



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

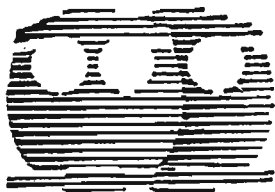
FACULTAD DE QUIMICA

**SIMULACION DE HOMOPOLIMERIZACION EN
EMULSION DE ESTIRENO, ACETATO DE VINILO Y
MONOMEROS ACRILICOS, USANDO EL
SIMULADOR EMULPOLY.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA

PRESENTA
ROSA AILI RAMIREZ VILLASEÑOR



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES 2005
FACULTAD DE QUIMICA

m. 348551



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 esta 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.

PRESIDENTE

Prof. Joaquín Palacios Alquisira

VOCAL

Prof. Carlos Guzmán de las Casas

SECRETARIO

Prof. Eduardo Vivaldo Lima

1er. SUPLENTE

Prof. Enrique Saldívar Guerra

2do. SUPLENTE

Prof. Rafael Herrera Nájera

SITIO DONDE SE
DESARROLLO EL TEMA

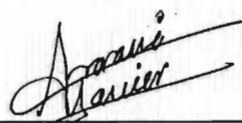
ANEXO AL LAB. D-324, EDIF. D,
FAC. DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA



Prof. EDUARDO VIVALDO LIMA

SUSTENTANTE



ROSA AIL RAMÍREZ VILLASEÑOR

Hay que disfrutar de la vida,
porque cuando te mueres no te
llevas nada. Total mundo ahí
te quedas, quien te carga tan
pesado.

Bocorro Villaseñor González.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Rosa Aili Ramírez

Villaseñor

FECHA: 29-Septiembre-03

FIRMA: [Firma]

A mi madre:

Con todo el amor de que soy capaz, porque eres la persona que más admiro en la vida, le has dado un sentido a mi vida como no te imaginas, gracias a ti soy lo que soy. Estoy tan orgullosa de ser tu hija, que si Dios me diera la oportunidad de elegir a mi madre te elegiría a ti.

A mi padre:

Con amor y respeto, gracias a sus consejos y apoyo. Te admiro mucho, porque has hecho un gran esfuerzo para vencer a la enfermedad y seguir en pie. Además porque sé que aunque no lo digas me quieres mucho.

A Suz:

Por hacerme entender cuán importante es terminar de estudiar, porque cuando nadie estuvo de acuerdo con mi decisión, ella estuvo allí para apoyarme y sé que siempre estará allí para apoyarme y aconsejarme. Gracias por brindarme esos sabios consejos cuando más los he necesitado y hacerme ver la realidad de las cosas.

A Coco:

Porque aunque muchas veces no estás de acuerdo conmigo sé que me quieres y sé que siempre tendré tu apoyo. Gracias por brindarme las palabras de aliento que necesitaba escuchar en los momentos de profunda tristeza y en los momentos que deseaba no continuar.

A Ceci:

Porque siempre ha estado, esta y estará allí para escucharme, apoyarme y aconsejarme. Porque en esos precisos momentos siempre tiene las palabras exactas para expresarse, diciendo la verdad en todo momento, aún sabiendo que quizás pueda ser cruel, además sé que soy la hermanita que siempre soñó. Me siento orgullosa de ser tu amiga. Gracias por estar allí siempre.

A Chris:

Porque sé que siempre estará allí cuando la necesite, para escucharme, consolarme, aconsejarme (aunque al final hago lo que se me da la gana) y otras veces para golpearme, pero en fin sé que después de todo nuestra amistad es hermosa y verdadera. Gracias por permitirme ser tu amiga.

A Anibal:

Porque se que realmente es mi amiga y siempre esta dispuesta a escucharme y aconsejarme. Además de que es una mujer fuerte, que me ha enseñado que siempre hay que seguir adelante pase lo que pase. Gracias por compartir tu tiempo conmigo.

Al Sr. Gabriel Quevara:

Por su valiosa ayuda para seguir avanzando en mis estudios.
Muchas gracias.

Agradezco al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por su asesoría, su paciencia, conocimientos, pero sobre todo por el gran ser humano que existe dentro de él.

Agradezco al CONACYT, Proyectos 31170-U y U40259-Y, por beca de tesis de licenciatura y financiamiento al proyecto, respectivamente.

Agradezco a DGAPA-UNAM, Proyecto PAPIIT IN120599, por financiamiento al proyecto.

INDICE

Introducción	1
Objetivos	2
Estructura de la tesis	3
Capítulo 1	4
1. Polimerización en emulsión	4
1.1. Conceptos básicos	4
1.2. Polimerización en emulsión	4
1.2.1. Ventajas de la polimerización en emulsión	6
1.2.2. Mecanismos de polimerización en emulsión	7
1.2.3. Etapas de una polimerización en emulsión ideal	8
1.3. Función del emulsificante	10
Capítulo 2	12
2. Modelo de Smith y Ewart	12
2.1. Determinación del número de partícula de polímero	13
2.2. Factores que gobiernan la tasa de polimerización en partículas	16
Capítulo 3	22
3. Simulador Emulpoly	22
3.1. Introducción	22
3.2. Emulpoly	23
3.3. Descripción del modelo en que se basa Emulpoly para simular la polimerización en emulsión	26
3.3.1. Iniciación	27
3.3.2. Nucleación y crecimiento de partícula	29
3.3.2.1. Nucleación micelar	29
3.3.2.2. Nucleación homogénea	32
3.3.3. Balances de masa para radicales en la fase acuosa	34
3.3.4. Modelos recientes sobre nucleación de partículas	41
3.3.5. Consideraciones específicas sobre modelos de nucleación	42
3.4. Partición del monómero en homopolimerización en emulsión	44
3.4.1. Aproximación empírica	45
3.4.2. Aproximación teórica: equilibrio termodinámico	47
3.5. Desorción	50

Capítulo 4	55
4. Simulaciones de homopolimerización en emulsión	55
4.1 Simulaciones de homopolimerización en emulsión de estireno	56
4.2 Simulaciones de homopolimerización en emulsión de acetato de vinilo	73
4.3 Simulaciones de homopolimerización en emulsión de monómeros acrílicos	78
4.3.1 Simulaciones de homopolimerización en emulsión de acrilato de etilo	78
4.3.2 Simulaciones de homopolimerización en emulsión de acrilato de butilo	80
4.3.3 Simulaciones de homopolimerización en emulsión de metacrilato de metilo	84
Capítulo 5	92
5.1. Conclusiones	92
Referencias	94
Apéndice A. Nomenclatura	98
Apéndice B. Procedimiento de simulación con el simulador Emulpoly	103
Apéndice C. Ecuaciones del modelo	107

INTRODUCCIÓN

A los polímeros los podemos encontrar en donde quiera que vayamos, ya sea en una casa, en una tienda, en un taller, etc. Dado que son muy utilizados en la vida actual, los podemos observar en juguetes, trastes, llantas, pinturas, etc. Los polímeros se han convertido en un material indispensable ya que no hay lugar en donde no sean utilizados¹.

Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones muy variadas. Hacia los años 30 del siglo XX, fue cuando la ciencia de los polímeros comenzó a surgir, y más tarde vino el gran desarrollo de la tecnología de estos materiales².

Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas.

El vocablo polímero significa una molécula constituida por la repetición de una unidad más simple: el mero³ o monómero¹.

Existen varias definiciones de polímero pero una muy clara es la siguiente: "Cualquier sustancia natural o sintética integrada por muchas partes o elementos unidos por un enlace covalente, que posee un alto peso molecular, comúnmente superior a 10,000"³.

Existen varios procesos para la síntesis de los polímeros, uno de los cuales es la polimerización en emulsión, que es muy utilizada en la industria.

El estudio de la polimerización en emulsión se inició desde antes de 1940 y más extensivamente a partir de 1970. Diversos autores han publicado trabajos teóricos-experimentales, empezando con Harkins en 1940 y seguido por otros, en los que se ha estudiado el proceso de polimerización en emulsión, la mayoría para el estireno, y en los cuales se han propuesto modelos matemáticos que representan a dicho sistema⁴.

La polimerización en emulsión es uno de los procesos mediante el cual se puede polimerizar una gran variedad de compuestos orgánicos. Esta polimerización, la cual sigue un mecanismo de adición, ocurre en un medio líquido, casi siempre acuoso, y produce un fluido lechoso llamado "látex".

• N.T. Mero del latín merus; puro, simple y que no tiene mezcla de otra cosa.

Un sistema de polimerización en emulsión debe contar con lo siguiente: monómero, medio de dispersión, surfactante e iniciador. Cuando estos elementos estén en cantidades balanceadas y en un cierto intervalo de temperatura, se formará una emulsión de gotas de monómero en el medio de dispersión continuo.

El proceso de polimerización en emulsión es ampliamente empleado para la producción a escala comercial de poliacrilatos, polibutadieno y poliestireno. Los productos obtenidos tienen numerosas aplicaciones, como pinturas, esmaltes, tintas, adhesivos, textiles y muchas otras⁵.

La polimerización en emulsión presenta algunas ventajas sobre los procesos de polimerización en masa, en solución y en suspensión, las cuales se exponen a continuación:

- 1.- El agua proporciona un excelente medio de transmisión de calor, de tal manera que absorbe la energía liberada por la reacción de polimerización.
- 2.- Se pueden formar rápidamente polímeros de alto peso molecular.
- 3.- El peso molecular y el grado de polimerización pueden controlarse con relativa facilidad, obteniendo un producto con características específicas y reproducibles.
- 4.- Las condiciones de operación, principalmente la temperatura son relativamente fáciles de controlar⁶.

Objetivos de este trabajo:

Los objetivos que se pretende alcanzar en esta tesis son los siguientes:

- 1) Entender y usar un programa de simulación sofisticado para homopolimerización en emulsión
- 2) Modelar la homopolimerización en emulsión con un simulador semicomercial (Emulpoly, de la Universidad de Waterloo, Ontario, Canadá).
- 3) Reproducir los resultados de homopolimerización reportados en J. Gao, A. Penlidis⁷.
- 4) Comparar resultados y evaluar el desempeño del simulador.

Estructura de la Tesis

Esta tesis está compuesta por cinco capítulos:

Capítulo 1)

Este primer capítulo contiene conceptos básicos acerca de la polimerización en emulsión, así como los mecanismos y ventajas de la polimerización en emulsión. En este capítulo se proporciona la información necesaria para hacer más comprensible el capítulo 2.

Capítulo 2)

El segundo capítulo se basa en la teoría de Smith y Ewart¹² la cual nos da información acerca de los mecanismos de polimerización en emulsión.

Capítulo 3)

El tercer capítulo nos describe el funcionamiento del simulador Emulpoly⁷.

