liberación de agua, la fracción de agua liberada y se puede calcular el coeficiente de difusión.

### Resultados

Las líneas sólidas en la Figura 1 son las predicciones del modelo de hinchamiento de segundo orden, el cual es comúnmente usado para modelar las cinéticas de hinchamiento<sup>[12]</sup>. Este modelo tiene la siguiente forma:

$$\frac{dW}{dt} = K(W_{\infty} - W)^2 \quad (2)$$



**Figura 1.** Curva de hinchamiento como función del tiempo, los puntos son los datos experimentales, la línea es la predicción del modelo de segundo orden, (Katime et al.)<sup>[12]</sup>, para la muestra de NIPA/DIMA 90/10 (9/1).

donde:

$$W = \frac{\text{peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{peso húmedo}} = \frac{ph - ps}{ph} \quad (3)$$

que al ser integrado y con  $W = 0$  cuando  $t = 0$  se obtiene:

$$W = \frac{KW_{\infty}^2 t}{1 + KW_{\infty} t} \quad (4)$$

combinando las ecuaciones (1) y (3) se obtiene:

$$W = \frac{H}{H+1} \quad (5)$$

$$W_{\infty} = \frac{H_{\infty}}{H_{\infty} + 1} \quad (6)$$

combinando las ecuaciones (5) y (6) en (4)

$$\frac{t(H+1)}{H} = \frac{(H_{\infty} + 1)^2}{KH_{\infty}^2} + \frac{H_{\infty} + 1}{H_{\infty}} t \quad (7)$$

al graficar  $t(H+1)/H$  vs el tiempo se obtiene una línea recta donde:

la pendiente es:  $m = \frac{H_{\infty} + 1}{H_{\infty}}$  (8)

el intercepto  $b = \frac{(H_{\infty} + 1)^2}{KH_{\infty}^2}$  (9)

y el valor de K se puede calcular con:  $K = \frac{(H_{\infty} + 1)^2}{bH_{\infty}^2}$  (10)

reacomodando la ecuación (7) se obtiene:  $H = \frac{t}{t(m-1)+b}$  (11)

con la cual se obtiene el hinchamiento en función del tiempo.

Al utilizar la ecuación 11 en la muestra de NIPA/DIMA (90/10), la línea sólida representa la predicción teórica y los símbolos son los

**Tabla 2.** En la siguiente tabla se presentan los rendimientos de las reacciones de polimerización de las muestras sintetizadas.

NIPA/DIMA	Agua/Monómero	Rendimiento
95/5	(9/1)	96.69
90/10	(9/1)	98.02
85/15	(9/1)	99.09
80/20	(9/1)	97.05
95/5	(8/2)	96.72
90/10	(8/2)	97.99
85/15	(8/2)	98.89
80/20	(8/2)	97.10

**Tabla 3.** Hinchamiento de equilibrio y constantes cinéticas, para los hidrogeles de NIPA/DIMA, sintetizados en soluciones acuosas al 20% de monómeros.

Composición	0/100	80/20	85/15	90/10	95/5	100/0
Pendiente	1.070	1.067	1.067	1.070	1.077	1.075
$b$ (g <sub>agua</sub> min/g <sub>gel</sub> )	13.268	154.207	87.435	110.943	70.040	67.723
$H_{\infty}$ (g <sub>agua</sub> /g <sub>xerogel</sub> )	14.283	14.891	14.892	14.308	12.914	13.281
$K$ (g <sub>gel</sub> /g <sub>agua</sub> min.)	0.086	0.007	0.013	0.010	0.017	0.017
Desviación estándar	0.028	0.039	0.040	0.038	0.035	0.036

**Tabla 4.** Hinchamiento de equilibrio y constantes cinéticas, para los hidrogeles de NIPA/DIMA, sintetizados en soluciones acuosas al 10% de monómeros.

