



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

MODELO MATEMATICO PARA POLIMERIZACION
MULTICOMPONENTE EN EMULSION

T E S I S

Que para obtener el Titulo de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a

RAUL JAVIER REVILLA VAZQUEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Asesor del Tema:

M. C. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA



V N A M

Cuautitlán Izcalli, Estado de México.

1989



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

Capítulo I

1) Introducción.	1
1.1) Alcance y Objetivos.	3

Capítulo II

2) Aspectos Teóricos de la Polimerización en Emulsión. ..	5
2.1) Conceptos Generales.	5
2.2) Descripción Cualitativa del Proceso.	7
2.2.1. Mecanismo de Polimerización.	7
2.3) Tratamiento Cuantitativo de la Polimerización en Emulsión.	11
2.3.1 Evolución de los Modelos Matemáticos.	13

Capítulo III

3) Polimerización Multicomponente.	22
---	----

Capítulo IV

4) Modelo Matemático Desarrollado.	28
4.1) Antecedentes.	28
4.2) Hacia un Modelo Generalizado.	29

Capítulo V

5) Validación del Modelo.	41
5.1) Sistema Acrilato de Metilo-Estireno.	41
5.1.1 Polimerizaciones Simuladas.	42
5.1.2 Interpretación de Resultados.	44
5.2) Sistema Butadieno-Acrilonitrilo.	45
5.2.1 Polimerización Simulada.	46
5.2.2 Interpretación de Resultados.	46
5.3) Conclusiones.	47

Capítulo VI

6) Conclusiones Generales.	56
---------------------------------	----

Anexo 1. Balance para el reparto de monómeros considerando coeficientes de partición.	58
---	----

Bibliografía.	63
--------------------	----

CAPITULO I

INTRODUCCION

El proceso de polimerización en emulsión es la principal vía de producción de hule sintético y es utilizado ampliamente cuando el uso del producto final se requiere en forma de látex, teniéndose como ejemplos: pinturas y recubrimientos de superficies, adhesivos, pigmentos, tratamientos textiles y cubiertas para pisos. Adicional a las ventajas físicas de tener un polímero en emulsión existen otras ventajas sobre los otros métodos de polimerización (masa, solución y suspensión), siendo algunas de ellas las siguientes:

- 1) El control de las reacciones de iniciación, propagación y terminación es sencillo y en la mayoría de los casos, la temperatura de polimerización es relativamente baja (20-80 °C).
- 2) Pueden obtenerse simultáneamente elevadas velocidades de polimerización con polímeros de alto peso molecular.
- 3) En contraste a los polímeros obtenidos por solución, la viscosidad de un látex es independiente del peso molecular del polímero que contiene. Por lo que altas concentraciones de polímero pueden manejarse con bajas viscosidades; esto facilita la agitación, la transferencia de calor y la transferencia del material a través de bombas y tuberías.
- 4) En vista de que el medio utilizado es agua, el uso de solventes costosos y su recuperación no es necesario. Un factor secundario puede ser que el riesgo de incendio es bajo.
- 5) El proceso permite una operación continua relativamente fácil y segura.
- 6) La recuperación del polímero cuando éste es necesario, puede efectuarse coagulando el látex con sales metálicas o con ácidos de una manera apropiada y el grumo de polímero así coagulado es lavado con agua, centrifugado y secado.

Sin embargo, cabe mencionar que no siempre es posible polimerizar cualquier monómero insaturado en un sistema en emulsión. Además de que los productos obtenidos vía emulsión invariablemente están contaminados con residuos de emulsificante ó productos secundarios, por lo que cuando el polímero se desea en estado puro, deben emplearse procesos de extracción adicional que permitan eliminar los residuos en el polímero.

Dada las ventajas que ofrece la polimerización en emulsión, la producción de resinas por este proceso se ha incrementado a miles de Toneladas por año en la Industria Nacional, como puede observarse en la Tabla 1.1 al final del presente capítulo.

A pesar de la importancia económica que representa la polimerización en emulsión y a que este tipo de proceso ha sido utilizado desde 1926, el comportamiento detallado del mecanismo involucrado es el menos conocido de los cuatro tipos de polimerización, a saber: masa, solución, suspensión y emulsión. Las razones principales para ello, son la complejidad física de la formación de partículas (pudiendo deberse por iniciación micelar o por precipitación acuosa), la cinética de polimerización heterogénea (ya que cada partícula posee diferentes propiedades, tales como tamaño de partícula, concentración de monómero, efecto gel, etc.) y la complejidad matemática para describir la distribución de partículas en términos de su tamaño, número de radicales y longitud de cadena de moléculas de polímero vivo y muerto.

Debido a lo anterior, han existido grandes esfuerzos para entender de una manera cuantitativa este tipo de sistemas desde que Harkins postuló su hipótesis del mecanismo ocurrente durante la polimerización en emulsión (1,4); empero, dada la gran cantidad de fenómenos interactuantes, el uso de modelos matemáticos parece ser el camino a seguir para tener un mejor entendimiento de los mecanismos involucrados.

Es de esta manera, que la investigación en el modelado, optimización y control de reactores de polimerización en emulsión ha ido expandiéndose rápidamente conforme la química y física de este sistema es mejor entendida y conforme la demanda de nuevos productos y látices con propiedades mejoradas se ha incrementado. Los objetivos son usualmente optimizar los ciclos de producción y/o controlar las variables que determinan la calidad del producto, tales como el tamaño de partícula, la morfología de la partícula, la composición del polímero, pesos moleculares y grado de injerencia.

La tecnología para la producción de polímeros vía emulsión involucra una gran diversidad de productos producidos a partir desde un solo monómero hasta la inclusión de varios monómeros para alcanzar el balance de propiedades requerido en el producto final.

La simulación de procesos de polimerización que involucran varios componentes es una herramienta muy valiosa para la síntesis de nuevos materiales que requieren de propiedades físicas a la medida, ya que permite utilizar con fines prácticos todos los fundamentos teóricos que se conocen respecto al mecanismo de polimerización. Esto es particularmente cierto en el caso de los procesos en emulsión, en los que se han invertido esfuerzos considerables para explicar los complejos fenómenos que se observan experimentalmente. Aunque a la fecha no es posible justificar teóricamente todos los fenómenos observados, se ha llegado a un punto en el que un simulador puede predecir cuantitativamente los efectos e interacciones de las variables de proceso y de algunas variables directamente relacionadas con la calidad de los materiales.

La simulación de reactores de polimerización en emulsión varían enormemente en su complejidad. El nivel de sofisticación necesario dependerá de los fines para los cuales se desarrolla.

En años recientes se han efectuado avances considerables en el modelado de reactores de polimerización en emulsión. En general, hasta 1974 los modelos para estos sistemas no incluían el fenómeno de nucleación de partículas y no consideraban la distribución de tamaños de partícula. Sin embargo, ahora ambos mecanismos de nucleación homogénea y micelar son generalmente incluidos en los modelos, en tanto que para considerar el tamaño de partículas dos niveles de modelos son utilizados. El primero de ellos, denominado "modelo de aproximación monodispersa", considera únicamente un tamaño de partícula promedio, en tanto que los segundos utilizan balances de población para considerar la distribución de tamaños de partícula. La elección de la técnica a utilizar estará en función, como se comentó anteriormente, del uso o aplicación que tendrá el modelo.

El énfasis del presente trabajo es el desarrollo de un modelo matemático simple para la polimerización en emulsión, pero que puede involucrar varios monómeros en el sistema, permitiendo calcular a cualquier instante la composición acumulada e instantánea del multipolímero, así como la distribución de secuencias de los monómeros reaccionantes, datos con los cuales es posible obtener en función del tiempo, el porcentaje de conversión, la temperatura de transición vítrea, el índice de refracción del polímero y algunas otras propiedades que permiten la optimización del proceso para eficientar la calidad del polímero obtenido.

TABLA I.1

PRODUCCION ANUAL DE RESINAS POLIMERICAS EN MEXICO

Unidades: Toneladas

R E S I N A	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
Policloruro de vinilo (Emulsión)	97,634 11,032	106,791 12,067	122,541 13,847	131,522 14,862	142,532 16,106	189,985 21,468	251,251 28,391	262,883 29,706	264,806 33,630
Copolímero VAc-VCM (Látex)	9,451 1,068	11,804 1,334	11,966 1,352	10,652 1,203	12,152 1,373	10,401 1,175	11,760 1,322	11,109 1,255	7,400 940
Poliestireno y Copols. (ABS + SAN)	51,402 5,192	80,121 8,092	81,763 8,258	89,668 9,056	92,266 9,319	87,623 8,850	88,524 8,940	96,358 9,732	110,521 11,163
Emulsiones Acrílicas y de acetato de vinilo	31,220	38,079	56,137	63,043	61,143	52,500	53,800	58,000	56,200
Poli-butadieno-estireno (Hule sintético)	57,459	60,472	62,936	75,006	72,472	90,587	97,901	101,884	86,899
Poli-butadieno-estireno (Látex)	4,137	3,375	6,072	6,262	6,451	6,878	6,205	6,533	6,536
Poli-butadieno (Hule sintético)	17,650	19,275	20,300	21,027	26,197	29,856	39,198	41,040	38,843
Poli-butadieno-acrílico (Hule sintético)	1,036	1,306	1,462	1,769	1,659	2,400	2,501	2,769	4,505

Fuente: Anuario Estadístico de la Industria
Química Mexicana (ANIQ)
Edición 1986 y 1987

CAPITULO II

2. ASPECTOS TEORICOS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION

2.1 CONCEPTOS GENERALES

Desde un punto de vista general, los componentes principales para un sistema de polimerización en emulsión son: monómero(s), medio dispersor, agente emulsificante y un iniciador generador de radicales. Si bien, a últimas fechas se han estudiado sistemas sin emulsificante, éstos no han alcanzado todavía aplicación a nivel industrial.

El medio dispersor casi siempre es agua y su calidad es de gran importancia, ya que la presencia de iones extraños en concentraciones elevadas pueden interferir con el proceso de iniciación ó con la acción del emulsificante, es por esto que generalmente se utiliza agua deionizada como medio dispersor.

El agente emulsificante es un tensoactivo cuya acción principal es la formación de micelas, dentro de las cuales se efectúa la polimerización en emulsión. La energía libre superficial del sistema disminuye a medida que se incrementa la concentración de emulsificante como puede verse en la figura 2.1.

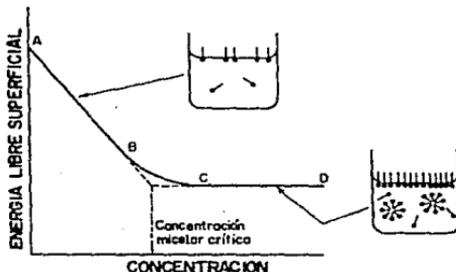


FIGURA 2.1) Variación de la energía libre superficial en función de la concentración de emulsificante.

Para explicar la acción del emulsificante, consideraremos un sistema con solo agua y emulsificante, éste último por ser una substancia superficialmente activa, posee dos regiones: una región polar que tiene afinidad por el medio acuoso y otra región no polar que no posee dicha afinidad. Los términos "Hidrofílico" e "Hidrofóbico" son utilizados para distinguir dichas regiones respectivamente.

Las moléculas de emulsificante son representadas convencionalmente por una pequeña barra con una burbuja en el extremo, la barra representa la porción hidrofóbica y la burbuja la porción hidrofílica. Muchas de las propiedades de estas moléculas provienen de la tendencia de la porción hidrofóbica a ser expulsada de la fase acuosa, mientras al mismo tiempo la porción polar es retenida por la fase acuosa, reduciéndose con esto la energía libre y favoreciendo que las moléculas se adsorban en las interfases agua/aire ó agua/monómero (ver figura 2.1).

La porción descendente (A-B) de la curva de energía libre superficial contra concentración de emulsificante, se interpreta como la sustitución gradual de la interfase aire/agua por una interfase aceite/agua, siendo esta última de menor energía libre superficial. Cuando se ha añadido suficiente emulsificante para saturar la superficie, ya no ocurre mayor reducción en la energía libre, porción (C-D) de la curva.

Para que el sistema se establezca a si mismo después de la saturación de la interfase agua/aire, debe operar un nuevo mecanismo para que la porción hidrofóbica de las moléculas pueda removerse de sus alrededores acuosos. La formación de micelas ha sido postulado como el mecanismo corriente; muchas moléculas individuales de emulsificante se arreglan de tal manera que las partes hidrofóbicas quedan en el interior de la micela y las partes hidrofílicas están en la superficie exterior. La forma más aceptada para las micelas, es esférica.

Las micelas tienen además la habilidad de embeber pequeñas cantidades de sustancias no polares que se absorben en su interior. Este fenómeno se conoce como solubilización, el monómero insoluble en agua pasa al interior hidrofóbico de las micelas, este proceso permite un aumento de la entropía debido a la mezcla de líquidos no polares. Dicho fenómeno es esencial en la polimerización en emulsión, ya que el monómero solubilizado en el interior de las micelas constituye el principal sitio o "locus" de la polimerización.

Los iniciadores utilizados en la polimerización en emulsión casi siempre son del tipo solubles en agua (como el persulfato de potasio o amonio), aunque pueden utilizarse también iniciadores parcialmente solubles como lo son los azocompuestos.

Por iniciación, se considera la totalidad de procesos que permiten que un centro propagante esté presente en el lugar de la polimerización. Estos procesos incluyen varias etapas individuales, entre las cuales se encuentran:

- Formación de radicales por descomposición del iniciador.
- Reacción con agua para la formación de otros radicales.
- Reacción con moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa.

- Transferencia de radicales o centros propagantes oligoméricos, de la fase acuosa hacia el "locus" de la polimerización.
- Iniciación de centros propagantes dentro del "locus" de la polimerización.

Dentro del sistema de emulsión, algunos otros componentes pueden estar presentes; como lo pueden ser los agentes de transferencia, por ejemplo los mercaptanos, usados para controlar el peso molecular del polímero, y los electrolitos, utilizados para regular el pH de la emulsión.

2.2 DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DEL PROCESO

2.2.1. MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN

No obstante que muchos años han transcurrido desde el descubrimiento de que las reacciones de polimerización podían llevarse a cabo vía emulsión, aún en nuestros días, a medio siglo de las primeras polimerizaciones en emulsión, no todos los aspectos del mecanismo involucrado están entendidos por completo. Una de las razones principales para ello es la multiplicidad de reactivos, aditivos y fenómenos interactuantes presentes, aun en los sistemas relativamente simples.

Al igual que para otros fenómenos, para elucidar el mecanismo de la polimerización en emulsión es necesario comenzar por tener lo que se considera como un sistema "ideal", conteniendo solamente los ingredientes esenciales: agua, un monómero insoluble en agua, emulsificante y un iniciador generador de radicales libres.

La descripción cualitativa del mecanismo, basado en el sistema ideal, fué postulada por Harkins en una serie de notas cortas entre 1945 y 1946 (1,2) y es considerada la teoría cualitativa de polimerización en emulsión más importante que ha aparecido en la literatura. La teoría está desarrollada con mucho mayor detalle en dos largos artículos (3,4) que aparecieron en 1947 y 1950 respectivamente.

En la figura 2.2 se observa una representación esquemática de un sistema de polimerización en emulsión. El sistema consiste de tres tipos de partículas: gotas de monómero emulsificado, de tamaño entre $1-10\mu$; micelas de jabón conteniendo monómero solubilizado con tamaño aproximado de 100 \AA y partículas de polímero hinchadas con monómero estabilizadas por el emulsificante teniendo un tamaño entre $500-1000 \text{ \AA}$.