Capítulo 4)

En este capítulo se muestran y analizan las simulaciones realizadas para homopolimerización en emulsión, comparando contra las simulaciones reportadas por Gao y Penlidis⁷

Capítulo 5)

Finalmente, en el capítulo cinco se plantean las conclusiones generales acerca de las simulaciones realizadas.

CAPITULO 1.

1. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

1.1. Conceptos básicos

Homopolímeros⁸

Son los polímeros más simples, formados por una sola clase de unidad repetitiva (mero) y tienen la forma:



i simboliza el número de unidades monoméricas A, incluidas en la cadena molecular. A representa la estructura química de la unidad monomérica: X y Y son los grupos presentes al principio y al final de la secuencia. Ya que todas las unidades son idénticas, sólo son posibles dos tipos de homopolímeros:

- 1) Homopolímeros lineales.
- 2) Homopolímeros ramificados que pueden formar redes tridimensionales.

Emulsión⁹

Definición: La emulsión es un sistema de dos fases que consta de dos líquidos parcialmente miscibles, uno de los cuales es dispersado en el otro en forma de gotas. La fase dispersa, discontinua o interna es el líquido desintegrado en glóbulos. El líquido circundante es la fase continua o externa.

1.2. Polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión consta de un monómero parcialmente soluble en la fase continua, estabilizado como gotas con la ayuda de un emulsificante, el cual también forma micelas. Se agrega un iniciador soluble en la fase continua, por lo que la iniciación ocurre en la fase continua. Los radicales libres oligoméricos formarán partículas, ya sea por migración a las micelas, o por precipitación y estabilización con el emulsificante. La propagación y terminación ocurrirá principalmente en la fase partícula.

El proceso de polimerización en emulsión tiene varias ventajas con respecto a otros procesos de polimerización. La polimerización en emulsión es un proceso único en el cual se puede producir

un incremento significativo en el peso molecular del polímero sin ocasionar decrementos en la rapidez de polimerización. Es decir, se pueden obtener altos pesos moleculares y alta rapidez de polimerización en forma simultánea, lo cual no es posible en polimerización por radicales libres en masa, solución, dispersión o suspensión.

El estado físico del sistema en emulsión hace más fácil el control del proceso. Los problemas térmicos y de viscosidad son menos significativos que en la polimerización en masa. Los productos de la polimerización en emulsión pueden en algunos casos ser empleados directamente sin más separaciones, con apropiadas operaciones de mezclado. Tales aplicaciones involucran recubrimientos, acabados en las superficies, ceras para piso y pinturas¹⁰.

La polimerización en emulsión es uno de varios procesos por los cuales una variedad de compuestos orgánicos no saturados puedan ser polimerizados.

Hay cuatro ingredientes básicos requeridos para una polimerización en emulsión. Éstos son: (1) el monómero, (2) el medio de dispersión, (3) el emulsificante, (4) el iniciador. Cuando la cantidad correcta de los ingredientes se mezcla en un envase conveniente dentro de cierta gama de temperaturas, una emulsión de las gotitas del monómero se forma en el entorno de dispersión continuo. El iniciador hace que las moléculas del monómero polimericen. Cuando la polimerización concluye, se obtiene una emulsión estable de las partículas de polímero.

1. Monómero: Los monómeros orgánicos polimerizados comúnmente usando este proceso incluyen el acetato del vinilo, ácido acrílico y metacrilato de metilo, y especialmente sus ésteres orgánicos, tales como acrilatos y metacrilatos butílicos y etílicos. Además, el acrilonitrilo, el butadieno, y el estireno son monómeros muy importantes debido a su uso en la fabricación de hule.
2. Medio de dispersión: Es posible realizar la polimerización en emulsión en medios distintos al agua, sin embargo el agua además de su precio barato y ventajas ambientales, proporciona un medio excelente para poder disipar adecuadamente el calor generado por la reacción exotérmica de polimerización.
3. Emulsificante: Una amplia variedad de tensoactivos pueden funcionar como emulsificante. Estos materiales solubilizan al monómero hasta cierto punto y permiten la formación de la emulsión de la fase orgánica del monómero en la fase continua (agua). Después tienen la función de estabilizar el producto de la emulsión, es decir el polímero.

4. **Iniciador:** La polimerización en emulsión ocurre siguiendo un mecanismo de radicales libres. La función del iniciador es proveer de radicales libres, que alternadamente conducen a la propagación de las moléculas del polímero¹¹. La iniciación ocurre en la fase acuosa. Después de unas cuantas adiciones de monómero por propagación, los radicales oligoméricos migran al interior de las micelas, formando partículas.

1.2.1. Ventajas de la Polimerización en emulsión.

Las principales ventajas de la polimerización en emulsión son las siguientes:

1. En muchas aplicaciones el látex es ideal para usarse en pinturas, recubrimientos superficiales, adhesivos, tratamiento textil, hule¹⁰.
2. El peso molecular y el grado de polimerización pueden ser controlados fácilmente para poder obtener un producto que tiene características específicas y reproducibles¹¹.
3. Se puede operar en forma continua, sin grandes complicaciones.
4. El medio de dispersión involucra invariablemente agua, eliminando el uso de solventes caros así como su recuperación, reduciendo el riesgo de incendios por la alta inflamabilidad de los solventes orgánicos.
5. Pueden obtenerse simultáneamente alta rapidez de polimerización y alto peso molecular.
6. El control de la iniciación, propagación, transferencia de cadena y reacciones de terminación, es más fácil debido a las bajas temperaturas de polimerización que van desde 0 hasta 80 grados centígrados¹⁰.
7. Mejor control de temperatura, debido a la mejor transferencia de calor a bajas viscosidades.
8. La coagulación entre partículas de polímero es mínima, lo que evita la formación de productos pegajosos.
9. Es posible interrumpir la polimerización en cualquier etapa para añadir otros materiales necesarios para modificar las características del polímero acabado.
10. Es posible tener un adecuado control de la distribución del tamaño de partícula¹¹.
11. En contraste con las polimerizaciones en solución, la viscosidad del látex es independiente del peso molecular del polímero que contiene. Se pueden obtener altas concentraciones de polímero con bajas viscosidades. Existe facilidad para la transferencia de calor y el transporte de materia a través de bombas y tuberías.

Las condiciones bajo las cuales la polimerización por radicales es llevada a cabo, son de dos tipos, homogéneas y heterogéneas.

Algunos sistemas homogéneos pueden llegar a ser heterogéneos conforme la polimerización transcurre, debido a la solubilidad del polímero en el medio de reacción.

Es usual encontrar que las polimerizaciones comerciales se efectúan por cualquiera de éstas dos formas, aunque puedan existir otras que inicien con un sistema homogéneo de polimerización y terminen con un sistema heterogéneo de producto; tal es el caso de la polimerización en dispersión¹⁰.

Hay, sin embargo, algunas desventajas de la polimerización en emulsión. La presencia del emulsificante y otros componentes dificultan el obtener polímero puro¹¹.

1.2.2. Mecanismo de la Polimerización en emulsión¹⁰.

Las moléculas de emulsificante forman agregados llamados micelas, conteniendo 100 o más moléculas en la micela. Las moléculas de emulsificante contienen una parte hidrofóbica y otra hidrofílica. Las micelas adoptan forma esférica, con la parte hidrofóbica de cada molécula dirigida hacia el centro de la micela. Una micela tiene un diámetro de aproximadamente 50 Å. El número de micelas normalmente encontradas en 1 ml de solución es del orden de 1×10^{18} .

Al adicionar monómeros insolubles en agua, tales como estireno, bajo ciertas condiciones de agitación, se obtienen finas gotas estabilizadas por el emulsificante, con dimensiones aproximadas de 10,000 Å. Una pequeña cantidad de monómero es solubilizada por las micelas que crecen aproximadamente hasta 2 veces su tamaño original.

Este sistema contiene: a) una fase acuosa externa que contiene muy bajas concentraciones de monómero disuelto, b) gotas de monómero dispersas en la fase acuosa y c) micelas de emulsificante que contienen monómero solubilizado.

Después de la iniciación, la polimerización procede dentro de las partículas de látex en crecimiento. El emulsificante es adsorbido por estas partículas en crecimiento. La adsorción del emulsificante es rápida y continúa en la superficie de las partículas de látex impregnadas de

monómero, reduciendo la concentración de emulsificante disuelto en la fase acuosa y en forma micelar.

El proceso anterior se denomina intervalo I de polimerización o etapa de nucleación, tal como lo muestra la figura 1.1. Durante este intervalo la rapidez de polimerización aumenta progresivamente.

Las partículas de látex en crecimiento son abastecidas con monómero continuamente por difusión a través de la fase acuosa. Estas partículas crecen conforme la polimerización prosigue. Esta etapa de rapidez de polimerización constante se conoce como intervalo II de la polimerización en emulsión.

Todo el monómero libre tiene que difundirse al interior de las partículas de látex. El monómero se acaba gradualmente y la rapidez de polimerización decae. La polimerización cesa completamente cuando todo el monómero en las partículas es consumido. Esta etapa se caracteriza por un decrecimiento gradual de la rapidez de polimerización, conocida como intervalo III de polimerización.

Para una mejor comprensión de la Figura 1.1, se presenta un análisis detallado que indica qué sucede en las distintas etapas de una polimerización en emulsión ideal.

1.2.3. ETAPAS DE UNA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN IDEAL

- a) Etapa anterior a la iniciación. En esta etapa se tiene una fase acuosa externa, baja concentración de monómero disuelto, emulsificante disuelto, gotas de monómero dispersas, e iniciador (persulfato de potasio) soluble en agua.
- b) Etapa I de polimerización. En esta etapa se tiene todo lo mencionado en el inciso anterior, además de partículas de látex que contienen polímero impregnado con monómero y ninguna o una molécula de radical libre oligomérico.
- c) Etapa II de polimerización. En esta etapa se tiene una fase acuosa externa, baja concentración de monómero disuelto, y partículas de látex en crecimiento.