Composición	0/100	80/20	85/15	90/10	95/5	100/0
Pendiente	1.0396	1.040	1.044	1.040	1.041	1.046
$b$ (g <sub>agua</sub> min/g <sub>gel</sub> )	23.842	108.882	127.228	96.702	69.374	173.7
$H_{\infty}$ (g <sub>agua</sub> /g <sub>xerogel</sub> )	25.25	24.786	22.788	25.134	24.154	21.74
$K$ (g <sub>gel</sub> /g <sub>agua</sub> min.)	0.045	0.010	0.009	0.011	0.016	0.006
Desviación estándar	0.065	0.063	0.057	0.065	0.064	0.093

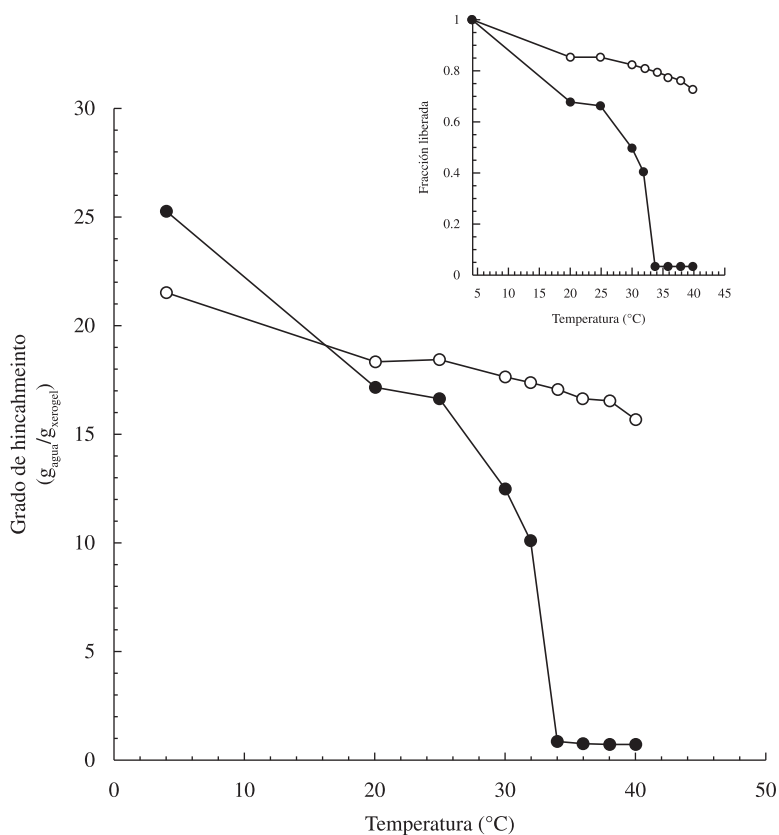
datos experimentales, lo cual se muestra en la Figura 1. Los valores de la desviación estándar y el coeficiente de regresión R (Tablas 3 y 4) muestran que el modelo ajusta con buena aproximación los datos experimentales, este modelo ha sido aplicado anteriormente<sup>[12,13]</sup>.

La capacidad de absorber agua de la DIMA es mayor que la capacidad de absorber agua de la NIPA a temperaturas mayores de 20 °C (Figura 2), por lo que la adición de este monómero a la red provoca un aumento en la capacidad de absorber agua de las muestras, tanto para los hidrogeles sintetizados con 10% y 20% en masa de monómeros, en la mezcla inicial de reacción, las constantes cinéticas y los hinchamientos alcanzados por las diferentes muestras sintetizadas son presentados en las Tablas 3 y 4.

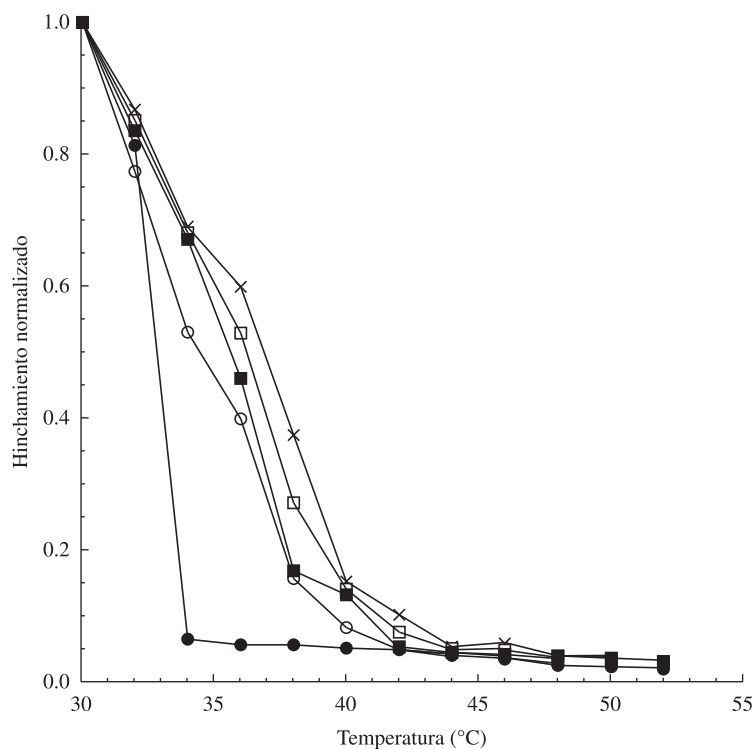
#### Hinchamiento en el equilibrio con respecto de la temperatura