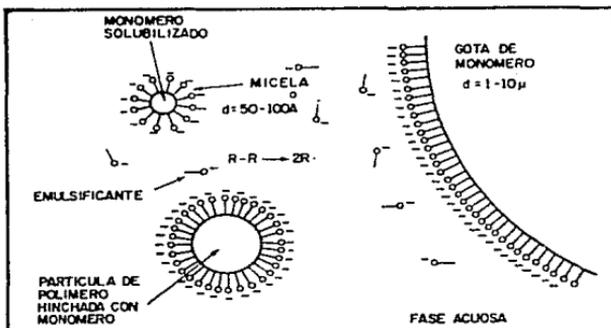


FIGURA 2.2) Representación simplificada de un sistema de polimerización en emulsión.

Conforme la reacción procede, más emulsificante es requerido para estabilizar las partículas de polímero en crecimiento, hasta que finalmente las micelas de jabón desaparecen y a medida que las partículas continúan creciendo, las gotas de monómero van disminuyendo y en las etapas finales de la reacción solamente permanecen partículas de polímero hinchadas con monómero. Los puntos principales de la teoría de Harkins son los siguientes:

- 1.- La función principal de las gotas de monómero es actuar como una reserva desde donde las moléculas de monómero pueden difundir a través de la fase acuosa hacia las micelas de jabón o partículas de latex conteniendo monómero y polímero.
- 2.- El sitio principal para la nucleación o formación de partículas de polímero son las extremadamente pequeñas cantidades de monómero solubilizado contenido en las micelas, formadas por efecto del surfactante. Por otra parte, el sitio principal para la formación de polímero son las partículas de polímero ya formadas hinchadas con monómero. Dichas partículas tienden a absorber monómero de la fase acuosa que se encuentra a su alrededor, debido a que el proceso de polimerización va consumiendo el monómero que se encuentra dentro de las partículas a medida que transcurre la polimerización, la partícula de monómero-polímero crece en tamaño y rápidamente excede el tamaño micelar desde la cual fué derivada.
- 3.- El crecimiento de una partícula de polímero-monómero tiene como consecuencia principal un aumento en su área superficial. Es por esto, que tiende a adsorber jabón monomolecular desde la fase acuosa, lo que origina la disociación de las micelas que contenían monómero pero que no había comenzado a polimerizar. Por lo tanto, el jabón "micelar" tiende a ser cambiado por jabón "adsorbido" a medida que la polimerización procede.

4.- La adsorción continua de jabón micelar sobre las partículas de monómero-polímero en crecimiento, conduce a la desaparición del jabón micelar como tal. De acuerdo a Harkins esta etapa es alcanzada relativamente pronto en la reacción entre el 10% y 20% de conversión.

5.- El continuo embebido del monómero dentro de las partículas en crecimiento de polímero-monómero, conduce a la desaparición de las gotas de monómero como una fase separada. Esto sucede después de que el jabón micelar ha desaparecido y en consecuencia el sistema contiene en esta etapa solamente partículas de polímero hinchadas con monómero.

6.- Aunque no lo plantea explícitamente, Harkins asume que la iniciación primaria de los centros activos ocurre en la fase acuosa. El punto de vista más razonable es que los centros son generados en la fase acuosa y pasan a través de las micelas y partículas de monómero-polímero por un proceso tal como la difusión al azar.

Las principales características de la teoría de Harkins mencionadas anteriormente, pueden ilustrarse esquemáticamente de acuerdo a la figura 2.3 (5).

Las partes separadas de la figura 2.3 relacionan las varias etapas del sistema de reacción desde antes de la iniciación, hasta la conversión completa. En el diagrama (a), se observa el sistema antes de que la iniciación ocurra. El emulsificante está presente principalmente como micelas, una pequeña cantidad está adsorbido sobre las gotas de monómero y una muy pequeña cantidad, está molecularmente disuelto. Algunas micelas contienen monómero solubilizado. Las gotas de monómero son mucho más grandes en comparación con las micelas y aquellas pueden tender a coalescer si el sistema no es agitado. En el diagrama (b), se muestra el sistema en la etapa inicial de la reacción, los radicales libres son generados en la fase acuosa y difunden hacia las micelas, en consecuencia, algo de polímero está ahora presente dentro de algunas micelas. En la etapa (c), todas las micelas hinchadas con monómero han desaparecido y la cantidad de jabón adsorbido sobre las gotas de monómero ha disminuido. Las partículas de latex latente están creciendo en tamaño a expensas de las gotas de monómero, que han disminuido en tamaño y número. El número de sitios de reacción es constante y también por lo tanto, la velocidad de polimerización. El monómero está difundiendo continuamente a través de la fase acuosa desde las gotas de monómero al sitio de polimerización. En la etapa (d), las gotas de monómero han desaparecido y el sistema incluye una dispersión de partículas de polímero conteniendo algo de monómero sin reaccionar. La velocidad de polimerización gradualmente disminuye debido a la merma de monómero en el sitio de reacción. El diagrama (e), representa la situación al final de la reacción, donde la polimerización se ha completado. El sistema comprende ahora una dispersión de pequeñas partículas de polímero estabilizadas con las moléculas de emulsificante original. Los radicales libres se supone, han sido destruidos y el iniciador ha sido completamente agotado.

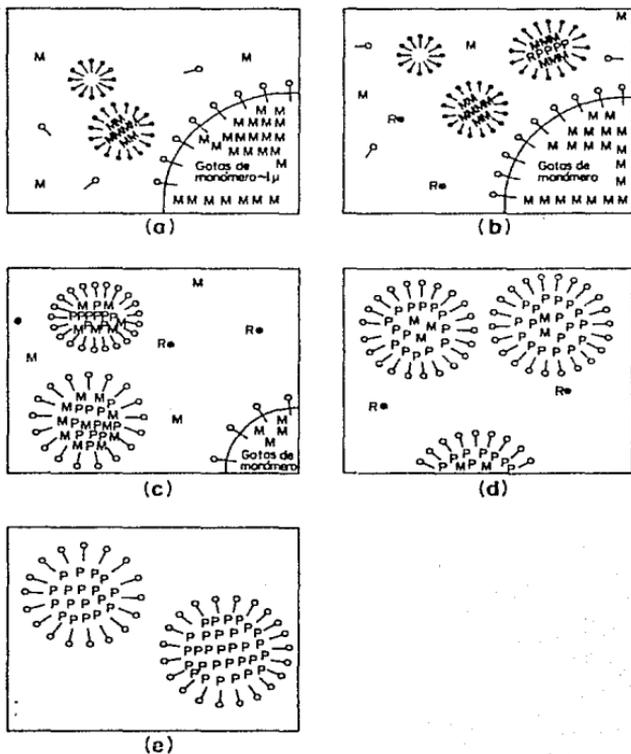


Figura 2.3) Representación de las etapas de una polimerización en emulsión ideal. —○— representa una molécula de emulsificante; M, una molécula de monómero; P, una molécula de polímero y R• un radical.

2.3 TRATAMIENTO CUANTITATIVO DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION

Según estudios experimentales en sistemas clásicos, en toda polimerización en emulsión se pueden distinguir tres intervalos (6), basándose en el número de partículas monómero-polímero "N" existentes y en la presencia de una fase monomérica separada (gotas de monómero). Sin embargo, no siempre se observan ya que existen algunos fenómenos que impiden la presencia de dichos intervalos, como pueden ser la disminución del número de partículas por efectos de aglomeración y la presencia de un monómero muy soluble en agua que favorece la formación de partículas. Como se verá más adelante en los sistemas estudiados en este trabajo, no se observa la presencia de dichos intervalos.

Si representamos la variación de la velocidad de polimerización durante el curso de la reacción, obtendremos el siguiente diagrama:

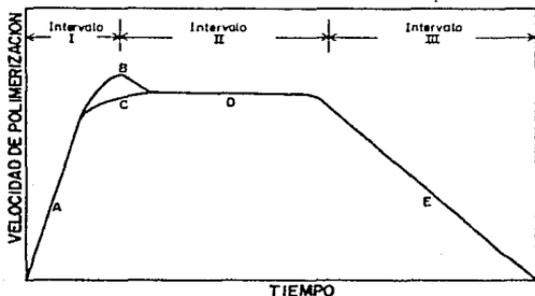


FIGURA 2.4) Representación esquemática de la variación de la conversión con respecto al tiempo.

Las diversas curvas alternativas dependen de las velocidades de iniciación, propagación y terminación. Como se observa en la figura 4, es posible distinguir tres intervalos, cuyas características son las siguientes:

INTERVALO I

Comienza con la generación de radicales libres y procede hasta que el número de partículas ha alcanzado un valor constante. Existen gotas de monómero en una fase separada.

La cinética de esta etapa depende del mecanismo de nucleación involucrado (sección AC de la curva). La nucleación de partículas conduce a un aumento en la velocidad de polimerización a través del tiempo, hasta que se alcanza un cierto número de partículas. El monómero se difunde dentro de las partículas monómero-polímero para reemplazar al que ya ha reaccionado.

El sistema reaccionante experimenta un cambio significativo durante este intervalo. El número de partículas se estabiliza a un valor que solo es una pequeña fracción de la concentración de las micelas inicialmente presentes, alrededor del 0.1% (N está en el rango de 10^3 - 10^4 partículas/ml).

A medida que las partículas crecen en tamaño y adsorben más y más surfactante, la concentración del emulsificante disminuye por abajo de su concentración micelar crítica (CMC), produciendo que las micelas inactivas se desestabilicen y desaparezcan por la disolución del surfactante.

Hacia el final del Intervalo I ó bien, en el inicio del Intervalo II, todo o casi todo el emulsificante del sistema ha sido adsorbido por las partículas de monómero-polímero. Como consecuencia, las gotas de monómero son relativamente inestables y coalescen si se suspende la agitación. El Intervalo I es generalmente el más corto, su duración varía en el rango del 2 al 15% de conversión, de acuerdo a determinaciones de Ugelstad (7). Sin embargo, si la velocidad de iniciación es lenta, el Intervalo I puede prolongarse a conversiones más altas.

A medida que los monómeros son más solubles en agua, el Intervalo I es más rápido debido a que la nucleación homogénea (la cuál discutiremos más adelante) aumenta. El máximo de la curva B se llega a observar cuando la velocidad de iniciación es suficientemente alta.

INTERVALO II

Este intervalo empieza al final del Intervalo I cuando ha terminado la formación de partículas y termina cuando el monómero presente como una fase separada desaparece. El límite superior varía considerablemente para diferentes monómeros, siendo por ejemplo: del 20% de conversión para el acetato de vinilo y aproximadamente del 70% para el cloruro de vinilo.

El volumen de las partículas aumenta proporcionalmente a la conversión, por lo que la concentración de monómero dentro de ellas se considera constante; esto implica también que la constante de terminación no varía durante el intervalo.

INTERVALO III

Cuando el monómero desaparece como una fase separada en forma de gotas, se pasa al Intervalo III. En dicho intervalo la concentración de monómero disminuye, dando como resultado un aumento en la conversión, mientras que por otro lado, el volumen de la partícula disminuye ligeramente debido a la diferencia en densidades del polímero respecto al monómero.

2.3.1. EVOLUCION DE LOS MODELOS MATEMATICOS.

A fines de los años 40's, Smith y Ewart (8-10) trataron la descripción física de Harkins en una forma cuantitativa y desarrollaron una teoría que hasta la fecha es considerada como la teoría cuantitativa canónica de la polimerización en emulsión. Su tratamiento original incluía solamente los intervalos I y II y los puntos más sobresalientes de dicha teoría pueden resumirse como sigue:

Intervalo I

Smith y Ewart consideran que todos los radicales libres son generados en la fase acuosa, por lo que un factor clave en esta teoría es la competencia existente entre las partículas de polímero ya formadas y las micelas de emulsificante, en la captura de los radicales provenientes de la fase acuosa. Smith & Ewart derivaron una ecuación para la velocidad de nucleación de partículas suponiendo una isoterma de adsorción con equilibrio irreversible para el emulsificante en el polímero.

$$\frac{dN}{dt} = K \left[\frac{f_i}{g_v} \right]^{0.4} \left[A_s(E) \right]^{0.6} \quad \text{-----} \quad (1)$$

En donde:

- f_i = Velocidad de producción de radicales
- g_v = Velocidad de crecimiento de partícula
- A_s = Área específica del surfactante
- (E) = Concentración de surfactante

K = Constante entre 0.37 y 0.53 que depende de la eficiencia de las micelas en la captura de radicales en competencia con las partículas de polímero.

El número de partículas N, predicho por la ec. (1), tiene soporte experimental para monómeros poco solubles en agua, como el estireno, y con una concentración de emulsificante en el sistema encima de su c.m.c.

Intervalo II

Smith y Ewart procuraron predecir la velocidad de polimerización y su dependencia con la concentración de los componentes presentes en el sistema de reacción. Dado que la velocidad de reacción (R_p) en una polimerización en emulsión es igual a la velocidad de reacción dentro de las partículas, el problema básico en la cinética de la polimerización en emulsión, es la determinación del número promedio de radicales por partícula (\bar{n}) cuando los radicales formados en la fase acuosa son absorbidos continuamente por las partículas, por lo tanto:

$$R_p = - \frac{dM}{dt} = K_p (M)_p n N/Na \quad \text{-----} \quad (2)$$

en donde:

- R_p = Velocidad de reacción (moles monómero reaccionado/lt emuls.)
 K_p = Constante de propagación en las partículas (lt/mol seg)
 $(M)_p$ = Concentración de monómero en las partículas (mol/lt part.)
 n = Número promedio de radicales por partícula
 N = Número total de partículas/lt emulsión
 Na = Número de Avogadro

Para el cálculo de n , Smith y Ewart consideraron un balance sobre el número de partículas de polímero teniendo n radicales (Nn) y derivaron la fórmula de recursión siguiente:

$$\begin{aligned}
 f_a Nn-1/N + (n+1)kdNn+1 + (n+2)(n+1)(kt^*/v)Nn + 2 = \\
 = f_a Nn/N + nkdNn + n(n-1)(kt^*/v)Nn \quad \text{-----} \quad (3)
 \end{aligned}$$

donde:

- f_a = Velocidad total de absorción de radicales en las partículas (molécula/seg-lt agua)
 kd = Cte. de velocidad de desorción de radicales desde las partículas (seg-1)
 kt^* = Cte. de terminación en las partículas (lt/moleculas seg)
 Nn = Número de partículas conteniendo n radicales/lt agua
 N = Número total de partículas/lt agua
 v = Volúmen de partícula (lts.)

Para la cual Smith y Ewart asumieron que prevalece el estado estacionario (Quasi Steady State Assumption "QSSA"), por lo que la variación del número de partículas con n radicales con respecto al tiempo, puede considerarse cero

$$\frac{dNn}{dt} = 0$$

Smith y Ewart consideraron diversos casos limite dependiendo del valor de n , el más útil de los cuales es el denominado caso 2 ó ideal, cuando n es igual a 1/2; puesto que es aplicable a gran cantidad de polimerizaciones en emulsión. En este caso se obtiene una velocidad de polimerización que predice satisfactoriamente los datos para el estireno.

$$R_p = \frac{k_p (M)p N}{2}$$

Una suposición clave en el modelo de Smith-Ewart es que todas las partículas son del mismo tamaño y crecen con una velocidad constante, dando por resultado:

$$\frac{dv}{dt} = \mu_p = \frac{k_p}{N_a} \frac{dm}{dp} \frac{m}{1 - \phi_m} n \quad \text{----- (4)}$$

en donde:

- μ_p = Velocidad de crecimiento en volumen (ml/hr-partícula)
- k_p = Cte. de propagación (ml/mol-hr)
- dm = densidad del monómero (gm/cc)
- dp = densidad del polímero (gm/cc)
- ϕ_m = fracción del monómero en volumen en la partícula

TEORÍA MODIFICADA DE SMITH-EWART

Desde el trabajo original de Smith y Ewart, una gran cantidad de artículos han aparecido estableciendo modificaciones y extensiones a sus resultados. Sin tratar de hacer una recopilación exhaustiva, se discutirán selectivamente desarrollos claves y los resultados más recientes reportados.