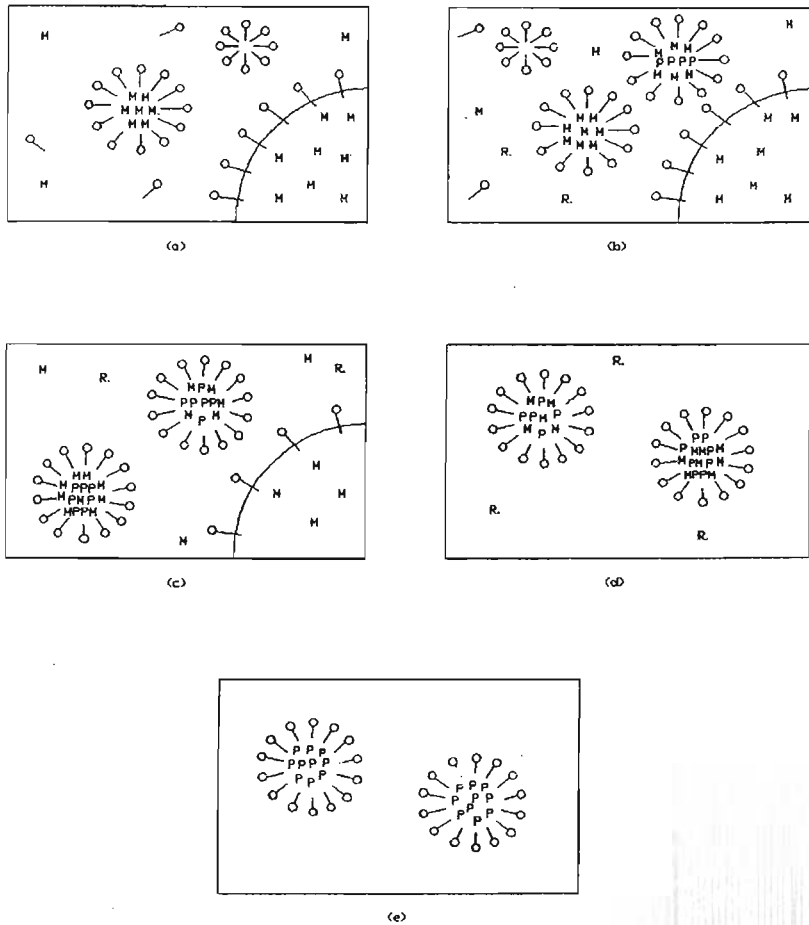


FIG. 1.1 REPRESENTACION DE LAS ETAPAS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION IDEAL

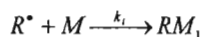
—○— REPRESENTA UNA MOLECULA DE EMULSIFICANTE (DODECIL BENSULFONATO DE SODIO)
 M UNA MOLECULA DE MONOMERO (ESTIRENO+DIVINIL BENCENO)
 R. UN RADICAL LIBRE (PERSULFATO DE POTASIO)

- a) ETAPA ANTERIOR A LA INICIACION.
 b) ETAPA I DE POLIMERIZACION O INTERVALO DE NUCLEACION.
 c) ETAPA II DE POLIMERIZACION. TODAS LAS MICELAS DE EMULSIFICANTE HAN SIDO CONSUMIDAS.
 d) ETAPA III DE POLIMERIZACION. DESAPARICION DE LAS GOTAS DE MONOMERO
 e) FIN DE LA POLIMERIZACION.

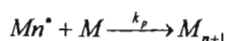
Figura 1.1¹⁰

El mecanismo de reacción por radicales libres puede presentarse como sigue:

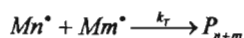
Iniciación



Propagación ($n \geq 1$)



Terminación ($n, m \geq 1$)



Donde:

R^{\bullet} = Radical libre primario (del iniciador)

M = Monómero

M_n^{\bullet} = Radical libre en crecimiento con longitud de cadena n (n unidades de monómero en la cadena creciente)

P_n = Molécula de polímero de longitud n (n unidades de monómero en la cadena)

1.3. FUNCIÓN DEL EMULSIFICANTE¹⁰.

La función del emulsificante es triple:

- Efectúa un incremento en la cantidad de monómero dentro de la fase acuosa debido a la solubilización de este en las micelas.
- El monómero no solubilizado es emulsionado dentro de las gotas finas estables y
- Las partículas de látex creadas son protegidas contra la coagulación durante y después de la polimerización.

Una característica muy importante del emulsificante es su concentración micelar crítica (cmc), que es la concentración molar del emulsificante por debajo de la cual no hay formación de micelas. La cmc es determinada por un balance entre las porciones hidrofílicas e hidrofóbicas de

la superficie activa del material. A ésta concentración muchas propiedades físicas de la solución muestran un marcado cambio. Ejemplo: viscosidad, tensión superficial, actividades iónicas y conductividad eléctrica.

La adición de un electrolito causa que la cmc baje al igual que la adición de aminas, alcoholes o mercaptanos. Factores que causan que la cmc baje mejoran generalmente la actividad solubilizante del emulsificante. La capacidad solubilizante está dada generalmente por la cantidad de un compuesto orgánico que pueda ser disuelto en una micela por mol de emulsificante. Así, un incremento en la temperatura provoca que la capacidad de solubilización se incremente.

La concentración del emulsificante tiene efecto sobre la velocidad de polimerización, sobre el tamaño de la partícula de látex y sobre la estabilidad del mismo. Al disminuir el tamaño de partícula en un sistema dado el número de partículas aumenta (N_p) y con esto la velocidad de polimerización (ver ecuación 1.1).

$$R_p = k_p [M]_p \frac{N_p \bar{n}}{N_A V_p} \quad (1.1)$$

Donde:

R_p = Rapidez de polimerización (rapidez de transformación de monómero a polímero)

k_p = Constante específica de velocidad de propagación.

$[M]_p$ = Concentración de monómero en las partículas de monómero/polímero (micelas)

N_p = Número de partículas en el sistema por unidad de volumen.

\bar{n} = Número de radicales por partícula.

N_A = Número de Avogadro.

Capítulo 2

2. MODELO DE SMITH Y EWART¹²

Smith y Ewart basaron su teoría en el trabajo hecho por Harkins⁸. De acuerdo a dicha teoría una polimerización en emulsión de estireno típica ocurre de la siguiente forma (Smith y Ewart¹²):

- Justo antes de que la polimerización comience, un sistema en emulsión usado para polimerización consiste de una solución acuosa de persulfato de potasio y estireno, conteniendo gotas de monómero emulsificado y pequeñas y numerosas micelas las cuales tienen disuelto estireno en su interior.
- Se generan radicales libres a una rapidez aproximada de 10^{13} radicales $s^{-1}cm^{-3}$ de solución acuosa, por una reacción que presumiblemente involucra persulfato de potasio y monómero disuelto en agua.
- Habiendo entrado a una micela, un radical libre comienza a polimerizar el monómero que se encuentra en su interior a una tasa aproximada de 10^3 moléculas $s^{-1}cm^{-3}$.
- La solución acuosa que se encuentra saturada con el monómero, es capaz de transferir estireno al interior de las partículas en formación a una rapidez mayor que su rapidez de consumo por reacción. Consecuentemente, un radical libre en crecimiento se comporta como una partícula de polímero hinchada con monómero, el cual se encuentra en equilibrio con el monómero que se encuentra en la fase acuosa.
- Este radical libre polimérico continúa creciendo hasta que otro radical libre (probablemente uno pequeño) entre en el radical libre polimérico hinchado y que ahora se le podrá considerar una partícula de polímero.
- En tanto más y más partículas son formadas y continúen creciendo, su área interfacial adsorberá más y más del tensoactivo (emulsificante) disponible hasta que finalmente todo esté adsorbido sobre la superficie de las partículas de polímero.
- Después de que las micelas han desaparecido, prácticamente los radicales formados entran a las partículas de polímero y no existe formación de partículas nuevas.
- Después del período en el cuál las partículas han sido formadas, la rapidez de polimerización es constante en el tiempo.

- Esta rapidez continúa hasta que el monómero que se encuentra en las gotas y en solución acuosa desaparece. Cuando se logra esto, la rapidez de reacción disminuye, hasta ser prácticamente igual a cero.

Por lo anterior, Smith y Ewart consideran que el estudio de la cinética de polimerización en emulsión presenta dos problemas: 1) determinar cuántas partículas de polímero se forman y 2) determinar qué factores gobiernan la rapidez de polimerización en dichas partículas. A continuación se abordan ambos problemas.

2.1 Determinación del número de partículas de polímero.

Para desarrollar su modelo de predicción de número de partículas, Smith y Ewart toman en cuenta las siguientes consideraciones, fundamentalmente:

- 1 Se considera que la cantidad de tensoactivo disuelto en el agua (S) y adsorbido en las gotas de monómero (S_g) es despreciable con respecto al tensoactivo que se encuentra formando micelas (S_m) y al tensoactivo adsorbido en las partículas de polímero (S_p). Entonces si S_0 es la cantidad de tensoactivo inicial (todo en gr/cm^3 de agua), se tiene que:

$$S_0 = S + S_g + S_m + S_p \approx S_m + S_p \quad (2.1)$$

- 2 Se supone que mientras existan micelas, el área interfacial a_s , ocupada por un gramo de tensoactivo es la misma en las micelas y en las partículas. De manera que si A , A_m , y A_p son el área total interfacial, área de micelas y área de partículas de polímero, respectivamente, se tiene entonces que:

$$\frac{A}{S_0} = \frac{A_m}{S_m} = \frac{A_p}{S_p} = a_s \quad (2.2)$$

- 3 Los radicales libres generados por el iniciador en la fase acuosa son absorbidos en las micelas de tensoactivo a una tasa que es proporcional al área de éstas.
- 4 La rapidez de incremento de volumen de una partícula μ es constante durante el período de nucleación. Si v es el volumen de una partícula, entonces

$$\frac{dv}{dt} = \mu = \text{constante} \quad (2.3)$$

De acuerdo con Smith y Ewart, el número de partículas formadas varía dentro de ciertos límites. Para el límite superior consideran que la tasa de generación de partículas ($d[N]/dt$) es igual a la rapidez de entrada o captura de radicales en micelas, la cual a su vez es constante e igual a la rapidez de descomposición del iniciador, ρ_i , es decir,

$$\frac{d[N]}{dt} = \rho_i \quad (2.4)$$

donde

$$\rho_i = \frac{fk_{desc}I_0N_A}{PM_{inic}} \quad (2.5)$$

f , k_{desc} , I_0 , y PM_{inic} son la eficiencia, constante de descomposición (s^{-1}), concentración inicial (gr/cm^3 de agua) y peso molecular del iniciador respectivamente. N_A es el número de Avogadro. De la ecuación (2.3), el volumen de una partícula $v_{\tau,t}$, al tiempo t , formada en un tiempo τ , es

$$v_{\tau,t} = \mu(t - \tau) \quad (2.6)$$

Suponiendo una partícula esférica, el área $a_{\tau,t}$ de esta partícula al tiempo t , es:

$$a_{\tau,t} = 4\pi \left(\frac{3v_{\tau,t}}{4\pi} \right)^{2/3} = \left[(4\pi)^{1/2} 3v_{\tau,t} \right]^{2/3} = \left[(4\pi)^{1/2} 3\mu(t - \tau) \right]^{2/3}$$

haciendo $\theta = \left[(4\pi)^{1/2} 3\mu \right]^{2/3}$, entonces,

$$a_{\tau,t} = \theta(t - \tau)^{2/3} \quad (2.7)$$

El área total, A_p , de todas las partículas presentes a un tiempo t está dada por:

$$A_p = \rho_i \theta \int_0^t (t - \tau)^{2/3} d\tau = \left(\frac{3}{5} \right) \rho_i \theta t^{5/3} \quad (2.8)$$