En la Figura 2 se puede observar que la NIPA es más hidrófila que la DIMA cuando la temperatura es menor de 20 °C, y que la capacidad de absorber agua de la DIMA es mayor por encima de esta temperatura, esto es debido a que los sustituyentes de la DIMA son menos hidrófobos que el grupo isopropilo de la NIPA, se observa que para ambos monómeros su capacidad de absorber agua disminuye de forma gradual con el incremento de temperatura, sin embargo la NIPA presenta la llamada temperatura de transición de volumen de fase alrededor de 32 °C, en tanto que la DIMA no presenta dicha transición de volumen de fase en el rango de temperaturas analizadas durante de esta investigación.

En la Figura 2 se puede observar que al aumentar la temperatura la capacidad de absorber agua de la DIMA es mayor que la capacidad de absorber agua de la NIPA con lo que un aumento en la proporción de DIMA incrementa la capacidad de absorber agua de las muestras, lo cual explica el aumento en la temperatura de transición de los hidrogeles cuando se incrementa la proporción de DIMA (Figura 3). Resultados semejante fueron reportados anteriormente<sup>[14]</sup>, encontraron que la adición de un monómero ionizable a la red de poliNIPA incrementa la temperatura de transición de la poliNIPA, la explicación fue: que al cambiar el pH de la solución se incrementa la ionización de estos monómeros lo cual incrementa el comportamiento hidrófilo y se incrementa la capacidad de absorber agua de la matriz y por lo tanto se modifica la temperatura de transición,<sup>[15,16]</sup>. Este efecto se puede apreciar en la Figura 3, donde se presenta el hinchamiento en el equilibrio de las muestras normalizado con respecto del hinchamiento en el equilibrio a 30 °C ( $W_{\infty 31}/W_{\infty 30^{\circ}\text{C}}$ ), aquí se puede observar un incremento en la temperatura de transición con el aumento en la proporción de DIMA en la matriz polimérica. Este mismo comportamiento es observado en las muestras sintetizadas tanto al 10% como al 20% de monómero en soluciones acuosas (Figuras 3 y 4).



**Figura 2.** En la figura se presenta el hinchamiento en el equilibrio con respecto de la temperatura para los hidrogeles de DIMA(○) y NIPA(●), así como el hinchamiento de equilibrio normalizado con respecto al hinchamiento de equilibrio a 4 °C, sintetizados con un contenido de 10% de monómero en la mezcla inicial de reacción.