Los modelos serán discutidos de acuerdo al intervalo de interés para facilitar su descripción.

Intervalo I

Baxendale, Evans y colaboradores (11,12) después de estudiar la polimerización en emulsión del metil metacrilato (MMA), tanto en la ausencia como en presencia de emulsificante, llegaron a la conclusión que la nucleación de las partículas de polímero procedía por un mecanismo homogéneo en donde las micelas de jabón no jugaban un papel preponderante, esto fué explicado en base a la mayor solubilidad del MMA en el agua (ver tabla 2.1).

TABLA 2.1) Algunos monómeros polimerizados en emulsión y sus solubilidades en agua. (14)

MONOMERO	SOLUBILIDAD (%)
Estireno	0.271 (25 C)
Butadieno	0.081 (25 C, 1 atm.)
Cloropreno	0.110 (25 C, 1 atm.)
Metil metacrilato	1.590 (20 C)
Butil metacrilato	0.003 (25 C)
Metil acrilato	5.200 (20 C)
Butil acrilato	0.160 (20 C)
Acrilonitrilo	7.350 (20 C)
Acetato de vinilo	2.400 (20 C)
Cloruro de vinilideno	0.640 (25 C)

Fitch y Tsai (13) hicieron el primer tratamiento cuantitativo de esta teoría de nucleación homogénea, que se basa en suponer que la polimerización en solución acuosa produce oligómeros que precipitan al alcanzar una longitud crítica (jcr), simultáneamente los oligómeros pueden ser capturados por partículas ya formadas previamente, de manera que la ecuación que rige la velocidad de nucleación es:

$$\frac{dN}{dt} = \int i (1 - N\pi r^2 L) \quad (5)$$

siendo:

L = distancia promedio de difusión de un oligómero antes de su precipitación, dada por la relación de Einstein siguiente:

$$L = (2 Dwt)^{1/2} = (2 Dwjcr/kp (M)a)^{1/2} \quad (6)$$

Donde: Dw = Constante de difusión de oligómeros en el agua
t = es el tiempo entre la iniciación y precipitación, obtenido por la siguiente expresión.

$$t = \frac{jcr}{kp (M)a}$$

La ecuación (5) ha sido buena predictora suponiendo muy baja eficiencia del iniciador. Sin embargo, la mayor deficiencia es que N no depende de la concentración de emulsificante y experimentalmente se ha visto que tal dependencia si existe, aún cuando la concentración de emulsificante este por abajo de su c.m.c.

En fechas recientes, Carrá y colaboradores (14) han comprobado que los dos mecanismos de nucleación existentes: micelar y homogéneo, son complementarios en cierto grado, en el sentido de que el mecanismo homogéneo es sumamente importante abajo de la c.m.c. del emulsificante, donde el micelar desaparece; mientras que arriba de la c.m.c. la situación se invierte. Empero, la frontera divisoria entre los mecanismos no está siempre bien definida.

Para tratar de unificar ambos mecanismos, Carrá y colaboradores inician el tratamiento cualitativo considerando el caso homogéneo. La teoría de nucleación para este caso, supone que las partículas se forman por la segregación de unidades más pequeñas llamadas "embrios". La energía de formación de los embrios está dada por tres contribuciones.

$$\Delta G_f = - \frac{4}{3} r^3 (\Delta G_v + \Delta G_p) + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{-----} \quad (7)$$

donde:

- $\Delta G_v, \Delta G_p$ = Energía de condensación de unidades hidrofóbicas por unidad de volumen a partir de la solución acuosa y la reacción de polimerización, respectivamente
- γ = Energía libre interfacial que se requiere para formar el área del embrio
- r = Radio de la partícula (supuesta esférica)

ΔG_f exhibe un máximo (ΔG_f^*) a un tamaño crítico r^* . Abajo de dicho valor, las partículas son inestables, mientras que arriba de r^* se convierten en partículas estables de polímero. Por lo que la velocidad de formación de partículas queda determinada por:

$$\frac{dN}{dt} = k_p (M) a E^* \quad \text{-----} \quad (8)$$

en donde E^* es, la concentración de embrios de tamaño r^* . E^* es proporcional a f_i y a $\exp(-\Delta G_f^*/RT)$, donde ΔG_f^* es una energía de activación del proceso de nucleación. El efecto de la concentración de surfactante afecta γ y de ahí afecta a ΔG_f^* , E^* y por lo mismo, a la velocidad de nucleación, a diferencia de los modelos previos de nucleación homogénea.

Una gráfica de ΔG para diferentes concentraciones de emulsificante (E), proporciona la liga entre los mecanismos de nucleación micelar y homogéneo (ver figura 2.5).

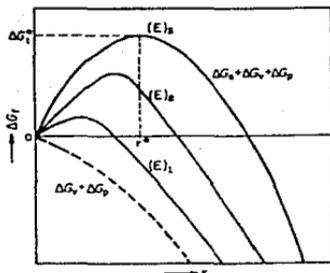


FIGURA 2.5) Energía libre de formación de embríos como una función de su tamaño r , a diferentes concentraciones de emulsificante. (14)

En esta gráfica $cmc > (E)1 > (E)2 > (E)3$ y para la línea punteada la concentración $(E) > cmc$. Para cantidades crecientes de surfactante (E) , decrece y ΔG_f^* es menor, favoreciendo la formación de núcleos estables. Para $(E) > cmc$ no se requiere añadir energía para la formación de superficie (micelas ya formadas) y ΔG_f es siempre decreciente ($a r > 0$), los embríos son entonces las micelas y son estables siempre. El surfactante libre (el que no está en micelas) puede estabilizar oligómeros y formar partículas adicionales a las micelas, por lo que los dos mecanismos de nucleación pueden estar activos.

Si $(E) \gg cmc$ el mecanismo micelar es predominante y el otro es despreciable. Este tratamiento no se ha realizado cuantitativamente y Carrá y colaboradores apuntan "La tendencia actual en el modelado de procesos de polimerización en emulsión, es incluir ambos mecanismos, micelar y homogéneo, que pueden competir en la formación de partículas de polímero".

Intervalo II

Stockmayer (15) mostró que podía resolverse analíticamente la ecuación de recurrencia de Smith-Ewart, ecuación (3), cuando se suponía estado estacionario (QSSA) donde $dNn/dt = 0$, su solución analítica con algunas correcciones hechas por O'Toole (16) tiene la forma siguiente:

$$n = \frac{a I_0(a)}{4 I_1(a)} \quad \text{-----} \quad (3)$$

Donde I_0 y I_1 son funciones de Bessel de primer orden y

$$a = (8\alpha)^{1/2} \quad \alpha = \int_a^r / (Nk_* v)$$

La magnitud del parámetro a , representa la importancia relativa del mecanismo de iniciación y terminación de cadena, mientras que el valor de α representa la velocidad relativa de desorción de radicales.

Debe notarse que el volumen de partícula (v) cambia con el tiempo, por lo que a es dependiente del tiempo y por consiguiente lo es n .

Gardon (17) resolvió numericamente la ecuación de recurrencia sin hacer la suposición del estado estacionario y despreciando la desorción de radicales. Sin embargo, sus resultados mostraron claramente la validez de la aproximación del QSSA, ya que numericamente son idénticos a los obtenidos por Stockmayer. Ambos resultados muestran que, debido al aumento en el tamaño de las partículas de polímero, n aumenta con la conversión, por lo que la velocidad de polimerización y el peso molecular promedio aumenta con la conversión. Sin embargo, para muchos casos este incremento es pequeño.

Recientemente, se ha comprobado que la desorción y reabsorción de radicales en la partícula, juega un papel predominante en la cinética de polimerización en emulsión del acetato de vinilo y del cloruro de vinilo. Harada y Nomura (18) han discutido el fenómeno de desorción de radicales y definen una velocidad de escape de radicales por transferencia al monómero, la cual depende del monómero empleado, por lo que señalan que la terminación interpartículas causada por absorción y desorción de radicales es un hecho común en muchos monómeros que deberá considerarse en estudios posteriores.

Intervalo III

La disminución en la concentración de monómero en las partículas durante el intervalo III, conduce a un aumento considerable de la viscosidad y puesto que la terminación bimolecular entre los radicales poliméricos es controlada por difusión, la reducción de la movilidad de los radicales es cada vez más pronunciada, lo que conduce a un continuo decremento en la constante de terminación k_t , que puede ser particularmente fuerte a altas conversiones, cuando la concentración de polímero es lo suficientemente alta para causar enmarcamiento de las cadenas. La disminución en k_t a mayor conversión se conoce como "efecto gel" y ha sido objeto de una gran cantidad de estudios, ya que ocasiona un aumento de radicales libres y por ende, un incremento pronunciado en la velocidad de reacción.

Desde hace tiempo, Vanderhoff (19) notó que era necesario considerar un valor de k_t inferior en dos o tres ordenes de magnitud para explicar los datos de velocidad de varios látices. Resultados similares fueron obtenidos por James y Sundberg (20) en un estudio detallado de este efecto sobre la polimerización del estireno, del cual se encontró que el efecto gel prevalece en todas las polimerizaciones por emulsión del estireno, solamente enmascarado a veces cuando el nivel de iniciador o la temperatura son bastante bajas.

Los primeros intentos en trasladar los conceptos desarrollados sobre el efecto gel en polimerización en masa hacia el contexto de la polimerización en emulsión, fueron realizados por Friis y Hamielec (21,22), en vista de que una partícula de polímero en polimerización en emulsión puede considerarse ser un microreactor de polimerización en masa con iniciación intermitente. La disminución de la constante de terminación que se observa en la polimerización en masa debe, por lo tanto, ocurrir dentro de una simple partícula de polímero, por lo que debe considerarse para la simulación de la polimerización en emulsión. Friis y Hamielec aplicaron expresiones de velocidad para polimerización en masa homogénea y desarrollaron relaciones empíricas para expresar kt como una función de la conversión y temperatura en la polimerización en masa del estireno y metil metacrilato y en consecuencia modificaron las expresiones de velocidad en el caso de su polimerización en emulsión. La modificación fué efectuada por ajuste del grupo adimensional dado por Stockmayer = av/Nkt dando nuevos valores de kt tomados de polimerización en masa a medida que la conversión aumentaba. Friis y Hamielec encontraron predicciones razonables de la curva conversión vs. tiempo para el caso del estireno y metil metacrilato a diferentes condiciones experimentales.

Recientemente, tanto Harris y Hamielec (23) como Sundberg y Baldus (24) eliminan la naturaleza empírica de la dependencia de kt con la conversión y describen un modelo matemático que utiliza el concepto de volumen libre para interpretar el efecto gel de manera que la ecuación que rige la variación de kt es:

$$kt/kto = \exp (V * (1/Vfo - 1/Vf)) \quad \text{-----} \quad (10)$$

Donde:

- kto = Valor de kt al inicio de la reacción
- $V*$ = Volumen libre crítico para un segmento del polímero
- Vfo = Volumen libre del polímero al inicio
- Vf = Volumen libre de la solución de polímero

El volumen libre de la solución de polímero puede escribirse asumiendo aditividad del volumen libre del polímero y monómero y está dado por:

$$Vf = (0.025 + \alpha_p(T-Tgp)) \phi_p + (0.025 + \alpha_m(T-Tgm)) (1 - \phi_p) \quad \text{--} \quad (11)$$

Donde:

- T = Temperatura de reacción (C)
- Tgp = Temperatura de transición vítrea del polímero
- Tgm = Temperatura de transición vítrea del monómero
- ϕ_p = Fracción en volumen del polímero
- α_p = Diferencia entre el coeficiente de expansión volumétrico del polímero en estado vítreo y fundido
- α_m = Diferencia correspondiente para el monómero

Para estimar el valor de V^* Sundberg y colaboradores utilizaron diversos datos experimentales de kt/k_{to} de trabajos anteriores, resaltando los datos de Hui y Hamielec (25), y encontraron un valor de 0.6 para el rango de temperatura 40 - 70°C para el caso del estireno y metil metacrilato, de donde utilizando dicho valor, las ecuaciones (10) y (11) por medio de un programa computacional dan el valor de kt/k_{to} en cualquier punto de la reacción.

Las ecuaciones anteriores fueron aplicadas a la polimerización en emulsión del estireno y metil metacrilato con buenos resultados, por lo que la conclusión a la que llegan Sundberg y Baldus es que la interpretación del efecto gel en polimerización en emulsión por medio del control difusional para estos dos monómeros es satisfactoria, faltando analizar sistemas que difieran significativamente del estireno y MMA para determinar la generalidad del modelo.

Como puede verse de los modelos expuestos en este capítulo, la polimerización en emulsión involucra una gran cantidad de fenómenos que hace la comprensión del mecanismo un tanto complicado; sin embargo, conforme se avanza en su conocimiento, es claro observar que los diferentes fenómenos que presenta están relacionados entre sí, como puede ser el cambio de mecanismo de nucleación homogénea a micelar dependiendo de la concentración del emulsificante, y en ciertos casos se presentan en otros tipos de polimerización, como es la disminución de la constante de terminación debido al efecto gel.

Afortunadamente, no siempre se requiere modelar a detalle todos los fenómenos ocurientes, en ocasiones es suficiente con considerar a grosso modo los cambios que están sucediendo y basta con utilizar un promedio o hacer una suposición para que el modelamiento se simplifique, logrando con esto simular con buena predicción los datos experimentales, lo que nos permite modificar y optimizar el proceso de obtención de un material determinado, pudiendo con esto desarrollar tecnologías novedosas y tener una comprensión más clara de la función y efecto de cada una de las variables involucradas en el proceso.

Sin embargo, todos los modelos presentados solo consideran un solo monómero y se sabe que a nivel industrial los polímeros que involucran varios monómeros están teniendo un gran auge, por lo que su extensión al caso de multipolímeros es de suma importancia, es por esto que en el siguiente capítulo se consideran las ecuaciones para el caso de polimerización multicomponente.

CAPITULO III

3. POLIMERIZACION MULTICOMPONENTE

Las copolimerizaciones o multipolimerizaciones son de gran importancia industrial ya que permiten diseñar un producto específico en función de las propiedades de los diferentes componentes.

En el caso de homopolimerizaciones el número de productos está limitado a su distribución de pesos moleculares (MWD). En cambio, las multipolimerizaciones permiten la síntesis de un número casi ilimitado de productos variando la naturaleza y las cantidades relativas de los diferentes monómeros.

La composición de un multipolímero puede ser muy diferente de la composición de la mezcla de monómeros, debido a la diferente reactividad de éstos.

Las ecuaciones matemáticas empleadas para representar cuantitativamente la composición del polímero producido como función de la composición de la mezcla reaccionante, se han resuelto analíticamente para mezclas de 2 y 3 monómeros, obteniéndose expresiones hasta cierto punto sencillas. Al respecto, el trabajo de Hamielec y Mac Gregor en 1983 (26), ofrece una metodología a seguir para calcular la velocidad de polimerización, composición de cadena, microestructura y distribución de pesos moleculares para copolímeros y terpolímeros tanto para procesos batch, semibatch y continuo. Dicho modelo fué desarrollado para la copolimerización en masa de estireno-acrilonitrilo y cloruro de vinilo-acetato de vinilo y con una extensión a emulsión para la polimerización de estireno-butadieno para la obtención de hule sintético, utilizando macrobalances para las diferentes especies involucradas. Sin embargo, la complejidad del tratamiento analítico aumenta considerablemente con el número de monómeros y es muy poco práctico cuando este es mayor de 2 ó 3.