Al tiempo $t = t_1$, cuando las micelas han desaparecido, $A_p = a_5 S_0$, de manera que:

$$t_i = \left(\frac{5a_s S_0}{3\theta} \right)^{\frac{2}{3}}$$

y el número total de partículas es:

$$[N] = \rho_i t_i = \rho_i \left(\frac{5a_s S_0}{3\theta} \right)^{\frac{2}{3}} = 0.53 \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{\frac{2}{3}} (a_s S_0)^{\frac{2}{3}} \quad (2.9)$$

Para el límite inferior se asume que las partículas de polímero pueden volver a absorber radicales conduciendo a un decremento en la rapidez de nucleación. En este caso, en lugar de la ecuación (2.4), la rapidez de formación de partículas esta dada por:

$$\frac{d[N]}{dt} = \rho_i \left(\frac{A_m}{A} \right) \quad (2.10)$$

De la ecuación (2.1) se tiene que:

$$S_m = S_0 - S_p = S_0 - \frac{A_p}{a_s}$$

Combinando esta última ecuación con (2.2):

$$\frac{A_m}{A} = \frac{S_m}{S_0} = 1 - \frac{A_p}{S_0 a_s}$$

Por lo que la ecuación (2.10) queda como:

$$\frac{d[N]}{dt} = \rho_i \left(1 - \frac{A_p}{S_0 a_s} \right) \quad (2.11)$$

El número de partículas formadas en el intervalo $d\tau$, al tiempo τ , puede ser expresado como $(d[N]/d\tau)d\tau$, y el área de una de estas partículas a algún tiempo t , después de τ , está dado por la ecuación (2.7), de manera que el área total de las partículas formadas al tiempo t es:

$$A_p = \theta \int_0^t (t - \tau)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{d[N]}{d\tau} \right) d\tau \quad (2.12)$$

Sustituyendo la ecuación (2.12) en (2.11)

$$\frac{d[N]}{dt} = \rho_i - \left(\frac{\rho_i \theta}{a_s S_0} \right) \int_0^t (t - \tau)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{d[N]}{d\tau} \right) d\tau \quad (2.13)$$

Esta ecuación integro-diferencial tiene la forma de una ecuación de Volterra del segundo tipo, que puede ser resuelta por medio de una serie infinita y por integración término a término (Smith y Ewart¹²). El resultado es:

$$[N] = 0.370 \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{\frac{2}{3}} (a_s S_0)^{\frac{3}{5}} \quad (2.14)$$

Esta expresión es idéntica a la ecuación (2.8), excepto por el valor de la constante numérica, por lo que el número final de partículas de polímero, de acuerdo con Smith y Ewart¹², está dado por (0.37 < k < 0.53):

$$[N] = k \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{\frac{2}{3}} (a_s S_0)^{\frac{3}{5}} \quad (2.15)$$

2.2 Factores que gobiernan la rapidez de polimerización en partículas

Teniendo en cuenta que los principales sitios de reacción son en las partículas, Smith y Ewart¹² proponen que la rapidez global de polimerización por cm³ de medio externo de fase continua, es:

$$-\frac{dC_{M_T}}{dt} = \frac{k_p C_{M_p} [n_T]}{N_A} = \frac{k_p C_{M_p} \bar{n} [N]}{N_A} \quad (2.16)$$

Donde,

$$[n_T] = 1[N_1] + 2[N_2] + 3[N_3] + \dots + n[N_n] \quad (2.17)$$

$$\bar{n} = \frac{[n_T]}{[N]} = \frac{1[N_1] + 2[N_2] + 3[N_3] + \dots + n[N_n]}{[N]} \quad (2.18)$$

$$[N] = [N_0] + [N_1] + [N_2] + [N_3] + \dots + [N_n] \quad (2.19)$$

k_p es la constante de propagación, C_{MT} y C_{Mp} son la concentración molar de monómero total y en partículas respectivamente, $[n_T]$ es el número total de radicales en partículas (referidos por cm^3 de agua), n y \bar{n} son el número de radicales por partícula y promedio por partícula de polímero respectivamente, $[N]$ es el número total de partículas de polímero por cm^3 de agua y N_A es el número de Avogadro. $[N_0], [N_1], [N_2], [N_3], \dots, [N_n]$, son el número de partículas por cm^3 de agua, conteniendo 0, 1, 2, 3, ..., n, radicales libres, respectivamente.

En base a observaciones experimentales (Smith, 1948), esta teoría sugiere que existe una tendencia hacia el incremento de la solubilidad (concentración) del estireno en partículas de poliestireno, con el incremento de tamaño de éstas, atribuyendo estos resultados a efectos de tensión interfacial en las partículas, sin embargo, este aspecto se trata solo cualitativamente. Para la determinación de $[N_0], [N_1], [N_2], [N_3], \dots, [N_n]$, y consecuentemente de $[n_T]$ y \bar{n} , Smith y Ewart hacen el siguiente tratamiento.

Considérese un sistema en el cual el número de partículas de polímero es constante en el tiempo. Suponiendo que los radicales libres son generados únicamente en la fase acuosa, entonces la rapidez de entrada de radicales por partícula es:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\rho}{[N]} \quad (2.20)$$

donde ρ es la tasa global de entrada o captura de radicales en todas las N partículas, ρ/N puede ser estimada con la siguiente ecuación:

$$\frac{\rho}{[N]} = 4\pi r D_w [R^*] \quad (2.21)$$

Donde r es el radio de las partículas, D_w la difusividad de los radicales en fase acuosa cuya concentración en esta fase es $[R^*]$. Una vez que ha entrado en una partícula, un radical se propaga formando una cadena polimérica cuya actividad puede ser destruida o transferida al exterior de la partícula (empleando la terminología de Smith y Ewart). La tasa a la cual ocurre este último evento (desorción de radicales) está dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -k_0 a_p \left(\frac{n}{v} \right) \quad (2.22)$$

Donde k_0 es la constante específica de la rapidez de ocurrencia de dicho evento, a es el área interfacial a través de la cual toma lugar la transferencia, y v es el volumen de partícula.

Suponiendo que la terminación de radicales se efectúa solamente por acoplamiento, la tasa de terminación en una partícula dada es

$$\frac{dn}{dt} = -2k_t \left(\frac{n(n-1)}{v} \right) \quad (2.23)$$

El factor de 2 en la ecuación (2.23), es debido al hecho de que dos radicales son destruidos por cada evento de terminación, k_t es la constante de rapidez de terminación mutua y $(n-1)/v$ es la concentración de radicales libres con los que cualquiera de los n radicales puede reaccionar.

Si estos tres eventos (captura, terminación y transferencia) son los únicos que necesitan ser considerados para determinar el número de radicales en las partículas, entonces las $N_0, N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$ partículas están relacionadas por la siguiente ecuación generalizada (para $n > 0$):

$$\begin{aligned} \frac{d[N_n]}{dt} = & \left(\frac{\rho}{[N]} \right) [N_{n-1}] + k_0 \alpha_p \left(\frac{n+1}{v} \right) [N_{n-1}] + k_t \left(\frac{(n+2)(n+1)}{v} \right) [N_{n+2}] \\ & - [N_n] \left(\left(\frac{\rho}{[N]} \right) + k_0 \alpha_p \left(\frac{n}{v} \right) + k_t \left(\frac{n(n-1)}{v} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.24)$$

La ecuación (2.24) es conocida en la literatura como la ecuación de recurrencia de Smith y Ewart. La ecuación (2.24) en estado estacionario es :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\rho}{[N]} \right) [N_{n-1}] + k_0 \alpha_p \left(\frac{n+1}{v} \right) [N_{n-1}] + k_t \left(\frac{(n+2)(n+1)}{v} \right) [N_{n+2}] \\ & = [N_n] \left(\left(\frac{\rho}{[N]} \right) + k_0 \alpha_p \left(\frac{n}{v} \right) + k_t \left(\frac{n(n-1)}{v} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Esta ecuación establece que la rapidez de formación de sitios de reacción, caracterizados por contener n radicales, es igual a la rapidez de desaparición de estos sitios. En otras palabras la rapidez de activación de partículas es igual a la rapidez de desactivación de las mismas.

Smith y Ewart no dan una solución a las ecuaciones (2.24) y (2.25), pero sin embargo analizan tres casos que ellos consideran de interés:

Caso 1. Número promedio de radicales por partícula pequeño, comparado con la unidad ($\bar{n} \ll 1$).

Si los radicales libres tienen una alta probabilidad de transferirse al exterior de las partículas de polímero, entonces en cualquier instante solo un pequeño número de las partículas tendrá radicales en su interior, por lo que $[N_0] \gg [N_1]$. Esta condición es satisfecha cuando

$$\left(\frac{\rho}{[N]} \right) \ll \frac{k_0 a}{\nu}$$

Debido a lo anterior un radical que se encuentra en una partícula se transferirá al exterior antes de que otro radical sea absorbido por la misma partícula, por lo que en el sistema sólo se tienen partículas con 0 y 1 radicales. Por lo expuesto anteriormente, la ecuación (2.25) para $n=1$ queda

$$[N_1] \frac{k_0 a}{\nu} = [N_0] \left(\frac{\rho}{[N]} \right)$$

Pero como $[N_0] \gg [N_1]$, se tiene que

$$[N_1] \cong \frac{\rho \nu}{k_0 a}$$

La tasa global de polimerización está definida entonces por la tasa de polimerización en las N_1 partículas. De acuerdo con la ecuación (2.26):

$$-\frac{dC_{M_r}}{dt} = \frac{k_p C_{M_p}(I)[N_1]}{N_A} = \frac{k_p C_{M_p}(I)}{N_A} \left(\frac{\rho \nu}{k_0 a} \right) \quad (2.26)$$

Caso 2. Número promedio de radicales por partícula aproximadamente igual a 0.5 ($\bar{n} \approx 0.5$).