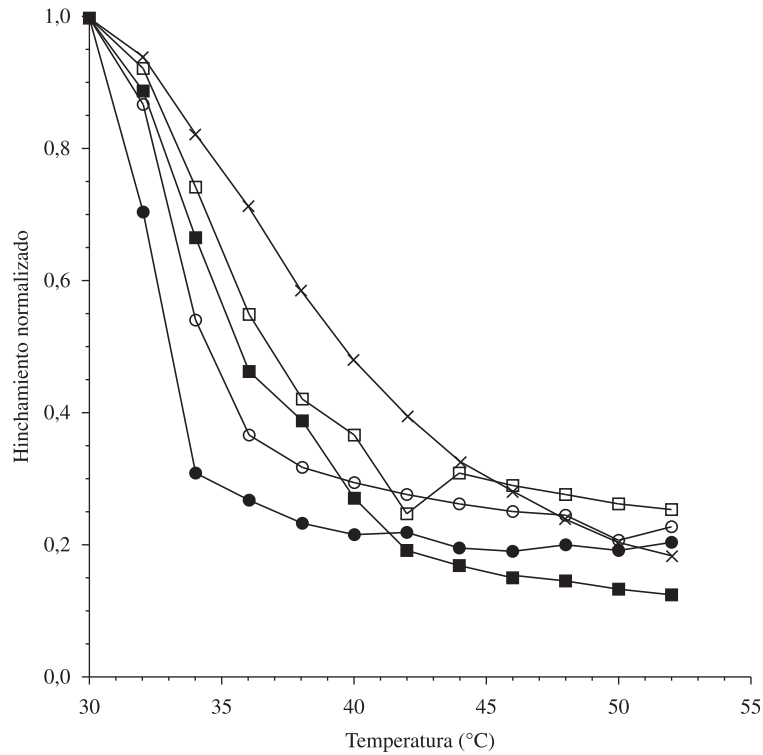


**Figura 3.** Hinchamiento de equilibrio normalizado con respecto al hinchamiento de equilibrio a 30 °C, como función de la relación NIPA/DIMA 100/0(●), 95/5(○), 90/10(■), 85/15(□) Y 80/20(▲) y sintetizados en soluciones acuosas al 10% masa en monómeros.

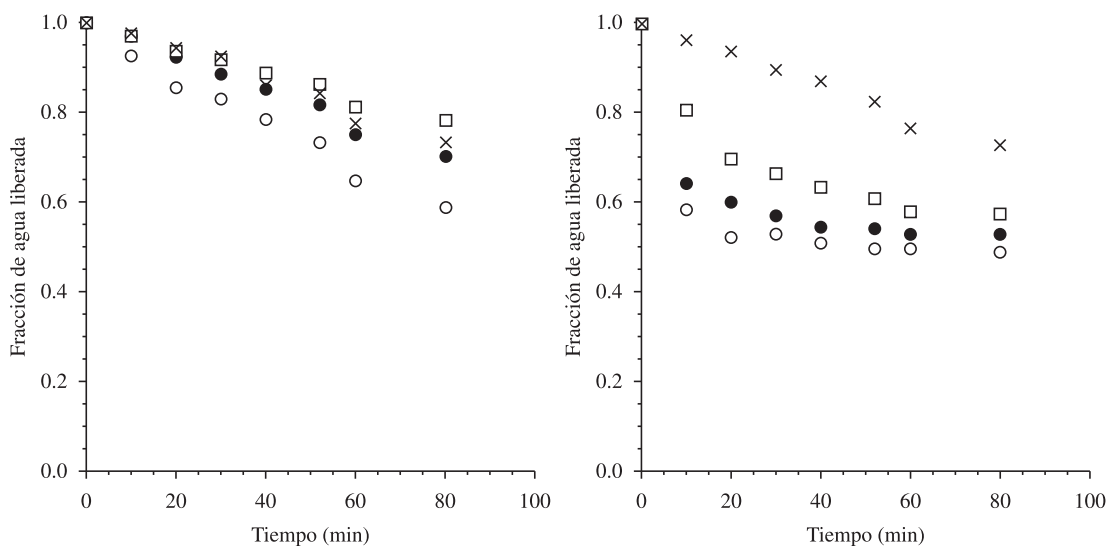
**Velocidad de liberación de agua y coeficientes de difusión de los hidrogeles sintetizados**

En la Figura 5a se presenta la cinética de deshinchamiento de las muestras sintetizadas, que fueron colocadas a hinchar a 25 °C y cuando alcanzaron el equilibrio fueron transferidas a un baño de temperatura constante de 38 °C. Se puede observar que la fracción de agua liberada ( $H_t/H_\infty$ ) con respecto del tiempo de las muestras preparadas en soluciones acuosas 20% de monómeros es menor, que la fracción de agua liberada para las muestras sintetizadas al 10%

de monómero (Figura 5b). Se ha establecido que el incremento en la flexibilidad de las cadenas poliméricas<sup>[8]</sup>, proporciona una mayor cantidad de agua no asociada en la red, por lo que la red retarda su respuesta al cambio de temperatura del medio, lo cual produce una difusión gradual del agua (hidrogeles 10%), en tanto que las muestras preparadas con una relación de agua/monómero de 80/20, al tener menos agua no asociada, se incrementa en el material, la respuesta al cambio en la temperatura, aumentando la liberación del agua que contiene.



**Figura 4.** Hinchamiento de equilibrio normalizado con respecto al hinchamiento de equilibrio a 30 °C, como función de la relación de NIPA/DIMA 100/0(●), 95/5(○), 90/10(■), 85/15(□) Y 80/20(x), sintetizados en soluciones acuosas al 20% masa en monómeros.