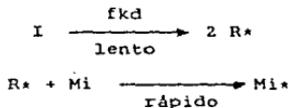
Lo anterior sugiere la conveniencia de hacer un planteamiento general del problema para cualquier número de monómeros y de resolverlo aplicando técnicas numéricas. Esta solución habilita la simulación de reactores de multipolimerización, generando la evolución en el tiempo de la composición instantánea y/o acumulada del producto y de la mezcla reaccionante.

Recientemente, Saldívar y Ríos (27) desarrollaron un modelo cinético para la polimerización de un sistema de cualquier número de monómeros aplicado a polimerización en masa, cuyo modelo y con algunas modificaciones para trasladar al contexto de polimerización en emulsión fué utilizado en el desarrollo del presente trabajo. El modelo es el siguiente:

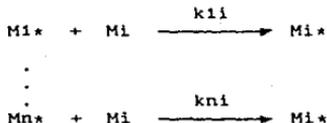
MODELO CINETICO

Si representamos por M_i a la especie monomérica i y por M_i^* a los radicales libres poliméricos que terminan en una unidad monomérica i , tenemos el siguiente esquema.

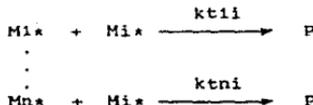
Iniciación:



Propagación (consumo de monómero i):



Terminación:



Una simplificación útil y que representa con buena aproximación los eventos físicos, es suponer que las k_{tij} son todas iguales entre sí e iguales a k_t , esto es especialmente cierto para cuando las reacciones de terminación están controladas por difusión, lo que es una buena aproximación. Asumiendo entonces el estado estacionario para la suma de los radicales M_i^* , se tiene que:

$$R_i = R_t$$

$$f_{kd}(I) = k_t \left(\sum_{i=1}^n \langle M_i^* \rangle \right)^2 \quad \text{----- (12)}$$

Por otro lado, se supone el estado estacionario para cada especie M_i^* , por lo que:

$$\sum_{j=1}^n k_{ij} \langle M_i^* \rangle \langle M_j \rangle = \sum_{j=1}^n k_{ji} \langle M_j^* \rangle \langle M_i \rangle \quad \text{-----} \quad (13)$$

$i = 1, \dots, n$

Las ecuaciones de balance de material son:

para el monómero i :

$$\frac{1}{V} \frac{d M_i}{dt} = - \sum_{j=1}^n k_{ji} \langle M_j^* \rangle \langle M_i \rangle \quad \text{-----} \quad (14)$$

$i = 1, \dots, n$

Las condiciones iniciales:

$$\langle M_i \rangle_{t=0} = \langle M_{i0} \rangle$$

Estas ecuaciones acopladas con $n-1$ ecuaciones de la ecuación (13) (dado que sólo $n-1$ de ellas son independientes) y con la ecuación (12), constituyen un conjunto de ecuaciones diferenciales y algebraicas simultáneas, para cuya solución se puede aplicar un método de integración numérico como el de Runge Kutta de 4o orden para las derivadas de las $\langle M_i \rangle$.

Para poder aplicar este método es necesario conocer al principio de cada intervalo de integración los valores de $\langle M_i \rangle$ y de $\langle M_i^* \rangle$. Las concentraciones de los monómeros se conocen al principio de la integración por las condiciones iniciales y posteriormente se van calculando numéricamente, mientras que las concentraciones de los radicales se pueden obtener resolviendo las ecuaciones (12) y (13) simultáneamente para los $\langle M_i^* \rangle$ en función de $\langle M_i \rangle$, en la siguiente forma:

De la ecuación (12)

$$\langle M_1^* \rangle + \langle M_2^* \rangle + \dots + \langle M_n^* \rangle = \left(\frac{fk_d(I)}{kt} \right)^{1/2} \quad \text{-----} \quad (15)$$

Pero para el caso de polimerización en emulsión, se tiene para la suma de los radicales poiméricos la siguiente expresión:

$$\sum_{i=1}^n \langle M_i^* \rangle = \frac{n \cdot 10 \cdot N}{Na} \quad \text{-----} \quad (16)$$

Con la ecuación (13) aplicada para $i=1, \dots, n-1$ se obtiene:

$$\begin{aligned}
 (k_{11}\langle M_1 \rangle - \sum_{j=1}^n k_{ij}\langle M_j \rangle)\langle M_1 \rangle + k_{21}\langle M_1 \rangle\langle M_2 \rangle + \dots + k_{n-1,1}\langle M_1 \rangle\langle M_{n-1} \rangle \\
 + k_{n1}\langle M_1 \rangle\langle M_n \rangle = 0 \\
 k_{12}\langle M_2 \rangle\langle M_1 \rangle + (k_{22}\langle M_2 \rangle - \sum_{j=1}^n k_{2j}\langle M_j \rangle)\langle M_2 \rangle + \dots + k_{n-1,2}\langle M_2 \rangle\langle M_{n-1} \rangle + \\
 + k_{n2}\langle M_2 \rangle\langle M_n \rangle = 0 \\
 \vdots \\
 k_{1n-1}\langle M_{n-1} \rangle\langle M_1 \rangle + k_{2n-1}\langle M_{n-1} \rangle\langle M_2 \rangle + \dots + (k_{n-1,n-1}\langle M_{n-1} \rangle - \sum_{j=1}^n k_{n-1,j}\langle M_j \rangle) \\
 \langle M_{n-1} \rangle + k_{nn-1}\langle M_{n-1} \rangle\langle M_n \rangle = 0
 \end{aligned}$$

----- (17)

Nótese que el conjunto de ecuaciones (17) con (16) constituye un sistema lineal para las $\langle M_i \rangle$ suponiendo que se conocen las concentraciones de los monómeros $\langle M_i \rangle$, lo cual ocurre en cada intervalo de integración. El sistema se puede escribir en forma más compacta utilizando notación matricial de la siguiente manera:

$$\bar{X} \bar{M}^* = \bar{Y} \quad \text{----- (18)}$$

donde: \bar{M}^* es un vector de $n \times 1$ definido por:

$$\bar{M}^* = (\langle M_1 \rangle, \langle M_2 \rangle, \dots, \langle M_n \rangle)^T$$

\bar{X} es una matriz de $n \times n$ cuyos elementos se definen como sigue:

$$X_{ij} = k_{ji} \langle M_i \rangle$$

$$i \neq j \quad i = 1, \dots, n-1 \quad j = 1, \dots, n$$

$$X_{ii} = - \sum_{r=1}^n k_{ir} \langle M_r \rangle$$

$$r \neq i \quad i = 1, \dots, n-1$$

y para el renglón enésimo

$$X_{nj} = 1 \quad j = 1, \dots, n$$

\bar{Y} es un vector de $n \times 1$ definido por $\bar{Y} = (0, 0, \dots, \frac{n^{10} N}{Na})^T$

de donde se obtiene que

$$M_* = \bar{X}^{-1} \bar{Y} \quad \text{-----} \quad (19)$$

El algoritmo de solución consiste entonces, en aplicar un método de integración en el que cada paso se evalúe primero el vector M_* por medio de la ecuación (19) y luego se calculen las derivadas definidas por las ecuaciones (14).

El mismo método puede extenderse con relativa facilidad para el caso semicontinuo si en las derivadas definidas por las ecuaciones (14) se incluye un término adicional correspondiente a la velocidad de adición de los monómeros.

$$\frac{1}{V} \frac{dM_i}{dt} = - \sum_{j=1}^n k_{ji} \langle M_j \rangle \langle M_i \rangle + \frac{R_{ai}}{V}$$

Donde R_{ai} representa la velocidad de adición del monómero "i" y V representa el volumen de la mezcla reaccionante.

La diferencia en reactividad entre los monómeros conduce, para el caso de reactores intermitentes, a heterogeneidad en la composición química del producto en función del grado de conversión. El producto inicial contendrá mayor proporción de los monómeros más reactivos los cuales se consumen rápidamente. En las etapas finales de la reacción polimerizan los monómeros menos reactivos. De esta forma, el polímero final es una mezcla de multipolímeros con diversas composiciones.

Con el objeto de ilustrar su modelo desarrollado, Saldívar y Ríos aplicaron el modelo cinético anterior para la predicción de la composición para la polimerización en masa del tetrapolímero estireno - acrilonitrilo - metil metacrilato - acrilato de butilo tanto para el caso de un reactor intermitente como para el de un CSTR, obteniéndose resultados lógicos y acordes desde el punto de vista cualitativo.

El modelo permitió observar que el Estireno es el monómero más reactivo, siendo el que se consume más rápido, enseguida el Metil metacrilato y el Acrilonitrilo. El monómero menos reactivo es el Acrilato de butilo, cuya velocidad de consumo inicial es la menor. Sin embargo, en función del tiempo la composición del multipolímero se enriquece progresivamente con el monómero menos reactivo.

Si bien la composición de un multipolímero es función de la reactividad de sus diferentes constituyentes, también depende de sus cantidades respectivas iniciales, por lo que es posible encontrar composiciones quasiazeotrópicas donde las reactividades y las concentraciones relativas de los constituyentes se encuentran en equilibrio, esto conduce a situaciones donde la composición global del multipolímero sufre variaciones relativamente pequeñas en función del tiempo de polimerización.

Los sistemas quasiazeotrópicos de polimerización multicomponente en reactores intermitentes son bastante difíciles de determinar teóricamente para el caso de más de dos constituyentes (28), por lo que el uso de modelos matemáticos como el presentado arriba pueden ser de gran utilidad para calcularlos planteando un sistema de ecuaciones en el que las composiciones del polímero sean iguales a las composiciones respectivas de la mezcla monomérica; sin embargo, dichas composiciones muy probablemente no correspondan a casos de interés práctico. Por lo tanto, si se desea obtener un polímero multicomponente con composición homogénea es necesario recurrir a procesos continuos, o a sistemas semicontinuos con la adición programada de los monómeros más reactivos de manera de mantener la composición aproximadamente constante. Es aquí donde el contar con un simulador que permita predecir la composición de la mezcla reaccionante es de gran utilidad, en vista de que la composición deseada del producto final puede ser constante a lo largo de la operación en estado estacionario, pero será muy diferente a la composición de los monómeros en la alimentación.

La composición adecuada de los monómeros puede determinarse solamente empleando un modelo matemático, permitiendo predecir el efecto de la variación en la composición del flujo de alimentación de los monómeros al reactor y para el caso de reactores continuos apreciar el efecto del tiempo de residencia sobre la conversión global y sobre la composición resultante del multipolímero.

No obstante su gran importancia práctica, los artículos publicados sobre polimerización con más de dos componentes son muy escasos, por lo que el modelo anterior es de suma importancia en este campo y constituye un punto de partida para el desarrollo del presente trabajo.

CAPITULO IV

MODELO MATEMATICO DESARROLLADO

4.1 ANTECEDENTES

Como ya fué discutido, la polimerización en emulsión es un proceso sumamente importante en la elaboración de una gran diversidad de productos aún cuando el mecanismo por el cual procede no es del todo entendido. Debido a esto, en los últimos años se han desarrollado una gran cantidad de modelos matemáticos para la simulación de reactores de polimerización en emulsión tratando de relacionar los diferentes fenómenos ocurrientes. Adicional a esto, se han publicado revisiones de gran calidad (29), donde se discuten detalladamente y con un análisis crítico una gran cantidad de los modelos hasta ahora propuestos.

La descripción matemática más completa del proceso de polimerización en emulsión está dada en el trabajo de Min y Ray (30), en el cual se presenta un simulador que conjunta todos los conocimientos dispersos hasta la fecha de su elaboración, donde se incluyen funciones de distribución para algunas de las principales características de las partículas de polímero, tales como volumen, número de radicales por partícula y longitud de la cadena polimérica. La gran complejidad del modelo completo muestra claramente las dificultades encontradas en el diseño de reactores de polimerización en emulsión y es práctica general, hacer algunas suposiciones que permitan simplificar en cierta medida el modelo matemático, además de que en la mayoría de los casos, no se requiere analizar con tanto detalle todos los fenómenos involucrados y se centra la atención en un punto particular del mecanismo.

Por otro lado, el desarrollo de ecuaciones de balance para la simulación del proceso, implica necesariamente el conocimiento del mecanismo de formación de partículas, puesto que en la polimerización en emulsión los agregados de moléculas de emulsificante juegan un papel preponderante, dado que representan los sitios para la nucleación micelar o en su defecto para que se lleva a cabo el mecanismo de nucleación homogénea.

Morbideli, Storti y Carrá (31) presentaron en 1983 un modelo que incluye explícitamente, la distribución de equilibrio y tamaño de micelas para un reactor batch de polimerización en emulsión, el modelo desarrollado fué válido para su aplicación en la simulación de algunos datos obtenidos en la polimerización del estireno y butadieno. La influencia de la concentración y tipo de emulsificante y de la fuerza iónica de la solución sobre el mecanismo de nucleación micelar, fué examinada a detalle.

Sin embargo, como se ha puesto de manifiesto anteriormente, la mayoría de los trabajos se han encaminado al estudio de procesos que involucran un solo monómero y se ha hecho poco esfuerzo para modelar matemáticamente sistemas en emulsión que involucren varios monómeros.

Es hasta en fechas recientes, por decir en los 80's, que se han incrementado los estudios para sistemas con más de un monómero. El grupo de Hofman (32) en 1981 y Hamielec en 1983 trabajaron con sistemas de 2 y 3 monómeros.

El modelo desarrollado por Hamielec y Mac Gregor (26) para copo y terpolímeros que fué usado para simular la polimerización en masa del estireno-acrilonitrilo y cloruro de vinilo-acetato de vinilo, fué extendido al proceso de polimerización en emulsión para aplicarlo al caso de la obtención de hule SBR por un proceso continuo. Es importante señalar que en este modelo, Hamielec y colaboradores aplicaron la hipótesis del estado estacionario para el cálculo de radicales poliméricos, resolviendo en forma algebraica las ecuaciones explícitas resultantes, proceso que es completamente impráctico para cuando el número de monómeros se incrementa, por lo que es evidente la conveniencia de hacer un planteamiento general del problema y resolverlo aplicando técnicas numéricas.

Otro aspecto que ha permitido la proliferación de modelos matemáticos en la polimerización de copolímeros, es la inquietud de conocer el fenómeno que determina la repartición de los monómeros en las diversas fases del sistema. En este campo sobresale Guillot (33,34) quien ha desarrollado modelos utilizando tanto coeficientes de partición, que son constantes de equilibrio empíricas, como utilizando tratamientos termodinámicos, los cuales permiten tener una idea más profunda del fenómeno que determina la repartición de los monómeros, aunque la dificultad para asignar valores a los parámetros termodinámicos han limitado su aplicación.

4.2 HACIA UN MODELO GENERALIZADO

En este trabajo se construye un modelo matemático que toma elementos de las teorías de Smith-Ewart (8) y de Gardon (35) y que, bajo las simplificaciones subyacentes en esas teorías y otras suposiciones adicionales, se extiende para un sistema de reacción en emulsión que involucra varios monómeros, utilizando para ello el esquema cinético desarrollado por Saldívar y Ríos que fué mostrado en el Cap. 3 y adaptado al contexto de la polimerización en emulsión. Asimismo, se propone un algoritmo para la solución de las ecuaciones resultantes del modelo (41).

MODELO MATEMATICO

Antes de describir las ecuaciones que rigen el comportamiento del sistema, se indicarán las suposiciones básicas hechas a lo largo del modelo.

- a) Todos los radicales libres provenientes del sistema de iniciación se generan en la fase acuosa y penetran en las micelas de emulsificante y en las partículas de polímero competitivamente, en función del área superficial ocupada por cada una de ellas.