Supóngase que no existe mecanismo por el cual un radical libre en una partícula de polímero pueda ser transferida hacia la fase acuosa, entonces una vez que un radical ha entrado a una partícula, permanecerá ahí hasta que otro radical sea absorbido en la misma partícula y se aniquilen mutuamente. Por lo tanto, aproximadamente la mitad de las partículas contendrá un radical y la otra mitad no contendrá ninguno, por lo que la rapidez global de polimerización está dada por:

$$\frac{dC_{M_r}}{dt} = \frac{K_p C_{mp} (1)[N_1]}{N_A} = \frac{K_p C_{Mp} (1)[N]/2}{N_A} = \frac{K_p C_{Mp} (0.5)[N]}{N_A} \quad (2.27)$$

Caso 3. Número promedio de radicales por partícula de polímero, grande comparado con la unidad ($\bar{n} \gg 1$)

Esta situación se presenta cuando

$$\left(\frac{\rho}{[N]}\right) \gg \frac{k_t}{v}$$

Bajo esta condición y considerando que todas las partículas de polímero contienen aproximadamente el mismo número n de radicales, la fórmula de recurrencia en estado estacionario queda:

$$\left(\frac{\rho}{[N]}\right) = 2k_t \left(\frac{n^2}{v}\right)$$

Despejando n ,

$$n = \left(\frac{v\rho}{2k_t [N]}\right)^{1/2}$$

De manera que la rapidez global de polimerización por cm^3 de agua está dada por la ecuación (2.28).

$$\frac{dC_{M_r}}{dt} = \frac{k_p C_{Mp} (n)[N]}{N_A} = \frac{k_p C_{Mp} \left(\frac{\rho v [N]}{2k_t}\right)^{1/2}}{N_A} \quad (2.28)$$

Smith y Ewart consideran que, bajo las condiciones apropiadas, es posible ir progresivamente de una caso a otro mediante el incremento de la tasa de formación de radicales, pero que bajo las condiciones normales de la polimerización en emulsión de estireno, se presenta la situación del caso 2, es decir, el número promedio de radicales por partícula es $\frac{1}{2}$.

Las objeciones más importante a esta teoría son (Hansen¹⁴):

- a) Existe formación de partículas aún cuando no haya micelas presentes.
- b) El número de partículas estimadas es el doble que las encontradas experimentalmente.
- c) Los monómeros más solubles en agua no se ajustan a la teoría.
- d) Es poco probable la entrada de radicales persulfato a las micelas y partículas debido a efectos de repulsión electrostática y al carácter hidrofílico de los primeros.

CAPÍTULO 3.

3. SIMULADOR EMULPOLY

3.1. Introducción.

En la historia de la humanidad, siempre se ha buscado la manera de simplificar el trabajo, y más aun tratándose de problemas químicos, siendo éste un motivo para buscar la forma de realizar pruebas teóricas para después llevarlas a la forma experimental. Es así como surge la idea de los simuladores, los cuales nos ayudan a realizar pruebas con ciertas sustancias. Dichos simuladores cuentan con características específicas para poder realizar las pruebas que se requieren, dependiendo de lo que se busque realizar. Los simuladores sirven como herramienta valiosa para desarrollar las estrategias para mejorar la operación de los procesos de la polimerización. Por ejemplo, es posible evaluar diversas políticas de operación, determinar la temperatura de entrada para aumentar productividad y para mejorar calidad del producto. El simulador puede reducir el número de los experimentos en laboratorio o planta necesarios para desarrollo de producto o para la operación de proceso, lo cual hace de un simulador una herramienta muy importante, pues ahorra dinero a la industria. Por tal motivo es importante conocer su funcionamiento y verificar la utilidad de los simuladores. Esta tesis está enfocada a la simulación de homopolimerización en emulsión. Nos enfocamos en un solo simulador (Emulpoly, desarrollado por el grupo del Dr. A. Penlidis, en la U. De Waterloo, Canadá), que pueda cumplir con los requerimientos para realizar las simulaciones específicas.

Cabe resaltar que en este capítulo se describe el modelo incorporado a Emulpoly, el cual corresponde a la versión más reciente de Emulpoly (la descripción del modelo se hizo en 2002), mientras que la versión de Emulpoly (v. 1.10), usada en esta tesis es de 1997. Por lo tanto, es probable que algunos de los modelos más recientes descritos en este capítulo (por ejemplo, el modelo de desorción de Asua³⁸), no estuvieran incorporados en nuestra versión de Emulpoly, la cual, además, era una versión de prueba para evaluación (versión "demo" 1.10).

3.2. Emulpoly⁷

El simulador Emulpoly consta de dos archivos principales: uno que es el simulador propiamente dicho y el otro que es la base de datos, la cual contiene los parámetros físicos y cinéticos de todas las especies que puedan estar presentes en el sistema.

El simulador Emulpoly cuenta con varias ventanas, en ambiente DOS, en donde se requiere de ciertos datos para poder realizar las simulaciones. En la Figura 3.1, se muestra la pantalla principal que aparece en el simulador, en la cual se pide seleccionar el tipo y la cantidad de monómero, de iniciador, de emulsificante, etc., especificando unidades. También hay un aviso en el centro inferior de la pantalla el cual nos lleva a otras pantallas para poder continuar realizando la simulación, así como también nos puede sacar del programa, dependiendo de lo que se desee.

Dept. of Chemical Engineering - UW - WATPOLY Simulator - Version 1.10			
Reaction Formulation (Initial Reactor Charge)			
Monomer 1	: Styrene	Amount	: 30.00000 g
Monomer 2	: Styrene	Amount	: 0.00000 g
Initiator	: Potassium Persulphate	Amount	: 2.4000-01 g
Oxy. Agent	: Fe2+/H2O2	Amount	: 0.0000+00 g
Reducing Agent	: SPS/PMHP	Amount	: 0.0000+00 g
Solvent	: Water	Amount	: 67.76000 g
Emulsifier 1	: SDS	Amount	: 2.00000 g
Emulsifier 2	: SDS	Amount	: 0.00000 g
CIA	: Mercapto propionic	Amount	: 0.0000+00 g
Inhibitor	: DPPH	Amount	: 0.0000+00 g
CCTA	: CORF	Amount	: 0.0000+00 g
<Space> or <Tab> selects units.			
<Arrows>-Cursor	<F1>-Go	<F2> to <F7>-Other Screens	<F10>-Exit

Figura 3.1. Pantalla principal del simulador Emulpoly

En la Figura 3.2, se presenta otra ventana, en la que se pueden alimentar la temperatura inicial del reactor, perfil de temperatura (isotérmico, adiabático, definido por el usuario), coeficiente de transferencia de calor (UA está en cal/K minuto, donde U es el coeficiente total de transferencia térmica, y A es el área de transferencia térmica), así como tiempo máximo de simulación y la conversión máxima, lo que determina el paro de la ejecución del programa. También se pueden especificar en esta pantalla el tamaño de paso y la tolerancia para la integración de las

ecuaciones diferenciales ordinarias que definen el modelo. El tiempo de inducción de la polimerización es otra opción. Es una opción útil cuando el inhibidor soluble en agua está presente en el sistema de la polimerización en emulsión.

Dept. of Chemical Engineering - UW - WATPOLY Simulator - Version 1.10				
Options for Temperature, Control, Mechanisms etc.				
Initial Temperature	70.00	°C	Case	Isothermal
Heat Transfer Parameter	1.00000	cal/K ² min		
Simulation End Time	120.0	min	Conversion Limit	0.9950
Numerical Solution Spacing	1.0000	min	Tolerance Parameter	4
Induction Time	0.00	min	Data Path	.\
Diffusion Controlled Propagation	[*]		Future use	[*]
Future use	[*]		Seeded Polymerization	[*]
Diffusion Controlled Termination	[*]		polymer Ig	[Johnston]
Residual Termination Model	[RMC]			
Variable Initiator Efficiency	[*]			
Thermodynamic Monomer Partitionning	[*]			
SSH for Radicals	[*]			
Penultimate Copolymerization Kinetics	[*]			
<Space> toggles On [*] and Off [].				
<Arrows>-Move Cursor		<F3>-Go Back		<F10>-Exit

Figura 3.2. Condiciones de operación y opciones de modelado en Emulpoly.

En la mitad inferior de esta pantalla, se enumeran diversas opciones de modelado. Cada opción de modelado se puede activar o desactivar con las teclas de flechas. Las opciones disponibles incluyen efectos difusionales en propagación y terminación, así como terminación residual. Otras opciones incluyen eficiencia de iniciador no constante, cálculo termodinámico de la partición de componentes, suposición de estado estacionario para radicales, modelo penúltimo para copolimerización, etc. Debe ser indicado aquí que no hay regla universal para determinar qué opciones se deben seleccionar para un sistema específico de polimerización, ya que es el usuario quien debe decidir, teniendo en cuenta que la combinación de las opciones que se elijan es determinante sobre los resultados obtenidos. Son importantes la formación, criterio y experiencia del usuario en la obtención de resultados adecuados.

La Figura 3.3. Lista todos los archivos de salida posibles. Esta tabla es también una indicación de la capacidad de predicción que tiene este modelo. En esta pantalla, se pueden elegir los archivos de salida que se generarán para visión gráfica de cómo una variable específica cambia con la conversión o el tiempo. Cada archivo de salida puede ser visto usando el programa utilitario SHOW.EXE provisto en el paquete. Los usuarios pueden también importar archivos de salida a otro software de gráficos, como EXCEL U ORIGIN, según sea el interés del usuario.

Dept. of Chemical Engineering - UW - WATPOLY Simulator - Version 1.10					
Output Files	(Max 15)	Time	Conv.	Time	Conv.
Conversion Inst. wt%	[]	-		Inst. Copolymer Comp. wt%	[] []
Instantaneous Mn	[]	[]		Acc. Copolymer Comp. wt%	[] []
Instantaneous Mw	[]	[]		Residual Monomer Conc.	[] []
Instantaneous PDI	[]	[]		Trifunctional Branching	[] []
Accumulated Mn	[]	[]		Tetrafunctional Branching	[] []
Accumulated Mw	[]	[]		Residual Initiator Conc.	[] []
Accumulated PDI	[]	[]		Sequence Length Dist.	[] []
Instantaneous MWD	[]	[]		Particle Number	[] []
Accumulated MWD	[]	[]		Particle Diameter (A)	[] []
Polymerization Rate	[]	[]		Polymer Phase Diameter (A)	[] []
Heat Generation	[]	[]		nbar	[] []
Reactor Temperature	[]	[]		propagation rate constant	[] []
Jacket Temperature	[]	[]		termination rate constant	[] []
Reactor Active Volume	[]	[]		reaction diffusion ktrd	[] []
IRI in Polymer Particle	[]	[]		desorption rate constant	[] []

<Space> toggles On [^] and Off [] .

<Arrows>-Move Cursor <F2>-Go Back <F10>-Exit

Figura 3.3.