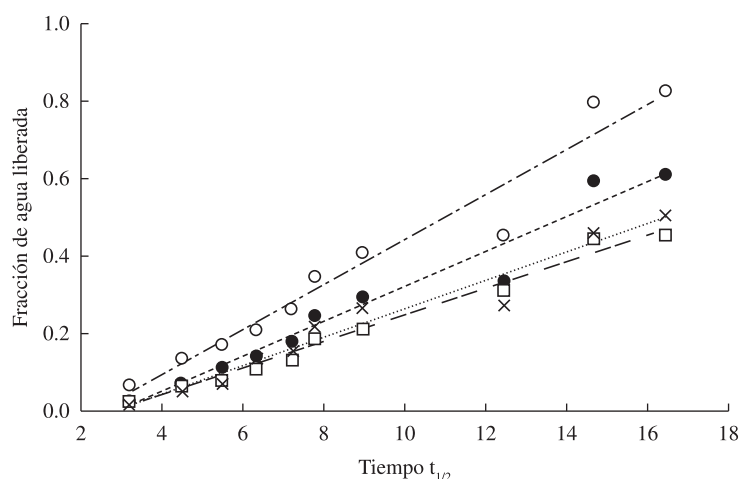
**Figura 5.** Fracción de agua liberada en con respecto del tiempo en función de la relación de monómeros NIPA/DIMA 95/5(○), 90/10(●), 85/15(□), 80/20(x), sintetizados en soluciones acuosas. (a) 10% masa en monómeros y (b) 20% masa en monómeros.

**Tabla 5.** Parámetros para la difusión de en una dimensión y coeficiente de difusión para los hidrogeles de NIPA/DIMA sintetizados en solución acuosa al 10% de monómeros.

Composición	95/5	90/10	85/15	80/20
D (cm <sup>2</sup> /min)	8.685E <sup>-05</sup>	4.936E <sup>-05</sup>	3.606E <sup>-05</sup>	3.685E <sup>-05</sup>
K	0.8775	0.882	0.909	0.905
n	0.0577	0.0448	0.0345	0.0366
R	0.977	0.980	0.993	0.977

**Tabla 6.** Parámetros para la difusión de en una dimensión y coeficiente de difusión para los hidrogeles de NIPA/DIMA sintetizados en solución acuosa al 20% de monómeros.

Composición	95/5	90/10	85/15 8/2	80/20
D (cm <sup>2</sup> /min)	8.452E <sup>-04</sup>	6.214E <sup>-04</sup>	1.536E <sup>-04</sup>	9.584E <sup>-05</sup>
K	0.6062	0.6734	0.7879	0.9914
n	1.7382	1.6678	1.578	1.021
R	0.978	0.987	0.916	0.995

**Figura 6.** Se presenta la fracción de agua liberada contra la raíz cuadrada del tiempo para los hidrogeles preparados de NIPA/DIMA relación de agua/monómero de 90/10, en función de la relación Nipa/DIMA 95/5 (○), 90/10 (●), 85/15 (x), y 80/20 (□).

Cuando se aplica la ecuación  $F_t = \frac{H_t}{H_\infty} = kt^n$  para la difusión en una dimensión y se grafica  $\ln F_t = \ln \frac{H_t}{H_\infty} = \ln k + n \ln t$ , en la Figura 6 se puede observar que el comportamiento de la fracción liberada se ajusta con buena aproximación a la línea recta como se aprecia en el factor de correlación (R) Tabla 5 y 6, por lo que al graficar  $\frac{H_t}{H_\infty}$  vs  $t^{\frac{1}{2}}$  y de la línea recta obtener el coeficiente de difusión mediante  $\frac{H_t}{H_\infty} = 4 \left( \frac{D_w t}{\pi h^2} \right)^{\frac{1}{2}}$  para valores de la fracción liberada menores del 0.60. los cuales se presenta en las Tablas 5 y 6.

En la Figura 6 se puede observar que la muestra de composición 95/5 tiene mayor pendiente y por lo tanto mayor coeficiente de difusión, esta pendiente disminuye conforme aumenta la cantidad de DIMA en la muestra, lo cual es un indicador de que la velocidad de agua que libera las muestras disminuye conforme aumenta la composición de la DIMA en las muestras, lo cual confirma lo observado en la Figura 5a, recordando que la capacidad de absorber agua con respecto de la temperatura de la DIMA disminuye lentamente cuando la temperatura del medio es mayor de 34 °C.