- b) Existe polimerización en solución, la cual se sumará a la velocidad global de polimerización ocurrente en las partículas de polímero. Se hace la suposición de estado estacionario (QSSA) para los polímeros inactivos en la fase acuosa, dado que su solubilidad es considerada baja (36).
- c) El número de radicales por partícula, n , se estimará empleando la solución analítica de Stockmayer (15). Pudiéndose incluir el efecto gel en el cálculo de las constantes de terminación y por ende, en el cálculo de n .
- d) Todas las partículas son consideradas con geometría esférica y sin tener una morfología interna (8), (6), esto es, la repartición del monómero dentro de las partículas de polímero es homogénea.

En un modelo generalizado, se requieren expresiones para el cálculo del reparto de los monómeros en las diversas fases: partículas, agua y gotas de monómero. Existiendo a la fecha tres tipos de modelos para dicho cálculo.

i) El modelo más simple considera únicamente la solubilidad máxima del monómero en las partículas por medio de un parámetro de solubilidad en el polímero, el cuál se determina experimentalmente por la adición de monómero sobre su polímero hasta saturación completa. Existiendo reportados dichos valores para los homopolímeros mas comunes.

ii) El segundo modelo utiliza los denominados coeficientes de partición (K_{part}), definidos como la razón del monómero i en la fase acuosa y la fase orgánica.

$$K_{part} = \frac{\text{masa monómero } i \text{ (g) / vol. fase acuosa (lt)}}{\text{masa monómero } i \text{ (g) / vol. fase orgánica (lt)}}$$

Los coeficientes de partición o de reparto toman en cuenta la solubilidad del monómero en el agua y su repartición en las diversas fases dependiendo de la composición en la mezcla inicial. Dichos coeficientes son determinados experimentalmente con la ayuda de técnicas como la cromatografía en fase vapor.

iii) La aplicación de las ecuaciones de estado de Flory-Huggins permite el cálculo de la repartición de los monómeros en las diferentes fases. La repartición se establece mediante la solución de las ecuaciones de equilibrio termodinámico, esto es, igualdad del potencial químico de un monómero en las diferentes fases; ya que se supone que los mecanismos difusionales son suficientemente rápidos para permitir el equilibrio termodinámico (33).

En vista de que, a medida que se utiliza un modelo más completo para el reparto de monómeros es indispensable el contar con más datos experimentales y el balance de ecuaciones se hace más complejo se decidió utilizar el modelo más simple para el reparto de los monómeros, haciéndose la siguiente suposición.

e) Se alcanza un equilibrio hidrodinámico del monómero absorbido por las partículas del polímero durante los intervalos I y II.

Si el parámetro de solubilidad hidrodinámica para el monómero i es ϕ_i , se hará una ponderación molar, en base al polímero formado, para la solubilidad hidrodinámica global de la partícula, ϕ_{cp} , de tal forma que la expresión resultante será:

$$\phi_{cp} = \sum_{i=1}^n F_i \phi_i \quad \text{----- (1)}$$

siendo:

F_i = fracción molar del homopolímero i
 ϕ_i = solubilidad hidrodinámica del monómero i en la partícula
 ϕ_{cp} = solubilidad hidrodinámica global
 n = número de componentes (monómeros)

la ecuación (1) es equivalente a la expresión general para la solubilidad hidrodinámica, tomando en cuenta la fracción volumen de monómero dentro de las partículas.

$$\phi_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i}{\sum_{i=1}^n V_i + \sum_{i=1}^n V_{pi}} \quad \text{----- (2)}$$

donde:

V_i = volumen de monómero i
 V_{pi} = volumen de polímero i

Lo que permitirá una vez calculado ϕ_{cp} , mediante la ecuación (1), conocer la cantidad de monómero en las partículas por sustitución en la ecuación (2).

f) Se alcanza estado estacionario para los radicales poliméricos terminados en una especie i , tanto en la fase orgánica de las partículas $\langle Mi^* \rangle$, como en la fase acuosa $\langle Mi^* \rangle_a$.

Esto implica, que la velocidad de producción de radicales es similar a su velocidad de terminación, permitiendo así computar la concentración de radicales mediante una expresión algebraica, ya que aún cuando la concentración de radicales está en función del tiempo, el tiempo necesario para que el equilibrio se alcance es significativamente más pequeño en comparación con el tiempo de reacción.

g) Se alcanza estado cuasiestacionario para los radicales poliméricos totales en solución, de donde la expresión es la siguiente:

$$R_a = \sum_{i=1}^n \langle M_i^* \rangle_a = \left[\frac{2 f k_d I}{k_t a} \right]^{1/2} \quad \text{----- (3)}$$

Bajo estas suposiciones y tomando en consideración el modelo cinético presentado en el Capítulo III, la velocidad de conversión de los monómeros en polímero en todo el sistema,

$$- \frac{d M_i}{dt}$$

estará regida por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO's)

$$- \frac{d M_i}{dt} = V_p \sum_{j=1}^n k_{ji} \langle M_j^* \rangle \langle M_i \rangle + V \sum_{j=1}^n k_{ji} \langle M_j^* \rangle_a \langle M_i \rangle_a \quad \text{---- (4)}$$

$i = 1, 2, \dots, n$

Con condiciones iniciales $M_i(0) = M_{i0}$

Como puede observarse, el primer término de la derecha, representa la cinética de polimerización ocurrente dentro de las partículas de polímero hinchadas con monómero y el segundo término es aplicado para la polimerización en fase acuosa. Nótese que mientras el primer término aumenta durante los intervalos I y II, debido al aumento del volumen de partícula, el segundo término disminuye debido al decremento exponencial en el número de radicales en solución.

La cantidad de polímero de cada tipo dentro de las partículas, estará representado por:

$$\frac{d \langle Y_i \rangle}{dt} = - \frac{d \langle M_i \rangle}{dt}$$

$i = 1, \dots, n$

Es interesante mencionar también, que la expresión para la velocidad de polimerización en la partícula es una extensión natural del modelo de Smith y Ewart, esto puede verse más claramente si notamos que el término

$$\sum_{j=1}^n k_{ji} \langle M_j^* \rangle$$

que representa la velocidad de propagación dentro de las partículas es análogo al término

$$R_p = \frac{k_p N_t n V}{N_a V_p}$$

para la polimerización en emulsión de un solo monómero. Por lo que asumimos entonces que:

$$\sum_{j=1}^n \langle M_j^* \rangle = \frac{N_t n V}{N_a V_p} \quad \text{----- (5)}$$

Ahora bien, para la solución numérica de la ecuación (4), se requiere conocer en cada instante la concentración tanto de los radicales $\langle M_j^* \rangle$ y $\langle M_j^* \rangle_a$ ($j = 1, \dots, n$), como la concentración de monómeros, $\langle M_i \rangle$ y $\langle M_i \rangle_a$ ($i = 1, \dots, n$). En seguida se detallan la ecuaciones que nos permitirán conocer dichas concentraciones.

- Las concentraciones de radicales $\langle M_j^* \rangle$ se pueden calcular resolviendo la ecuación (5) simultáneamente con la expresión matemática del estado estacionario para cada especie:

$$\sum_{j=1}^n k_{ij} \langle M_i^* \rangle \langle M_j \rangle = \sum_{j=1}^n k_{ji} \langle M_j^* \rangle \langle M_i \rangle \quad \text{----- (6)}$$

$$i = 1, \dots, n$$

Las ecuaciones (5) y (6) resultan en un sistema algebraico lineal para las $\langle M_j^* \rangle$ de fácil solución, suponiendo que se conocen las concentraciones de los monómeros $\langle M_i \rangle$, lo cual ocurre en cada intervalo de integración. Adicionalmente, la ecuación (5) requiere expresiones para $N_t(t)$ y $V_p(t)$, las cuales se plantean más adelante.

El cálculo del número promedio de radicales por partícula, \bar{n} , se hace con la solución analítica propuesta por Stockmayer-O'Toole (16), que hace la suposición cuasiestacionaria para el número de partículas con un número determinado de radicales, misma que fué descrita brevemente en el Capítulo anterior y cuya solución citada es la siguiente:

$$n = \frac{a}{4} \frac{I_0(a)}{I_1(a)}$$

$$\text{con } a = \left[\frac{8 \text{ kd } v_p}{k t' N t} \right]^{1/2}$$

donde $I_0(a)$ y $I_1(a)$ son funciones modificadas de Bessel de primera clase y de cero y primer orden respectivamente, las cuales se pueden calcular empleando una aproximación polinomial (40).

La constante de terminación kt se puede determinar como función de la conversión empleando las ecuaciones de Friis y Hamielec (21,22) ó con algún modelo más sofisticado como el de Sundberg (24), que se basa en la teoría de volumen libre. En este trabajo no se emplearon expresiones para efecto gel por no presentarse en los sistemas estudiados.

- Las concentraciones $\langle M_j \rangle_a$ se resuelven mediante ecuaciones análogas a la ecuación (6) para la fase acuosa en el estacionario:

$$\sum_{j=1}^n k_{ij} \langle M_i \rangle_a \langle M_j \rangle_a = \sum_{j=1}^n k_{ji} \langle M_j \rangle_a \langle M_i \rangle_a \quad \text{----- (7)}$$

$i = 1, \dots, n$

que se resuelven simultáneamente con la ecuación (3).

- Las concentraciones de monómero en la partícula $\langle M_i \rangle$ se pueden conocer en cada instante considerando las ecuaciones de balance de la ecuación (4). Estas proporcionan la cantidad total de monómero remanente, tanto en las partículas como fuera de ellas, en cualquier tiempo.

La distribución del monómero en las partículas y en la fase acuosa está regida durante los intervalos I y II por las ecuaciones (1) y (2) resueltas simultáneamente con las siguientes ecuaciones:

$$V_i = f v_i V_m \quad \text{----- (8)}$$

$$i = 1, \dots, n$$

donde se ha supuesto que la distribución de volúmenes de monómeros absorbidos en las partículas depende de su distribución fuera de ellas, dado que f_{vi} es la fracción volumétrica del monómero i fuera de las partículas y V_i el volumen global del monómero i en las partículas.

Definiendo:

$$\begin{array}{l} \text{Volumen total de} \\ \text{monómeros en las} \\ \text{partículas} \end{array} \quad V_m = \sum_{i=1}^n V_i \quad \text{-----} \quad (9)$$

$$\begin{array}{l} \text{Volumen total de} \\ \text{monómero fuera de} \\ \text{las partículas} \end{array} \quad V_{mf} = \sum_{i=1}^n \frac{M_i}{d_{mi}} - V_m \quad \text{-----} \quad (10)$$

siendo: M_i = Cantidad de monómero i remanente en el sistema
 d_{mi} = Densidad del monómero i

De donde V_m es posible calcularlo fácilmente. Si partimos de la definición de ϕ_{Cp} .

$$\phi_{Cp} = \frac{\text{Vol monóm.}}{\text{Vol monóm.} + \text{Vol polím.}}$$

$$\text{Despejando: } \phi_{Cp} \text{ Vol monóm.} + \phi_{Cp} \text{ Vol polím.} = \text{Vol monóm.}$$

$$\text{Vol monóm.} = \frac{\phi_{Cp}}{1 - \phi_{Cp}} \text{ Vol polím.}$$

que puede representarse como:

$$V_m = \frac{\phi_{Cp}}{1 - \phi_{Cp}} \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{d_{pi}} \quad \text{-----} \quad (11)$$

donde: Y_i = Cantidad de polímero i
 d_{pi} = Densidad del polímero i

que junto con la ecuación (8) y un balance de monómeros, podemos obtener la concentración de monómero i dentro de las partículas.

Sabemos por definición que:

$$\begin{array}{l} \text{Fracción volumen de} \\ \text{monómero } i \text{ fuera de} \\ \text{las partículas} \end{array} \quad f_{vi} = \frac{V_{if}}{V_{mf}}$$

sustituyendo esta relación en la ecuación (8), obtenemos

$$V_i = \frac{V_{if}}{V_{mf}} V_m \quad \text{----- (8a)}$$

y tomando el balance de monómeros en el sistema

$$V_{if} + V_i = \frac{M_i}{d_{mi}} \quad \text{----- (8b)}$$

Sustituyendo la ecuación (8a) en (8b)

$$\begin{aligned} V_i \frac{V_{mf}}{V_m} + V_i &= \frac{M_i}{d_{mi}} \\ \frac{V_i d_{mi} V_{mf}}{V_m} + V_i d_{mi} &= M_i \end{aligned}$$

pero $V_i d_{mi} = M_{ip}$ (en partícula), por lo que

$$\begin{aligned} \frac{M_{ip} V_{mf}}{V_m} + M_{ip} &= M_i \\ M_{ip} \left(1 + \frac{V_{mf}}{V_m} \right) &= M_i \end{aligned}$$

$$M_{ip} = \frac{M_i}{1 + \frac{V_{mf}}{V_m}}$$

$$\langle M_i \rangle_p = \frac{M_i}{\left[1 + \frac{V_{mf}}{V_m} \right] V_p} \quad \text{----- (12)}$$

donde V_p es el volumen de partículas

En el intervalo III, cuando las gotas de monómero desaparecen la concentración de monómero en las partículas se obtiene con mayor facilidad:

$$\langle M_i \rangle = \frac{M_i}{V_p} \quad \text{----- (12a)}$$

El volumen total de las partículas se puede obtener en cada instante partiendo nuevamente de su definición:

$$V_p = \sum_{i=1}^n \frac{\text{mon } i}{d_{mi}} + \sum_{i=1}^n \frac{\text{pol } i}{d_{pi}}$$

$$V_p = \sum_{i=1}^n V_i + \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{d_{pi}}$$

$$V_p = V_m + \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{d_{pi}} \quad \text{----- (13)}$$

sustituyendo la ecuación (11) en la ecuación (13)

$$V_p = \frac{\phi C_p}{1 - \phi C_p} \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{d_{pi}} + \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{d_{pi}}$$

$$V_p = \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{d_{pi}} \left(1 + \frac{\phi C_p}{1 - \phi C_p} \right) \quad \text{----- (13a)}$$

Otra manera de calcular el volumen de las partículas y dado que este irá aumentando conforme la reacción procede durante los intervalos I y II, mientras que disminuirá por diferencias de densidades entre el monómero y el polímero durante el intervalo III, es a través de la siguiente ecuación diferencial.

$$\frac{dV_p}{dt} = R_p \left(1 + \frac{\phi C_p}{1 - \phi C_p} \right) \quad \text{----- (14)}$$

con $V_p(0) = 0$

donde:

$$R_p = \sum_{i=1}^n \frac{1}{d p_i} \frac{d Y_i}{dt} \quad \text{----- (15)}$$

De nuevo, la ecuación (14) se reduce a la ecuación de Smith y Ewart cuando se aplica al caso de un solo monómero. Si tomamos en cuenta que la velocidad de formación de polímero es proporcional a la velocidad de desaparición de monómero, tenemos que:

$$\frac{d \langle Y_i \rangle}{dt} = - \frac{d \langle M_i \rangle}{dt} = k_p \langle M \rangle \langle R \rangle$$

$$\frac{d M}{dt} = - V k_p \langle M \rangle \langle R \rangle$$

$$\frac{1}{V} \frac{d V_p}{dt} = k_p \frac{N_t}{N_a} \frac{d m}{d p} n \frac{\phi}{1 - \phi} \quad \text{----- (16)}$$

siendo: V = volumen del sistema

- Finalmente, las concentraciones $\langle M_i \rangle$ se pueden suponer que están determinadas por la solubilidad de saturación del monómero en agua o calcularse por medio de coeficientes de partición o reparto termodinámico con los parámetros de Flory-Huggins.