En la Figura 3.4. Se muestra la pantalla de opciones de flujo. Si la polimerización se realiza en modo semi-lotes, la pantalla de las opciones del flujo permitirá al usuario alimentar los flujos específicos de la entrada y de la salida, así como el tiempo en que comienza y termina el flujo. La definición de flujos de entrada y salida, así como los tiempos de inicio y término de la adición, permiten definir el tipo de proceso como continuo (CSTR) o semi-continuo (semi-lotes)

Dept. of Chemical Engineering - UW - Watpoly Simulator - Version 1.0					
Flow Options					
Monomer 1 Flow	:	5.0000 mL/min	Start:	0.0 min	End: 300.0 min
Monomer 2 Flow	:	0.0000 mL/min	Start:	0.0 min	End: 300.0 min
Initiator 1 Flow	:	0.1500 g/min	Start:	0.0 min	End: 300.0 min
Initiator 2 Flow	:	5.0000 g/min	Start:	360.0 min	End: 361.0 min
Initiator 3 Flow	:	0.0000 g/min	Start:	0.0 min	End: 0.0 min
Reaction Media Flow	:	0.0000 mL/min	Start:	0.0 min	End: 0.0 min
Inhibitor Flow	:	0.0000 g/min	Start:	0.0 min	End: 0.0 min
Emulsifier Flow	:	0.0000 g/min	Start:	0.0 min	End: 0.0 min
CTA Flow	:	0.0000 g/min	Start:	0.0 min	End: 0.0 min
Outlet Flow	:	0.0000 mL/min	Start:	0.0 min	End: 0.0 min

<Space> or <Tab> selects units or 'Overflow'.

<Arrows>-Move Cursor <F4>-Go Back <F10>-Exit

Figura 3.4.

El programa de la BASE DE DATOS organiza y pone al día toda la información para cada especie en la base de datos del paquete, tal como características físicas, las constantes cinéticas y otros parámetros. La base de datos proporciona toda la información necesaria que el programa principal necesita para realizar una simulación.

La base de datos de la versión usada de Emulpoly incluye cinco monómeros, así como otros componentes de reacción. Los monómeros disponibles se enumeran en la tabla 3.2.1

Tabla 3.2.1. Lista de monómeros

Símbolo	Nombre
EA	Acrilato de Etilo
MMA	Metacrilato de metilo
Sty	Estireno
Vac	Acetato de Vinilo
BA	Acrilato de Butilo

3.3. Descripción del modelo en que se basa Emulpoly para simular la polimerización en emulsión⁷

Los modelos más completos sobre polimerización en emulsión consisten de un juego de ecuaciones diferenciales, así como ecuaciones algebraicas de balances de masa, energía y población. En esta sección se describe el modelo matemático que dio origen al simulador Emulpoly, el cual es usado en este trabajo. Las siguientes secciones cubren cada aspecto importante en la polimerización en emulsión.

El modelo fue construido en base a un juego de suposiciones. Esas suposiciones son:

1. La distribución de tamaños de partícula es monodispersa. Si las partículas son generadas en el intervalo l en un período relativamente corto de tiempo, entonces esta suposición es adecuada. Esta suposición no es válida si se añade más emulsificante al sistema en una operación semi-lotes o CSTR (reactor de tanque agitado en continuo).
2. El mezclado en el reactor es perfecto (uniforme).

3. La principal fuente de polimerización son las partículas de polímero. Esta suposición es usualmente justificada, a menos que se trabaje en condiciones de mini o microemulsiones.

3.3.1. Iniciación

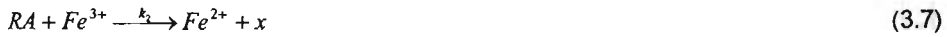
Un iniciador (I) soluble en agua, como persulfato de potasio (PSP), es comúnmente usado en una polimerización en emulsión. Cuando es calentado, éste se descompone en dos radicales libres altamente reactivos, R_0 , los cuales reaccionan con las moléculas de monómero que están en la fase acuosa,



donde k_d es la constante cinética de la descomposición del iniciador. La rapidez de iniciación es:

$$R_i = 2fk_d[I]_w \quad (3.5)$$

La iniciación redox puede ser usada cuando la polimerización en emulsión es especialmente conducida a bajas temperaturas. Un ejemplo típico es la producción de elastómeros a 5 – 10 °C. Un sistema redox incluye un metal complejo, un agente reductor (RA) y un agente oxidante (iniciador). El típico mecanismo de iniciación incluido en el sistema redox, es propuesto por Anderson y Proctor¹⁴ mostrado en las ecuaciones (3.6) a (3.8)



Los balances de masa para las especies involucradas en las reacciones (3.6) – (3.8) están dados en las ecuaciones (3.9) a (3.13)

$$\frac{dN_i}{dt} = F_i^{in} - k_1[I]_w N_{Fe^{2+}} - F_i^{out} \quad (3.9)$$

$$\frac{dN_{RA}}{dt} = F_{RA}^{in} - k_2 [RA]_w N_{Fe^{3+}} - F_{RA}^{out} \quad (3.10)$$

$$\frac{dN_{Fe^{2+}}}{dt} = -k_1 [I]_w N_{Fe^{2+}} + k_2 [RA]_w N_{Fe^{3+}} \quad (3.11)$$

$$\frac{dN_{Fe^{3+}}}{dt} = k_1 [I]_w N_{Fe^{2+}} - k_2 [RA]_w N_{Fe^{3+}} \quad (3.12)$$

$$\frac{dN_{SO_4^{2-}}}{dt} = k_1 [I]_w N_{Fe^{2+}} - k_p [M]_w N_{SO_4^{2-}} \quad (3.13)$$

N es el número de moles de una especie particular denotada por el subíndice y F es el flujo de un reactivo en particular. La masa total del hierro (ambos Fe^{2+} y Fe^{3+}) respectivo permanece constante, como puede ser visto en las reacciones (3.6) y (3.7), ésto es:

$$\frac{dN_{Fe}}{dt} = \frac{dN_{Fe^{2+}}}{dt} + \frac{dN_{Fe^{3+}}}{dt} \quad (3.14)$$

$$N_{Fe} = N_{Fe^{2+}} + N_{Fe^{3+}} \quad (3.15)$$

Si suponemos que $(dN_{Fe^{2+}}/dt)$ es despreciable, por medio del balance de masa del Fe^{2+} , el número de moles de Fe^{2+} puede ser obtenido como:

$$N_{Fe^{2+}} = \frac{k_2 N_{Fe} [RA]_w}{k_1 [I]_w + k_2 [RA]_w} \quad (3.16)$$

Finalmente, la rapidez total de iniciación, R_i , incluyendo la descomposición térmica del iniciador en la fase acuosa y la iniciación redox está dada por la ecuación (3.17), donde V_w es el volumen total de agua en litros.

$$R_i = 2fk_d [I]_w + k_1 \frac{N_{Fe^{2+}}}{V_w} [I]_w \quad (3.17)$$

3.3.2. Nucleación y crecimiento de partícula

La nucleación de partícula es para muchos el fenómeno más importante en polimerización en emulsión. Esto ha generado inquietud en muchos investigadores y sigue siendo el tema más discutido en estudios de cinética de polimerización en emulsión. Ésto es porque no sólo la rapidez de polimerización es directamente proporcional al número total de partículas, sino también a la distribución de tamaños de partícula, la cual es un indicador clave de las propiedades del látex. A pesar de los grandes esfuerzos hechos por varios grupos de investigación, el entendimiento sobre el proceso de generación de partículas es pobre, y la predicción del número y tamaño de partículas es aún poco entendido. Hay varias razones para ésto:

1. La medición del número y tamaño de las partículas de polímero, el cual (tamaño) está en la región de unos pocos cientos de ángstroms, presenta problemas experimentales .
2. Muchos microprocesos complejos ocurren simultáneamente. Por ejemplo, absorción de radicales, precipitación, coagulación, etc. y cada microproceso es difícil de entender y modelar.

En los primeros estudios sobre polimerización en emulsión, fue aceptado que las partículas son generadas por micelas que absorben radicales desde la fase acuosa. Ésto es la llamada *nucleación micelar*. Smith y Ewart¹² establecen que la rapidez de nucleación para una partícula en la presencia de micelas es controlada por las leyes de difusión, usando la ecuación (2.14) que permite calcular el número total de partículas, en función de la concentración del emulsificante y de la rapidez de iniciación.

Hansen y Ugelstad¹⁵, Fitch y Tsai^(16,17), propusieron otro mecanismo de nucleación. Esos dos grupos establecieron que las partículas pueden ser generadas por la precipitación de radicales oligoméricos en la fase acuosa. Esto es llamado *nucleación homogénea* de partículas. Es ampliamente aceptado que ambos fenómenos coexisten en la mayoría de las polimerizaciones en emulsión.

3.3.2.1. Nucleación micelar

Existen básicamente dos teorías que describen la absorción de radicales por micelas o partículas. Smith y Ewart¹² postularon que este fenómeno es un proceso de difusión, sin embargo el esquema de Smith y Ewart, ecuación (2.14), realmente refleja un proceso de colisión.

La nucleación micelar puede ser descrita como un proceso de colisión¹⁸. Las expresiones para la rapidez micelar (R_c), basado en las teorías de difusión y colisión, están dadas por las ecuaciones (3.18) y (3.19), respectivamente.

$$R_c = 4\pi r D_w [R^*]_w \quad (3.18)$$

$$R_c = 4\pi r^2 k_{mp} [R^*]_w \quad (3.19)$$

D_w en la ecuación (3.18) es el coeficiente de difusión de los radicales en la fase acuosa y k_{mp} en la ecuación (3.19) es el coeficiente de transferencia de masa para los radicales oligoméricos en la fase acuosa. En ambas ecuaciones, r es el radio de la micela/partícula y $[R^*]_w$ es la concentración de radicales oligoméricos en la fase acuosa. La diferencia entre las dos ecuaciones está dada por la rapidez de absorción de los radicales, que es proporcional al radio de la micela/partícula, de acuerdo a la teoría de difusión, mientras que de acuerdo a la teoría de colisión, ésta es proporcional a el área superficial de la micela/partícula.