## Conclusiones

Se encontró que la adición de la DIMA incrementa la capacidad de absorber agua de los hidrogeles a temperaturas mayores de

20 °C, desplazaba la temperatura de transición hacia valores mayores de 32 °C, disminuía la velocidad de liberación de agua. La fracción de agua liberada por las muestras depende de la proporción de agua en la mezcla de reacción y de la proporción de DIMA por lo que el coeficiente de difusión se ve afectado tanto por la concentración de monómero en la mezcla inicial de reacción y la concentración de DIMA en las muestras preparadas. Por lo que al modificar la concentración de DIMA en las muestras y la relación de agua/monómero en la mezcla inicial de reacción, se pueden obtener hidrogeles que pueda liberar sustancias activas a diferentes velocidades y en diferentes cantidades.

## Agradecimientos

Se agradece al financiamiento de PROMEP mediante el proyecto identificado UDG-PTC-492. Así mismo a la secretaria académica del C.U.C.E.I. por el apoyo otorgado.

## Referencias

- Kawasaki, H. - J. Phys. Chem., **101**, p.5089 (1997).
- Huglin B.; Liu Y. & Velada J. - Polymer, **38**, p.5785 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00135-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00135-3)
- Jin, M. R.; Wang, X.; Zhong X. & Wang, S. C. - Polymer, **36**, p.221(1995). [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)90696-Y](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(95)90696-Y)

4. Lee W.; Yeh P. - J. Appl. Polym. Sci., **68**, p. 1597 (1998). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980606\)68:10<1597::AID-APP8>3.0.CO;2-C](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980606)68:10<1597::AID-APP8>3.0.CO;2-C)
5. Hirokawa, T. & Tanaka, T. J. - Chem. Phys., **81**, p.6379, (1984). <http://dx.doi.org/10.1063/1.447548>
6. Pacios, I. E.; Horta, A. & Renamayor, C. S. - Macromolecules, **37**, p.4643 (2004). <http://dx.doi.org/10.1021/ma049758j>
7. Backer, I. C.; Cowie, J. M. G.; Huckerby, T. N.; Shaw, D. A.; Soutar, I. & Swanson, L. - Macromolecules, **36**, p.7765 (2003). <http://dx.doi.org/10.1021/ma034250m>
8. Matzelle, T. R.; Geuskens, G. & Kruse, N. - Macromolecules, **36**, p.2926 (2003). <http://dx.doi.org/10.1021/ma021719p>
9. Cortes Ortega J. A. & Borges, R. M. - J. Mat. Sci. Eng., **4**, p. 42 (2010).
10. Inomata, H.; Goto, S. & Saito, S. - Macromolecules, **23**, p.4887-4888 (1990). <http://dx.doi.org/10.1021/ma00224a023>
11. Cortes Ortega, J. A. - “*Síntesis de hidrogeles microestructurados termosensibles*”, Tesis de doctorado, Universidad de Guadalajara, Brasil (2005).
12. Katime, I.; Velada, J. L.; Novoa, R.; Diaz de Apodaca, E.; Puig, J. & Mendizábal, E. - Polym. Int., **40**, p. 281 (1996). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199608\)40:4<281::AID-PI555>3.3.CO;2-8](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199608)40:4<281::AID-PI555>3.3.CO;2-8)
13. Nuño-Donlucas, S. M.; Sánchez-Díaz, J. C.; Rabelero, M.; Cortes-Ortega, J.; Luhhrs-Olmos, C. C.; Fernández Escamilla, V. V. & Mendizábal Puig, J. E. - Interface Sci., **270**, p.94 (2004).
14. Susuki, H., Wang, B.; Yoshida, R. & Kokufuta, E. - Langmuir, **15**, p.4283 (1999). <http://dx.doi.org/10.1021/la981187z>
15. Erbil, C.; Aras, S. & Uyanik, N. - J. Polym. Sci. **37**, p.1847 (1998).
16. Fernandez, V. V. A.; Tepale, N.; Sánchez-Díaz, J. C.; Mendizábal, E.; Puig, J. E. & Soltero, J. F. A. - Colloid Polym. Sci., **284**, p.387 (2006). <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-005-1395-1>

Enviado: 14/03/12  
Reenviado: 03/05/12  
Aceptado: 06/06/12