Ahora bien, la variación en el número de partículas con el tiempo puede calcularse utilizando las ecuaciones planteadas por Gardon (35), donde partimos de la velocidad de generación de radicales por parte del iniciador:

$$R_d = 2 f N_a K_d \langle I \rangle$$

siendo R_d el número de radicales producidos por segundo, por lt. de emulsión. Ya que los radicales producidos al penetrar en las micelas presentes en el sistema, formarán nuevas partículas donde se inicia la polimerización. Conforme las partículas crecen, su superficie permanece saturada con jabón y el área por molécula de jabón es la misma en la superficie de la partícula. Esta área constante es introducida en la teoría de emulsión por medio del

parámetro S, que representa el área superficial por centímetro cuadrado de las moléculas de emulsificante presentes en 1 ml. de emulsión. Cuyo valor puede ser calculado desde el área ocupada por una molécula de jabón (As), la concentración de emulsificante <E> en el agua y el número de Avogadro Na, por medio de la siguiente expresión:

$$S = Na As \langle E \rangle$$

Por otra parte, de acuerdo a datos experimentales se sabe que cada partícula absorbe radicales a una velocidad proporcional a su superficie, $4 r_i$.

Si n_i es el número de partículas por ml. de emulsión cuyo radio es r_i , $4 n_i r_i$ será la superficie total de todas las partículas a cualquier tiempo dado. Los radicales entrando en partículas ya existentes no nuclean nuevas partículas, solo el resto de radicales penetrando dentro de micelas formarán nuevas partículas. Por lo tanto, si N_t es el número de partículas por ml. de emulsión al tiempo t , la ecuación diferencial para la nucleación de partículas será:

$$\frac{d N_t}{dt} = \left[R_d \left(1 - \frac{4\pi}{S} \sum n_i r_i^2 \right) \right]$$

Sin embargo, debido a la suposición d) referente a la esfericidad de las partículas, tenemos que:

$$\sum n_i r_i^2 = N_t r^2$$

donde r es el radio promedio de las partículas presentes en el sistema. Además, como

$$\frac{V_p}{V_e N_t} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

se tiene que

$$r^2 = \left[\frac{3 V_p}{4 V_e N_t} \right]^{2/3}$$

por lo que finalmente llegamos a que

$$\frac{d N_t}{dt} = 2 f N a k d \langle I \rangle \left[1 - \frac{\left[4 N_t (3 V_p / V_e)^2 \right]^{1/3}}{N_a A s \langle E \rangle} \right] \text{----- (18)}$$

Las ecuaciones diferenciales resultantes, conforman el modelo matemático desarrollado y fueron integradas numéricamente empleando el método de Runge-Kutla modificado.

CAPITULO V

VALIDACION DEL MODELO

A fin de validar el modelo matemático desarrollado, este fué aplicado a dos diferentes sistemas de polimerización en emulsión, en los cuáles se cuenta con datos experimentales que permiten verificar la utilidad del simulador desarrollado. Cada uno de dichos sistemas se analiza a continuación.

5.1 SISTEMA ACRILATO DE METILO-ESTIRENO

En su tésis doctoral Walter Ramírez (36) efectuó un estudio profundo del sistema Acrilato de metilo-Estireno, en donde además de estudiar la cinética para diferentes composiciones en la mezcla inicial de monómeros, determinó la composición y microestructura de los polímeros obtenidos. Las propiedades características para dichos monómeros se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5.1 Constantes Principales del Sistema AMe/S (37)

Propiedad	Acrilato de Metilo (AMe)	Estireno (S)
Peso Molecular (g/mol)	86.09	104.15
Densidad del Monómero (g/ml)	0.9	0.9
Volumen molar 25 oC (ml/mol)	95.7	115.7
Indice de Refracción a 20 oC	1.404	1.546
Solubilidad en agua a 50 oC (g/lt)	56.0	0.30
Coefficiente de partición (50 oC)	0.07	0.0015
Tasa de reactividad	0.17	0.75
Densidad del polímero (g/ml)	1.15	1.05
Relación monómero/polímero (25 oC)	5.43	1.27
Temp. de transición vítrea (oC)	6	105

Dentro de su trabajo experimental, W. Ramírez midió la solubilidad de los monómeros en agua y los coeficientes de partición para diferentes composiciones del sistema AMe/S. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Solubilidad en agua y Coeficientes de Partición (a 50 oC) del Sistema AMe/S

Composición Promedio f AMe	Solubilidad (g/lt)		Coeficientes de Partición	
	AMe	S	AMe	S
1.00	55.3	---	0.075	---
0.75	53.4	0.952	0.071	0.0034
0.50	57.8	0.670	0.070	0.0011
0.25	53.0	0.362	0.069	0.0004
0.00	--	0.333	---	0.0003

Adicionalmente, en el trabajo de W. Ramirez también se midió el grado de hinchamiento del copolímero por el monómero, es decir, la solubilidad máxima del monómero en las partículas para diferentes composiciones, de donde es posible calcular la relación monómero/polímero para cualquier composición del copolímero por medio de un ajuste de los datos. Obteniéndose la siguiente función:

$$\frac{M}{P} = 4.288 F \text{ AMe} + 1.256$$

con esta expresión y en vista de que para este sistema se cuenta con los datos para los coeficientes de partición para las composiciones estudiadas; se decidió incluir en el modelo matemático el balance para el reparto de los monómeros tomando en cuenta dichos coeficientes, sustituyendo así las ecuaciones 1 y 2 planteadas en el Capítulo 4 (Suposición e) y calculando el volumen total de las partículas V_p (Ecuación 13a) sumando los volúmenes de monómero y polímero presente en las partículas. El balance de materia y la resolución del sistema de ecuaciones resultantes se muestra en el Anexo 1, en donde se observa que para el inicio de la polimerización, cuando aun no existe polímero, la resolución del balance conduce a una ecuación cuadrática para el monómero presente en las gotas de monómero. En tanto que la solución para el sistema cuando ya existen partículas y por lo tanto polímero, resulta en una ecuación cúbica que puede resolverse fácilmente utilizando un método de Newton-Rapson dentro del programa.

5.1.1. Polimerizaciones Simuladas

De las polimerizaciones estudiadas por W. Ramirez se simularon las efectuadas por el proceso batch (por lotes) con una composición en la mezcla inicial de monómeros (AMe/S en fracción mol) de: 75/25, 50/50 y 25/75 para una cantidad constante de agua. Las condiciones que se mantuvieron fijas para los diferentes experimentos fueron:

Temperatura de polimerización:	50	oC (+/- 0.5 oC)
Velocidad de agitación:	250	rpm
Presión:	1	atmósfera
Agua:	600	gramos
Persulfato de Potasio:	0.333	gramos/lt agua
Lauril Sulfato de Sodio:	3.3	gramos/lt agua

Los datos experimentales que se encuentran reportados para dichos experimentos, además de los mencionados con anterioridad, son: Conversión vs tiempo de reacción; composición molar vs conversión global, diámetro y número de partículas promedio en función de la conversión, así como la superficie cubierta por molécula de emulsificante (As).

A partir de los datos experimentales se hicieron regresiones polinomiales para encontrar la función que relacionara el número de partículas promedio con la conversión para cada uno de los sistemas estudiados. En las gráficas 5.1, 5.2 y 5.3 se muestra el ajuste realizado, en donde polinomios de tercer grado mostraron un excelente ajuste. Dichos polinomios fueron incluidos dentro del modelo para optimizar el cálculo del número de partículas en función de la conversión ya que las ecuaciones teóricas son débiles en esta predicción. El aumento gradual en el número de partículas se atribuye a la presencia del acrilato de metilo en la fase acuosa, ya que por ser un monómero altamente soluble en agua conduce a la formación de oligoradicales, los cuales al alcanzar una longitud crítica precipitan formando un núcleo de polímero donde continua la reacción. Otra posibilidad es que los oligoradicales de tamaño inferior a la longitud crítica sean absorbidos por partículas de polímero preexistentes.

Los resultados de las simulaciones y la comparación con los datos experimentales se muestran en la gráfica 5.4 a la 5.8. Los datos cinéticos utilizados para la simulación tomando el monómero 1 como Acrilato de Metilo y el monómero 2 como Estireno, son:

Parámetro Cinético	Valor Utilizado	
kp (1,1)	335	lt/mol-seg
kp (1,2)	1970.6	lt/mol-seg
kp (2,1)	166.7	lt/mol-seg
kp (2,2)	125	lt/mol-seg
Iniciador	1.23 E-03	mol/lt
kd	3.0 E-06	1/seg
kt en agua	4.0 E+06	lt/mol-seg
kt en partícula	2.12 E+07	lt/mol-seg
Emulsificante	0.0115	mol/lt agua
Temperatura	50	oC
Incremento de tiempo	1	seg.

5.1.2. Interpretación de Resultados

Como puede observarse de las gráficas 5.4, 5.5 y 5.6 el modelo predice con buena aproximación el grado de conversión a lo largo de la reacción para los 3 sistemas evaluados. Sin embargo, haciendo un análisis más a detalle de cada una de las gráficas puede verse que a medida que la conversión aumenta, la curva simulada se aleja de los datos reales, comenzando esta desviación a conversiones inferiores a medida que el contenido de Estireno se incrementa, de tal manera que la simulación para el sistema de AMe/S con una relación de monómeros 75/25 es la que más se acerca a los datos experimentales. Dichas diferencias pueden entenderse más fácilmente si analizamos las curvas de composición de los polímeros formados.

En la gráfica 5.8 se muestra la simulación de la composición promedio del copolímero formado como función de la conversión global. En este caso los resultados experimentales son predichos de manera excelente, en vista de que la composición del copolímero solo es función de las tasas de reactividad de los monómeros, por lo que el tiempo y por lo tanto las constantes cinética no intervienen en dicho cálculo.

Para explicar el porque, a medida que se incrementa el contenido de estireno la desviación en conversión es mayor, debemos recordar que el estireno posee una temperatura de transición vítrea (Tg) muy por encima de la temperatura de reacción, de donde de acuerdo a los estudios efectuados por Harris y Hamielec (23) cuando la temperatura de polimerización es menor que la Tg del polímero a ser sintetizado, una transición vítrea ocurre y una conversión límite es alcanzada, en donde el monómero residual actúa como un plastificante abatiendo la Tg del polímero formado; sin embargo, a medida que el contenido de monómero remanente disminuye, la Tg del polímero se incrementa y la velocidad de reacción para las reacciones de propagación disminuye rápidamente, aproximándose a velocidades que son típicas para polimerizaciones en estado sólido. Dicho comportamiento se conoce como efecto vítreo, el cual no se encuentra modelado en el presente trabajo por quedar fuera del alcance del mismo.

Tomando los valores de composición para los copolímeros de la figura 5.8, podemos calcular a grosso modo la Tg del copolímero usando la ecuación de Fox para Tg (39).

$$\frac{1}{Tg_{cp}} = \frac{F_{AMe}}{Tg_1} + \frac{F_S}{Tg_2}$$

AMe/S	F AMe	Tg copolímero (°C)
75/25	0.7	30
50/50	0.4	58
25/75	0.22	77

Es claro observar, que para el caso del sistema con relación 75/25 la T_g del copolímero está por abajo de la temperatura de reacción y por lo tanto el efecto vítreo no es significativo, no siendo así para los otros dos sistemas, por lo que podemos concluir que el efecto vítreo es el fenómeno que impide que se alcance la conversión completa, tomando más tiempo el llegar a una conversión dada a medida que se incrementa el contenido de estireno, esto último puede verse más claro en la gráfica 5.7 donde se ve la tendencia a tener tiempos de reacción mayores para el sistema con mayor contenido de estireno.

Finalmente, en las gráficas 5.9, 5.10 y 5.11 se muestra la simulación para la composición instantánea y acumulada del copolímero, de donde resalta que por ser el acrilato de metilo el monómero más soluble en agua, permanece en esta fase hasta las etapas finales de la reacción, obteniéndose para el caso del sistema 75/25 un copolímero que es prácticamente poliacrilato de metilo en las etapas de finales de la reacción, disminuyendo este efecto conforme se incrementa la cantidad de estireno. También puede observarse que en los momentos iniciales de la polimerización se tiene un copolímero rico en AMe, ya que el mecanismo de nucleación se da en el agua en donde existe mayor concentración de este monómero.

5.2 SISTEMA BUTADIENO-ACRILONITRILO

Con el fin de evaluar el modelo matemático en un proceso semicontinuo se eligió el sistema butadieno-acrilonitrilo (Bd/AN) por contar con datos experimentales obtenidos en el grupo de I&D de IRSA, en donde se estudió la cinética de reacción para una composición determinada. Las propiedades características para dichos monómeros se muestran a continuación:

Tabla 5.3 Constantes Principales del Sistema Bd/AN

Propiedad	Butadieno (Bd)	Acrlonitrilo (AN)
Peso Molecular (g/mol)	54.0	53.0
Densidad del Monómero (g/ml)	0.60	0.88
Indice de Refracción a 20 oC	1.516	1.515
Solubilidad en agua a 75 oC (g/lt)	0.82	75.0
Coefficiente de partición (25 oC)	0.04	0.1
Densidad del polímero (g/ml)	0.88	1.12
Temp. de transición vítrea (oC)	-77	105

Al igual que en el sistema anterior, se utilizó el balance para el reparto de los monómeros utilizando coeficientes de partición en el modelo.

5.2.1. Polimerización Simulada

Se efectuó la simulación para la polimerización semicontinua del sistema Bd/AN con una relación de monómeros 90/10 (fracción mol).

Con los datos experimentales para el número de partículas, se efectuó una regresión polinomial para encontrar la función que predice dicho parámetro (ver Gráfica 5.12); la disminución en el número de partículas a tiempos de conversión mayores se atribuye a la aglomeración de las mismas por tratarse de un elastómero con un alto contenido de butadieno.

Los resultados de la simulación y la comparación con los datos experimentales se muestran en las gráficas 5.13 y 5.14. Los datos cinéticos utilizados para la simulación tomando el monómero 1 como Butadieno y el monómero 2 como Acrilonitrilo, son:

Parámetro Cinético	Valor Utilizado
kp (1,1)	183 lt/mol-seg
kp (1,2)	126150 lt/mol-seg
kp (2,1)	610 lt/mol-seg
kp (2,2)	2523 lt/mol-seg
kto monómero 1	7.8 E+07 lt/mol-seg
kto monómero 2	7.8 E+07 lt/mol-seg
Iniciador	4.5 E-03 mol/lt
Eficiencia iniciador	0.4
kd	6.0 E-05 1/seg
kt en agua	7.8 E+07 lt/mol-seg
kt en partícula	7.8 E+07 lt/mol-seg
Emulsificante	0.0043 mol/lt agua
Temperatura	75 oC
Incremento de tiempo	1 seg.
Tiempo inicial dosif.	30 mins.
Tiempo final dosif.	210 mins.

5.2.2. Interpretación de Resultados

Como puede observarse de la gráfica 5.13 el modelo predice adecuadamente el comportamiento cinético de la polimerización en emulsión del sistema Bd/AN. Mostrando desviación a conversiones superiores al 30% debido a que el control difusional en la reacción de terminación (efecto gel) comienza a ser importante a partir de esta conversión; sin embargo, para este caso no se cuenta aún con una expresión de efecto gel para la constante de terminación, por lo que el modelo predice una velocidad de reacción menor a la real. Empero, a conversiones más altas la diferencia es nula, permitiendo así el determinar el ciclo de reacción con gran precisión.

En la gráfica 5.14 se muestra la simulación para la composición promedio del copolímero comparada con dos corridas experimentales. En este caso los datos experimentales muestran una mayor variación a lo largo de la reacción, debidas posiblemente a que a nivel piloto el control en la dosificación de monómeros y el control de temperatura de la reacción no es muy preciso, ocasionando variaciones en la velocidad de reacción. Sin embargo, los valores de ambas corridas están muy cerca de los valores simulados.