Ambas teorías, la de difusión y la de colisión, han sido usadas para describir la nucleación de partículas por varios autores. Hansen y Ugelstad^(15,19) y Song y Poehlein^(20,21) usan la teoría de difusión para calcular la rapidez de absorción. Varios grupos usan la teoría de colisión incluyendo a Fitch y Tsai^(16,17), Min y Ray¹³ y Dickinson²². Barret²³ apuntó que los radicales viajan en línea recta hasta una colisión con una partícula, esta estimación se obtiene a partir de la probabilidad de colisión. Fitch y Tsai^(16,17) fueron los primeros en usar la teoría de colisión para la cuantificación de la rapidez de captura de radicales, y en un estudio posterior, Fitch y Shih²⁴ midieron la rapidez de captura de radicales en la polimerización sembrada de MMA. Sus datos experimentales sustentan la conclusión de que R_c es proporcional al radio de partícula, por lo que podría considerarse como un proceso de difusión. Desde el punto de vista teórico, en general el coeficiente de transferencia de masa, k_{mp} en la ecuación (3.19), no es constante, ya que este valor depende de muchos factores, tales como el tamaño de partícula, la fuerza iónica del medio, la longitud de cadena del radical y la carga superficial de la partícula. Por lo tanto, la ecuación (3.19) es una formulación muy simplificada para describir el proceso. Sin embargo, esto no implica que la predicción obtenida con la teoría de difusión tenga mayor validez que aquella obtenida con la teoría de colisión. Como se sabe, el proceso de nucleación micelar no es un proceso puramente difusional ni de colisión, sino una combinación de ambos. La aproximación

adoptada por Penlidis⁷, está basada en la teoría de difusión simplificada, porque existe más información cinética reportada en la literatura.

Hansen y Ugelstad^(15,18), fueron los únicos que intentaron cuantificar los efectos de la longitud de cadena del radical, tamaño de partícula y densidad de carga superficial sobre la rapidez de absorción de la partícula. Ellos propusieron un concepto de absorción reversible/irreversible y postularon que un radical absorbido puede escapar fuera de la partícula muchas veces antes de absorberse irreversiblemente. Una mejor versión de la ecuación (3.18) para la rapidez de captura de un radical es:

$$R_c = 4\pi r D_w [R^*]_w F \quad (3.20)$$

F en la ecuación (3.20) es un factor de eficiencia para la absorción de un radical. Toma en cuenta los efectos de solubilidad del radical, el potencial eléctrico de la superficie y el tamaño de partícula. El cálculo de F es complicado y requiere de muchos parámetros adicionales que son difíciles de obtener. Las conclusiones de Hansen y Ugelstad¹⁹ son: (1) cuando los radicales son grandes e hidrofóbicos, la absorción es irreversible, es decir $F \approx 1$; (2) cuando las partículas son pequeñas, los efectos electrostáticos son despreciables y (3) si radicales pequeños son muy hidrofílicos, la absorción es mayormente reversible, es decir $F \rightarrow 0$. Sin embargo, la estimación de Hansen y Ugelstad¹⁹ es compleja e impráctica de usar. En este modelo de emulsión, la ecuación (3.18) es usada sin utilizar la eficiencia de captura F . En su lugar, D_w en la ecuación (3.18) podría ser considerado como un parámetro que combina muchos factores; no es sólo un coeficiente de difusividad. Es probable que por esta razón los valores reportados de D_w en la literatura varían considerablemente^(7,15).

Otra aproximación basada en la teoría de colisión postula que la rapidez de nucleación de una partícula es proporcional al total de área superficial de una micela, lo cual podría sugerir que:

$$\frac{dN_p}{dt} = N_A \left(k_{cm} \frac{[R^*]_{capt}}{r_{mic}} \right) \frac{A_m}{A_m + \epsilon A_p} \quad (3.21)$$

ϵ en la ecuación (3.21) representa la relación de la absorción de un radical entre las micelas y las partículas. A_p es el área superficial total, A_m es el área libre micelar, $[R^*]_{capt}$ es la concentración de radicales libres en la fase acuosa que pueden ser absorbidos (capturados) por

las partículas o micelas; k_{cm} es la constante de rapidez para la absorción de radicales por las micelas, y r_{mic} es el radio de la micela. Se hace la suposición de que la superficie de cada partícula es cubierta enteramente por moléculas de emulsificante. Varios grupos incluyendo Dougherty²⁵, Penlidis et al.⁷ y Dubé et al.²⁶ usaron la ecuación (3.21) para calcular N_p . Los parámetros k_{cm} y ϵ han sido estimados de datos experimentales. El área libre micelar disponible para la formación de una micela (para la formación de una partícula vía nucleación micelar) puede ser calculada como:

$$A_{mic} = ([S]_I - [S]_{cmc}) S_o V_w N_A - A_p - A_{md} \quad (3.22)$$

S_o en la ecuación (3.22), es el área cubierta por una molécula simple de emulsificante. $[S]$ es la concentración total de emulsificante, y $[S]_{cmc}$ es la concentración micelar crítica. Los valores de esas tres variables pueden ser calculados para un emulsificante específico. A_{md} es el área superficial total de las gotas de monómero, y de aquí que A_{md} sea varios órdenes de magnitud más pequeña que el área total superficial de las partículas/micelas, por lo que podría ser omitida. El área de partículas, A_p , puede ser calculada con la siguiente expresión, si se considera una partícula esférica:

$$A_p = (36\pi N_p)^{1/3} (V_p)^{2/3} \quad (3.23)$$

3.3.2.2. Nucleación homogénea

Priest²⁷ fue el primero en observar que las partículas pueden ser formadas aún sin la presencia de micelas (en este caso no hay emulsificante o su concentración está por debajo de la CMC). Cuando los radicales libres en la fase acuosa se propagan más allá de su solubilidad (debido a la adición continua de unidades de monómero), estos radicales oligoméricos serán partículas primarias, también llamadas *precursores*. Una partícula primaria está estabilizada por las cargas del iniciador en la cadena (segmentos) o por el emulsificante disponible en el sistema. Napper y Alexander²⁸ más tarde confirmaron la observación de Priest²⁷ y describieron la nucleación homogénea cualitativamente. Fitch y Tsai^(16,17) fueron los primeros que propusieron detalladamente el proceso de auto-nucleación y calcularon la rapidez de nucleación homogénea.

Ellos supusieron que un radical en la fase acuosa podría viajar una distancia L antes de llegar a convertirse en una partícula primaria. Al recorrer el radical una distancia grande, éste comúnmente será absorbido por una partícula; si éste es absorbido, no se formará una nueva partícula. Esas partículas primarias sufrirán floculación subsecuentemente. De acuerdo al postulado de Fitch y Tsai^(16,17), la rapidez de nucleación para una partícula es entonces:

$$\frac{dN_p}{dt} = R_i - R_c - R_f \quad (3.24)$$

R_c en la ecuación (3.24), es la rapidez de absorción de radicales, R_i es la rapidez de generación de radicales en la iniciación y R_f es la rapidez de floculación. Cuando hay suficiente emulsificante en el sistema, las partículas primarias son estables y la floculación es casi despreciable. Por lo tanto, la rapidez de nucleación de una partícula depende directamente de R_i , R_c y R_f , que pueden calcularse a partir de la ecuación (3.24).

Fitch y Tsai¹⁶ derivaron una expresión para la rapidez de absorción de un radical (captura) como:

$$R_c = \pi r_p^2 L R_i N_p \quad (3.25)$$

L en la ecuación (3.25), es la distancia promedio que tiene un radical en la fase acuosa, antes de crecer al tamaño en el cual precipita como partícula por difusión primaria, y r_p es el radio de partícula.

La ecuación (3.25) sugiere que la rapidez de absorción es proporcional al área de la sección transversal de la molécula de radical polimérico y de la partícula. Por lo tanto, el proceso de absorción puede ser descrito como un proceso de colisión. Un parámetro clave en el modelo de Fitch y Tsai¹⁶ es la distancia promedio, L . Ellos demostraron que L es 2.8×10^{-3} cm en magnitud, y es obvio que L es muy sensible a la solubilidad del monómero en la fase acuosa. En una publicación posterior, Fitch²⁹ trató la absorción de un radical en un proceso de difusión, y la rapidez total de absorción fue expresada como:

$$R_c = 4\pi r_p D_w N_p [R^*]_w \quad (3.26)$$

$[R^*]_w$ es la concentración del radical en la fase acuosa y N_p es el número total de partículas. Después del trabajo original sobre nucleación homogénea por Fitch y Tsai^(16,17), varios grupos de

investigadores han intentado cuantificar el proceso de nucleación homogénea usando diferentes aproximaciones. El modelo más riguroso fue propuesto por Hansel y Ugelstad¹⁵. Este grupo modeló la nucleación homogénea con el uso de un balance de población de radicales oligoméricos en la fase acuosa con longitud de cadena menor a j_{cr} , la cual es la longitud crítica de cadena más allá de la cual un radical oligomérico precipitará y formará una partícula primaria. Al usar esta aproximación, Hansen y Ugelstad¹⁵ evaluaron $[R^*]_w$, cantidad necesaria para estimar la rapidez de absorción. Para entender la aproximación de Hansel y Ugelstad¹⁵ es conveniente tener visualización de todo el fenómeno en la fase acuosa. Esta visualización ayudará a establecer un balance de radicales oligómeros de varias longitudes de cadena. En la figura 3 se observa cómo se forma una partícula, ya sea por nucleación homogénea o por absorción micelar.

3.3.3. Balances de masa para radicales en la fase acuosa

El balance de masa para radicales en la fase acuosa está determinado por los radicales que entran y salen de la fase acuosa y las reacciones que involucran radicales en esta fase. En la tabla 3.3.3.1 se proporciona una lista completa de las posibles reacciones de radicales en la fase acuosa.