La gráfica 5.15 muestra las curvas simuladas para la composición instantánea y acumulada del copolímero, de donde es interesante observar que en el momento que se termina la dosificación de los monómeros a los 210 minutos, el copolímero se va enriqueciendo cada vez más en butadieno, indicio de que el acrilonitrilo prácticamente se agotó dentro del sistema. De esto último resalta la importancia de contar con un simulador que permita predecir la composición instantánea del copolímero, ya que como puede verse en la figura, la composición acumulada no muestra ninguna variación significativa; sin embargo, en las etapas finales de la reacción se tiene un copolímero con prácticamente puro polibutadieno.

Otra de las ventajas de contar con un simulador es la posibilidad de ensayar con diferentes flujos y tiempos de adición de monómeros para obtener un material más homogéneo y con mejores propiedades finales.

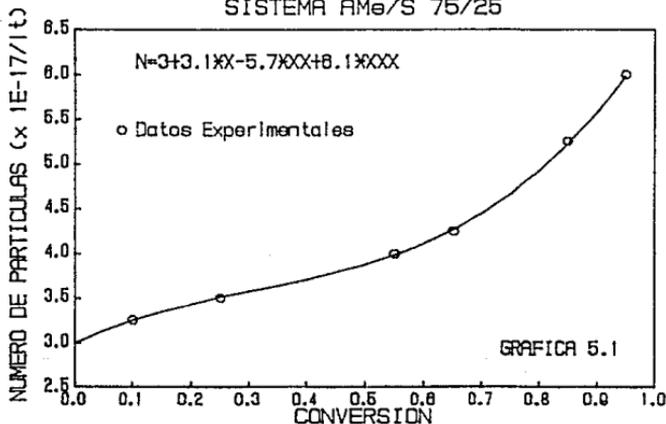
5.3 CONCLUSIONES

Aún cuando no estaba incluido en el modelo original, el considerar el reparto de monómeros por medio de coeficientes de partición permitió predecir con exactitud la composición del polímero formado, siendo la modificación al modelo relativamente fácil. Sin embargo, cabe mencionar que el balance planteado fué desarrollado únicamente para dos componentes, por lo que para tener un modelo generalizado tendría que plantearse el balance general para n monómeros.

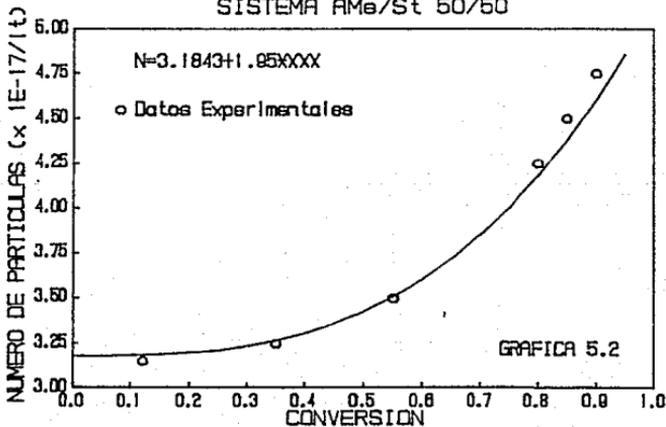
Los dos sistemas evaluados presentan un comportamiento poco común en la generación del número de partículas, por lo que fué necesario el ajustar dicho parámetro con ayuda de los datos experimentales.

Si bien existen algunos otros fenómenos por incluir en el modelo, como pueden ser el efecto gel y el efecto vítreo, que no implican una gran dificultad en su incorporación por ser expresiones relativamente sencillas; la dependencia de dichos fenómenos con la naturaleza del sistema implican un tratamiento general. Sin embargo, en fechas recientes se está trabajando arduamente en obtener un modelo fenomenológico que permita obtener una expresión general; al respecto sobresale el trabajo de Chiu y colaboradores (38) que predicen las constantes de propagación y de terminación para copolímeros, tomando únicamente las constantes individuales para cada monómero, basados en fenómenos de difusión, para mayor detalle ver referencia.

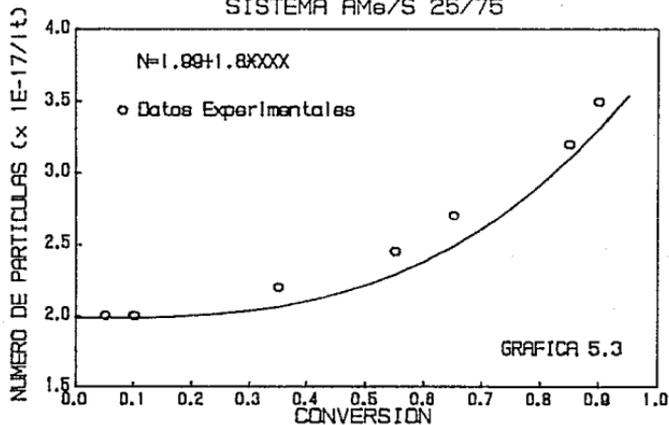
AJUSTE DE NUMERO DE PARTICULAS SISTEMA AMe/S 75/25



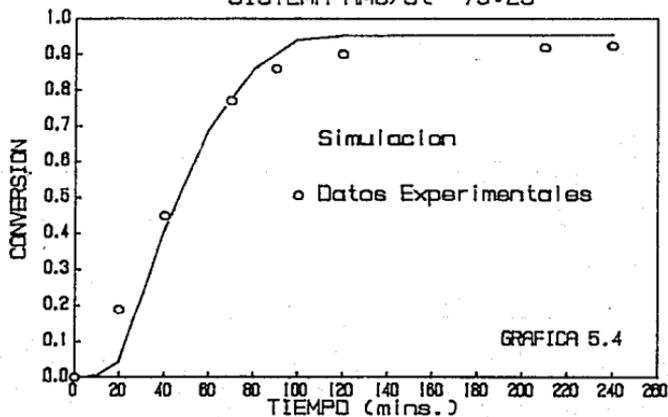
AJUSTE DE NUMERO DE PARTICULAS SISTEMA AMe/St 50/50



AJUSTE DE NUMERO DE PARTICULAS SISTEMA AMe/S 25/75

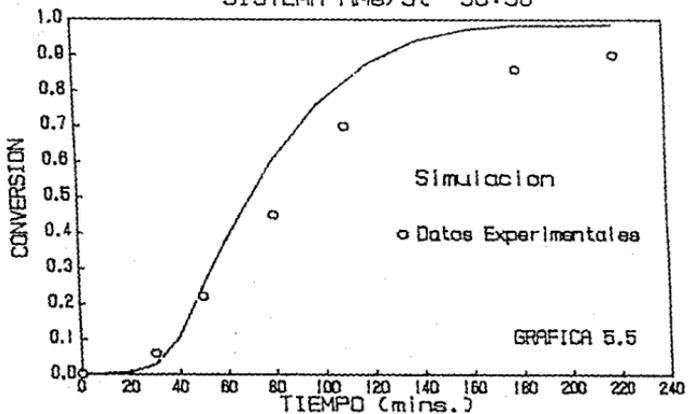


VALIDACION DEL MODELO SISTEMA AMe/St 75:25



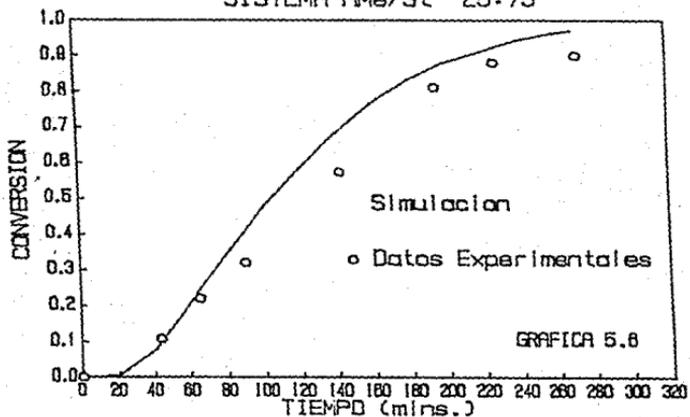
VALIDACION DEL MODELO

SISTEMA AMe/St 50:50

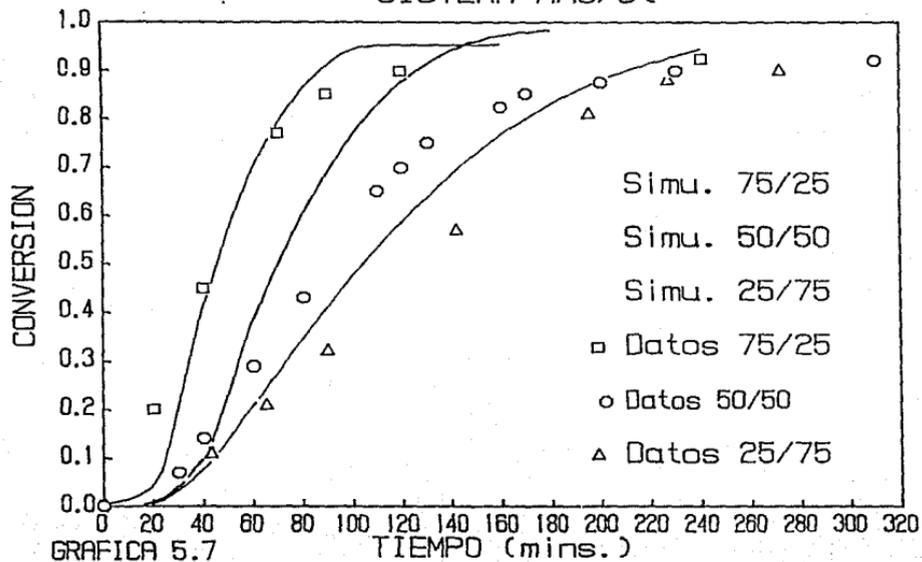


VALIDACION DEL MODELO

SISTEMA AMe/St 25:75



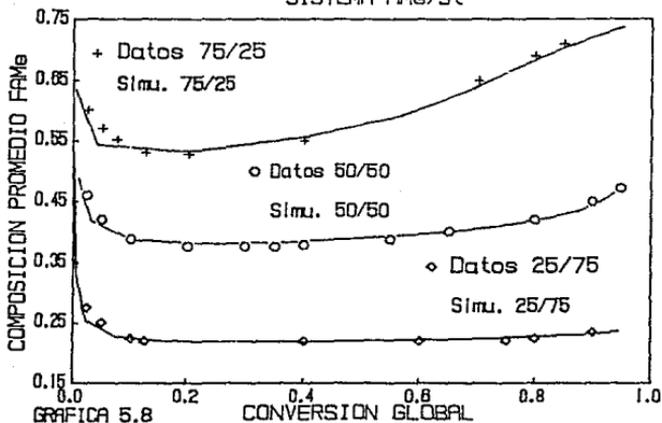
VALIDACION DEL MODELO SISTEMA AMe/St



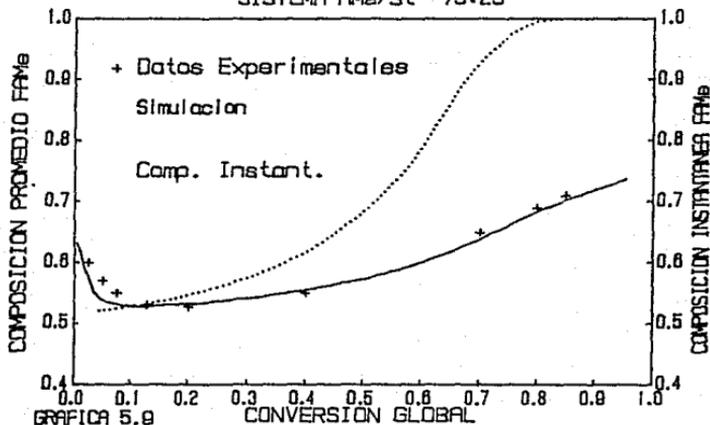
GRAFICA 5.7

TIEMPO (mins.)

VALIDACION DEL MODELO SISTEMA AMe/St

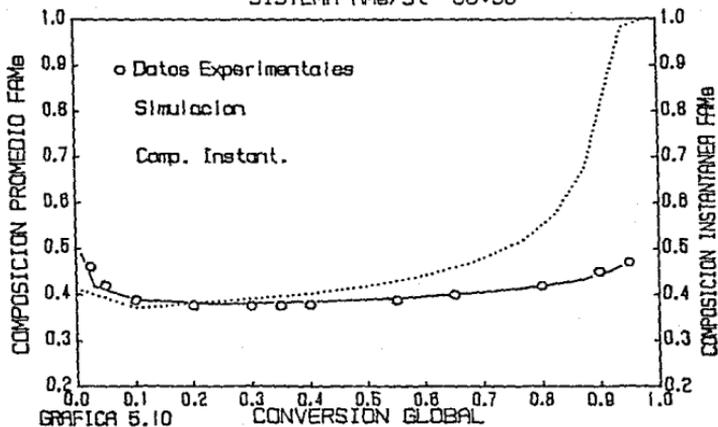


VALIDACION DEL MODELO SISTEMA AMe/St 75:25



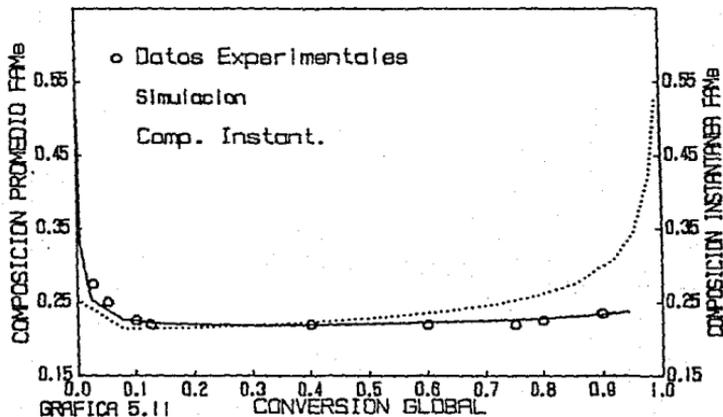
VALIDACION DEL MODELO

SISTEMA AMe/St 50:50



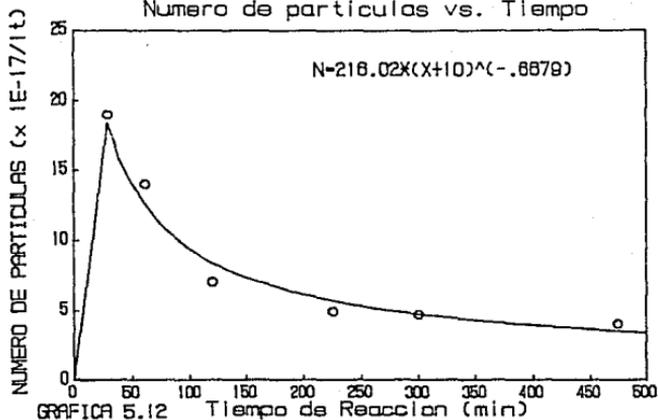
VALIDACION DEL MODELO

SISTEMA AMe/St 25:75



CINETICA Bd/AN

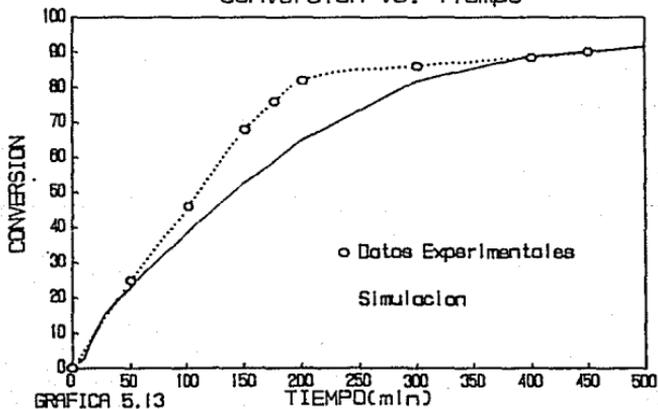
Numero de particulas vs. Tiempo



GRAFICA 5.12

CINETICA Bd/AN

Conversion vs. Tiempo



GRAFICA 5.13

CAPITULO VI

CONCLUSIONES GENERALES

La gran mayoría de los modelos para la polimerización en emulsión consideran que la reacción en fase acuosa es despreciable y que la polimerización se lleva a cabo en las partículas de polímero impregnadas con monómero. Evidentemente estos modelos no son válidos para sistemas en donde intervienen monómeros solubles en agua y para el "arranque" de la reacción puesto que no se han formado partículas de polímero.

En este trabajo se incluye la polimerización en solución en fase acuosa y el modelo propuesto, si se aplica desde el inicio de la polimerización (Conversión = 0) y explica satisfactoriamente los resultados experimentales de los sistemas evaluados.

Por otra parte, la mayoría de los modelos hasta ahora propuestos para tratar de explicar la polimerización en emulsión, incluso en el caso de homopolímeros, dividen la reacción en tres etapas:

I. Nucleación

II. Etapa de velocidad constante

III. Agotamiento del monómero residual

Por cada etapa proponen una ecuación diferente (6) y es necesario realizar una serie de cálculos para encontrar los límites de cada uno de los intervalos.

En el presente trabajo se propone una sola ecuación para la velocidad de reacción (Ecuación 4 Cap. IV) que se aplica indiferentemente en cualquiera de los intervalos mencionados, resultando particularmente útil para aquellos sistemas donde no se observa claramente la distinción de los tres intervalos, como es el caso de los sistemas analizados, que por tener un monómero significativamente soluble en agua en el primero de ellos y el que se presente aglomeración de partículas en el segundo caso no se observa con facilidad los límites de cada intervalo.

La utilidad del modelo desarrollado, estriba en contar con una herramienta que permite elucidar los fenómenos ocurrientes dentro de una polimerización en emulsión (efecto vítreo y/o efecto gel) en el caso de que los datos experimentales no concuerden con la simulación y en el momento que se entienda lo que sucede y por lo tanto se tenga una buena predicción, utilizar la simulación para diseñar procesos de mayor eficiencia y materiales óptimos que posean las características deseadas, con el consiguiente ahorro, tanto en tiempo y costo por no tener que efectuar una gran cantidad de corridas experimentales innecesarias.

La primera etapa en el desarrollo de tecnología para la producción de polímeros con múltiples componentes debería incluir la simulación del sistema específico mediante un modelo similar.

ANEXO 1

BALANCE PARA EL REPARTO DE MONOMEROS CONSIDERANDO
COEFICIENTES DE PARTICION

Si definimos como:

M1 = masa del monómero 1 en partícula
M2 = masa del monómero 2 en partícula

Ma = masa del monómero 1 en gotas
Mb = masa del monómero 2 en gotas

ma = masa del monómero 1 en el agua
mb = masa del monómero 2 en el agua

M1R = monómero 1 total remanente
M2R = monómero 2 total remanente

tendremos el siguiente balance de materia para cada uno de los monómeros:

$$M1R = M1 + Ma + ma \quad \text{-----} \quad (1)$$

$$M2R = M2 + Mb + mb \quad \text{-----} \quad (2)$$

Si sabemos que las partículas de polímero se hinchan con monómero(s) hasta un valor dado, podemos incluir una ecuación que nos describa dicho comportamiento.

$$\frac{M1 + M2}{P} = X \quad \text{-----} \quad (3)$$

donde: P = polímero formado o presente en el sistema
X = solubilidad máxima de monómero en el polímero

Si consideramos de acuerdo a Guillot (34), que la difusión del monómero presente en las gotas hacia las partículas es instantánea, podemos suponer que la composición es prácticamente la misma en ambas fases para cada intervalo de tiempo, de aquí que podemos escribir la siguiente relación:

$$\frac{M1}{M2} = \frac{Ma}{Mb} \quad \text{-----} \quad (4)$$

que junto con la expresión para los coeficientes de partición para cada monómero:

$$K_{part} = \frac{\text{masa monómero } i \text{ (g) / vol. fase acuosa (lt)}}{\text{masa monómero } i \text{ (g) / vol. fase orgánica (lt)}}$$

$$K_1 = \frac{m_a/V_{ag}}{\frac{M_1 + M_a}{\frac{M_1+M_a}{d_{m1}} + \frac{M_2+M_b}{d_{m2}} + \frac{P}{d_p}}} \quad \text{----- (5)}$$

$$K_2 = \frac{m_b/V_{ag}}{\frac{M_2 + M_b}{\frac{M_1+M_a}{d_{m1}} + \frac{M_2+M_b}{d_{m2}} + \frac{P}{d_p}}} \quad \text{----- (6)}$$

donde: V_{ag} = Volumen de agua (lt)
 d_{m1} = densidad del monómero 1 (g/lt)
 d_{m2} = densidad del monómero 2 (g/lt)
 d_p = densidad del polímero (g/lt)

nos proporcionan un sistema de 6 ecuaciones con seis incógnitas, dado que la cantidad de monómero remanente y la cantidad de polímero formado es conocida a cada intervalo de integración.

Sin embargo, cabe recordar que al inicio de la polimerización no se cuenta con polímero y por ende de partículas, por lo que el sistema de ecuaciones puede reducirse como se muestra a continuación.

ARRANQUE DE LA POLIMERIZACION

Al inicio, el monómero presente en el sistema solo puede encontrarse en las gotas de monómero y solubilizado en el agua, por lo que las expresiones pueden reducirse a lo siguiente:

$$M_{1R} = M_a + m_a \quad \text{----- (1a)}$$

$$M_{2R} = M_b + m_b \quad \text{----- (2a)}$$

ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

$$K1 = \frac{ma/\sqrt{Vag}}{\frac{Ma}{dm1} + \frac{Mb}{dm2}} \quad \text{-----} \quad (5a)$$

$$K2 = \frac{mb/\sqrt{Vag}}{\frac{Ma}{dm1} + \frac{Mb}{dm2}} \quad \text{-----} \quad (6a)$$

De donde despejando ma de la ecuación 1a y mb de la ecuación 2a y sustituyendo en las ecuaciones 5a y 6a respectivamente, llegamos a las siguientes expresiones.

$$\frac{K1 Ma}{\frac{Ma}{dm1} + \frac{Mb}{dm2}} = \frac{M1R - Ma}{Vag} \quad \text{-----} \quad (1')$$

$$\frac{K2 Mb}{\frac{Ma}{dm1} + \frac{Mb}{dm2}} = \frac{M2R - Mb}{Vag} \quad \text{-----} \quad (2')$$

Dividiendo 1' entre 2' y reordenando llegamos a

$$Mb = \frac{K1 Ma M2R}{K1 Ma + M1R K2 - Ma k2} \quad \text{-----} \quad (7a)$$

Sustituyendo Mb en la ecuación 1' y reordenando y agrupando términos, llegamos a la siguiente ecuación cuadrática para calcular Ma :

$$A (Ma)^2 + B (Ma) + C = 0 \quad \text{-----} \quad (8a)$$

donde los términos A, B y C equivalen a:

$$A = dm_2 (K_2 - K_1)$$

$$B = dm_2 K_1 M_1R - 2 dm_2 K_2 M_1R - dm_1 K_1 M_2R - dm_1 dm_2 K_1 Vag + dm_1 dm_2 K_1 K_2 Vag$$

$$C = dm_2 M_1R K_2 + dm_1 K_1 M_1R M_2R - dm_1 dm_2 K_1 K_2 M_1R Vag$$

resolviendo la ecuación cuadrática se calcula el valor de M_a y se sustituye en la ecuación 7a y se determina el valor de M_b . Con estos valores se resuelven las ecuaciones 1a y 2a y se encuentra el valor de m_a y m_b respectivamente.

RESOLUCION DEL BALANCE PARA EL REPARTO DE MONOMEROS

Ahora bien, para el caso cuando ya se tiene polímero en el sistema, la solución del sistema de ecuaciones es el siguiente:

Se despeja de la ecuación 1 el valor de $M_1 + M_a$ y se sustituye en la ecuación 5, lo mismo se hace despejando el valor de $M_2 + M_b$ de la ecuación 2 y sustituyendolo en la ecuación 6, obteniéndose las siguientes expresiones:

$$K_1 = \frac{m_a/Vag}{M_1R - m_a} \quad \text{----- (5')} \\ \frac{M_1+M_a}{dm_1} + \frac{M_2+M_b}{dm_2} + \frac{P}{dp}$$

$$K_2 = \frac{m_b/Vag}{M_2R - m_b} \quad \text{----- (6')} \\ \frac{M_1+M_a}{dm_1} + \frac{M_2+M_b}{dm_2} + \frac{P}{dp}$$

dividiendo la ecuación 5' entre la 6' y reordenando terminos llegamos a la siguiente ecuación:

$$m_a = \frac{K_1/K_2 m_b M_1R}{M_2R - m_b + K_1/K_2 m_b} \quad \text{----- (7)}$$

Sustituyendo la ecuación 7 en la ecuación 6' y haciendo algebra para agrupar los diferentes términos, llegamos a la siguiente ecuación cúbica para calcular mb:

$$A (mb)^3 + B (mb)^2 + C (mb) + D = 0 \quad \text{---- (8)}$$

donde los términos A, B, C y D equivalen a :

$$A = (dm1/dm2) (K1/K2) - dm1/dm2$$

$$B = dm1 K2 Vag - dm1 K1 Vag + M1R + 2(dm1/dm2) M2R - (dm1/dm2) (K1/K2) M2R + (dm1/dp) P - (dm1/dp) (K1/K2) P$$

$$C = dm1 K1 Vag M2R - 2 dm1 K2 Vag M2R - M1R M2R - dm1/dm2 (M2R)^2 - (dm1/dp) P M2R$$

$$D = dm1 (M2R)^2 K2 Vag$$

Una vez determinado el valor de mb resolviendo la ecuación cúbica, se sustituye su valor en la ecuación 7 y se determina el valor de ma.

Con los datos de mb y ma calculados, se resuelven las ecuaciones 1, 2 y 4 simultáneamente, quedando una expresión de la siguiente forma:

$$\frac{M1}{M2} = \frac{Ma}{Mb} = \frac{M1R - ma - M1}{M2R - mb - M2} \quad \text{----- (4')}$$

despejando M2 de la ecuación 3 y sustituyendola en la ecuación 4', obtenemos después de reordenar términos:

$$M1 = \frac{X P (M1R - ma)}{M2R - mb + M1R - ma} \quad \text{----- (9)}$$

de donde se calcula el valor de M1 y ya con este valor es posible calcular M2 por medio de la ecuación 3. Por último se calculan los valores para Ma y Mb por medio de las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

- (1) HARKINS, W.D., J. Chem. Phys., Vol.13, 381, (1945)
- (2) HARKINS, W.D., J. Chem. Phys., Vol.14, 47, (1946)
- (3) HARKINS, W.D., J. Am. Chem. Soc., Vol.69, 1428, (1947)
- (4) HARKINS, W.D., J. Polym. Sci., Vol.5, 217, (1950)
- (5) DUCK, E.W., Encyclopedia of Polymer Science & Technology, Vol.5, Interscience, p. 804, (1976)
- (6) GARDON, J.L., "Emulsion Polymerization Theory" en Encyclopedia of Polymer Science & Technology, Supplement, Vol.1, Interscience, (1976)
- (7) UGELSTAD, J. and F.K. Hansen, Rubber Chemistry and Technology, Vol.49, 3, (1976)
- (8) SMITH, W.V. and R.H. Ewart, J. Chem. Phys., Vol.16, 592, (1948)
- (9) SMITH, W.V., J. Am. Chem. Soc., Vol.70, 3695, (1948)
- (10) SMITH, W.V., J. Am. Chem. Soc., Vol.71, 4077, (1949)
- (11) BAXENDALE, J.H., M.G. Evans and J.K. Kilham, Trans. Faraday Soc., Vol.42, 668, (1946)
- (12) BAXENDALE, J.H., S. Bywater and M.G. Evans, Trans. Faraday Soc., Vol.42, 675, (1946)
- (13) FITCH, R.M. and C.H. Tsai, "Polymer Colloids", editado por R.M. Fitch, Ney York NY, (1971)
- (14) CARRA, S.M., Morbidelli and G. Storti, Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions p. 483-512, (1985)
- (15) STOCKMAYER, W.H., J. Polymer Sci., Vol.24, 314, (1957)
- (16) O'TOOLE, J.T., J. Appl. Polym. Sci., Vol.9, 1291, (1965)
- (17) GARDON, J.L., J. Polymer Sci., A-1, Vol.6, 665, (1968)
- (18) HARADA, M., M. Nomura, W. Eguchi and S. Nagata, Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., Vol.16, 217, (1975)
- (19) VANDERHOFF, B.M.E., J. Polymer Sci., Vol. 33, 487, (1958)

- (20) SUNDBERG, D.C. and D.R. James, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., Vol.18, 903, (1980)
- (21) FRIIS, N. and A.E. Hamielec, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., Vol.12, 251, (1974)
- (22) FRIIS, N. and A.E. Hamielec, en "Emulsion Polymerization", Editado por I. Piirma y J.L. Gardon, ACS Symposium Series, Vol.24, 82, (1976)
- (23) HARRIS, B., A.E. Hamielec and L. Marten, American Chemical Society, Washington, DC., p.315-326 (1981)
- (24) SUNDBERG, J. en "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization", Ed. por D. Bassett y A.E. Hamielec, ACS Symposium Series Vol. 165, 327, (1981)
- (25) HUI, A.W. and A.E. Hamielec, J. Appl. Polymer Sci., Vol.16, 749, (1972)
- (26) HAMIELEC, A.E and J.F. MacGregor, Proc. Int. Berlin Workshop on Polymer Reaction Eng. Berlin, Germany, Oct., (1983)
- (27) SALDIVAR, E. y L. Rios G., Modelo Matemático y Simulación para Polimerización Multicomponente, VI Encuentro AMIDIQ, Cholula, Puebla (1985)
- (28) RIOS, L. and J. Guillot, J. Macromol. Sci. Chem., Vol.12, 1151, (1978)
- (29) MACGREGOR, J.F., A. Penlidis and A.E. Hamielec, AIChE Philadelphia Summer National Meeting, August 19, (1984)
- (30) MIN, K.W. and W.H. Ray. J. Macro. Sci.Rev. Macro. Chem. Vol.C11, 177, (1974)
- (31) MORBIDELLI, M., G. Storti and S. Carrá, J. Appl. Polym. Sci. Vol.28, 901-919, (1983)
- (32) HOFFMAN, T.W., Course Notes for Polymer Reaction Engineering Short Course presentado en Mc.Master University, Ch.4 (1981)
- (33) GUILLOT, J., Makromol. Chem., Rapid Commun. Vol.1, 697, (1980)
- (34) GUILLOT, J., Polymer Reaction Engineering, 147-164, (1986)

- (35) GARDON, J.L., J. Polymer Sci., A-1, Vol.6, 623, (1968)
- (36) RAMIREZ, W., These pour l'obtention du DIPLOME DE DOCTORAT devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON (1987)
- (37) BANDRUPT, J., Polymer Handbook. E.H. Immergut. 2nd. Ed., II45-51 (1975)
- (38) CHIU, W. Y., G.M. Carrat y D.S. Soong. Macromolecules. Vol. 16, p. 348-357 (1983)
- (39) FOX, T. Bull. Amer. Phys. Soc., Vol.1, 123 (1956).
- (40) ABRAMOWITZ, M., Stegun, I.A., Handbook of Mathematical Functions. Ed. Dover, N.Y., pp. 374-378 (1970)
- (41) SALDIVAR, E. y J. Revilla V., Polimerización Multicomponente en Procesos en Emulsión: Modelo Matemático, VII Encuentro AMIDIQ, Oaxtepec, Morelos (1986)