Tabla 3.3.3.1

Fenómenos que involucran radicales libres en la fase acuosa

Proceso	Resultados
<i>Radicales que entran a la fase acuosa</i>	
Iniciación	Mayor fuente de generación de radicales
Desorción	Pequeños radicales entran a la fase acuosa
<i>Radicales que salen de la fase acuosa</i>	
Captura de radical por una micela	Nucleación micelar
Captura de radical por una partícula	No hay cambio en el número total de partículas
Captura de radical por una gota de monómero	Despreciable en polimerización en emulsión convencional
<i>Reacciones que involucran radicales libres</i>	
Propagación de radicales con monómero	No afecta el número total de radicales
Terminación de radicales	Produce oligómeros en fase acuosa
Reacciones de radicales con impurezas	Reduce el número total de radicales en la fase acuosa
Reacciones de radicales con pequeñas moléculas	Reacciones de transferencia de cadena, produce radicales monoméricos
Radicales que forman una partícula	Nucleación homogénea

Visualización de las reacciones en la fase acuosa

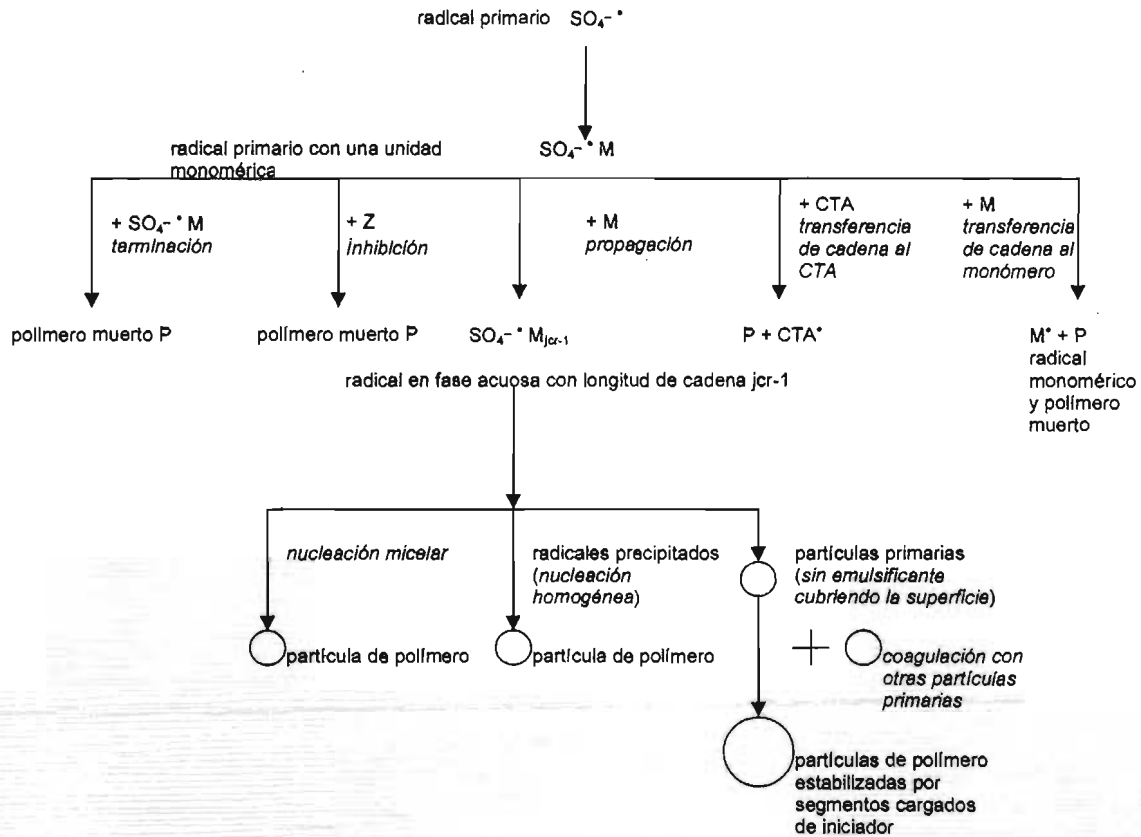


Fig. 3. Formación de partículas en la fase acuosa

- (1) **Generación de radicales por iniciación.** La descomposición química del iniciador es la principal fuente de radicales que entran a la fase acuosa. Existe una gran cantidad de iniciador presente, lo que garantiza un amplio suministro de radicales libres primarios.
- (2) **Desorción de radicales desde las partículas.** Las reacciones de transferencia de cadena como la transferencia al monómero y la transferencia al agente de transferencia de cadena (CTA) en una partícula de polímero producirán un radical monomérico o un radical del CTA. Los radicales pequeños pueden desorberse en la fase acuosa, especialmente cuando el monómero o radicales del CTA son más solubles en agua.
- (3) **Captura de radicales por una micela.** Si una micela captura una radical, entonces ésta llegará a ser una partícula. Ésto es llamado nucleación micelar, discutido anteriormente. La mayoría de estas partículas son generadas de esta manera.
- (4) **Captura de radicales por una partícula.** Las partículas y las micelas compiten en la absorción de radicales provenientes de la fase acuosa. La cantidad de radicales que entran a las partículas es proporcional al total de área superficial de las partículas.
- (5) **Propagación de radicales con monómeros.** Los radicales primarios generados por iniciación o por reacciones de transferencia se propagarán con monómero disuelto en el agua y crecerán hasta convertirse en oligómeros. Los oligómeros producidos en esta etapa podrán formar partículas cuando alcancen un tamaño crítico.
- (6) **Terminación de radicales con otro radical.** Esta reacción detiene el crecimiento de radicales en la fase acuosa y produce oligómeros. Esta reacción es usualmente despreciada por muchos grupos de investigación.
- (7) **Reacción de radicales con impurezas.** Las impurezas solubles en agua "matan" la actividad de los radicales y generan moléculas "muertas" (inertes). Su efecto es retrasar el inicio de la polimerización en emulsión (tiempo de inducción). Esta reacción es despreciada en la mayoría de los modelos de la literatura.
- (8) **Reacciones que involucran partículas pequeñas.** En general, la transferencia de cadena a moléculas pequeñas tiene poco efecto sobre el número total de partículas y su tamaño promedio. Sin embargo, la transferencia de cadena a moléculas pequeñas produce oligómeros de emulsificante, lo cual puede tener algún efecto sobre las reacciones de emulsificante libre.
- (9) **Radicales que precipitan en forma de partícula.** Esta es otra fuente de nucleación de partículas (nucleación homogénea). Una reacción muy importante, la cual se observa en la figura 3, es el proceso de desorción. El postulado original de Hansen y Ugelstad¹⁵ está basado en la polimerización en emulsión de estireno, un monómero con desorción despreciable. Por lo tanto, no puede ser incluida la desorción en su modelo. La desorción

fue considerada para desarrollar un modelo general y completo, a partir de balances de masa para radicales de distintas longitudes. Los balances de masa para radicales con longitud de cadena desde 1 hasta $j_{cr} - 1$ son:

$$\frac{d[R_0^*]_w}{dt} = R_i + \frac{k_{des} N_p \bar{n}}{N_A V_w} - k_{pw} [M]_w [R_0^*]_w - k_z [R_0^*]_w [Z]_w - k_{rw} [R_0^*]_w [R^*]_w \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_1^*]_w}{dt} &= k_{pw} [M]_w [R_0^*]_w - k_{pw} [M]_w [R_1^*]_w - k_{cp} [N_p] [R_1^*]_w - k_{cm} [MIC] [R_1^*]_w \\ &- k_z [R_1^*]_w [Z]_w - k_{fcta} [R_1^*]_w [CTA]_w - k_{rw} [R_1^*]_w [R^*]_w \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_j^*]_w}{dt} &= k_{pw} [M]_w [R_{j-1}^*]_w - k_{pw} [M]_w [R_j^*]_w - k_{cp} [N_p] [R_j^*]_w - k_{cm} [MIC] [R_j^*]_w \\ &- k_z [R_j^*]_w [Z]_w - k_{fcta} [R_j^*]_w [CTA]_w - k_{rw} [R_j^*]_w [R^*]_w \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_{j_{cr}-1}^*]_w}{dt} &= k_{pw} [M]_w [R_{j_{cr}-2}^*]_w - k_{pw} [M]_w [R_{j_{cr}-1}^*]_w - k_{cp} [N_p] [R_{j_{cr}-1}^*]_w - k_{cm} [R_{j_{cr}-1}^*]_w [MIC] \\ &- k_z [R_{j_{cr}-1}^*]_w [Z]_w - k_{fcta} [R_{j_{cr}-1}^*]_w [CTA]_w - k_{rw} [R_{j_{cr}-1}^*]_w [R^*]_w \end{aligned} \quad (3.30)$$

En las ecuaciones (3.27) – (3.30), k_{pw} es la constante cinética de propagación en la fase acuosa (L/mol min), k_{cp} es la constante de rapidez para la captura de radicales por partículas (L/mol min), k_{cm} es la constante de rapidez para la captura de radicales por micelas (L/mol min), k_{des} es la constante de rapidez para la desorción de radicales (L/mol min), k_{rw} es la constante cinética de terminación en fase acuosa (L/mol min), k_{fcta} es la constante cinética de transferencia de cadena a CTAs (solubles en agua) (L/mol min), k_z es la constante cinética de inhibición (L/mol min), $[CTA]_w$ es la concentración de CTA en agua (mol/L), $[M]_w$ es la concentración de monómero en agua (mol/L), $[MIC]_w$ es la concentración de micelas en agua (mol/L), $[Z]_w$ es la concentración de inhibidor soluble en agua (mol/L), $[R_0^*]_w$ es la concentración de radicales primarios (sin unidades de monómero) en fase acuosa (mol/L), $[R_j^*]_w$ es la concentración de radicales de longitud de cadena j en fase acuosa (mol/L), $R_0^*,_w$ es el radical primario en la fase acuosa, $R_j^*,_w$ es el radical de longitud de cadena j en la fase acuosa ($j = 1$ a $j_{cr} - 1$).

En la nucleación homogénea se forma una partícula a partir de un radical precipitado, cuyo tamaño de cadena es el valor crítico, j_{cr} . El último paso de propagación que involucra un radical de longitud de cadena $j_{cr} - 1$ y a una molécula de monómero puede considerarse en realidad como la etapa de formación de partícula; por lo tanto, la rapidez de nucleación homogénea de partícula está dada por la ecuación (3.31).

$$\frac{d[N_{p, \text{hom}}]}{dt} = k_{pw} [M]_w [R^*_{j_{cr}-1}]_w \quad (3.31)$$

La concentración total de radicales libres acuosos de varias longitudes de cadena puede ser expresada como:

$$[R^*]_w = \sum_{j=0}^{j_{cr}-1} [R^*_j] \quad (3.32)$$

En la ecuación (3.32), R^* es el fragmento de descomposición del iniciador (radical primario) cuando $j=0$. Restando la ecuación (3.27) a la ecuación (3.30) obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d[R^*]_w}{dt} = & R_1 + k_{des} \frac{N_p \tilde{n}}{N_A V_w} - k_{pw} [M]_w [R^*_{j_{cr}-1}]_w - k_{cp} [N_p]_w [R^*]_w - k_{cm} [MIC]_w [R^*]_w \\ & - k_z [Z]_w [R^*]_w - k_{fcta} [CTA]_w [R^*]_w - k_{rw} [R^*]_w^2 \end{aligned} \quad (3.33)$$

Si se aplica la suposición de estado estacionario a todos los radicales de la fase acuosa, es decir igualando con cero el lado izquierdo de las ecuaciones (3.27) – (3.30), se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$[R^*_0]_w = \frac{R_1 + k_{des} N_p \tilde{n} / (N_A V_w)}{k_{pw} [M]_w + k_z [Z]_w + k_{rw} [R^*]_w} \quad (3.34)$$

$$[R^*_j]_w = \frac{k_{pw} [M]_w}{k_{pw} [M]_w + k_{cp} [N_p]_w + k_{cm} [MIC]_w + k_{rw} [R^*]_w + k_z [Z]_w + k_{fcta} [CTA]_w} [R^*_{j-1}]_w \quad (3.35)$$

La ecuación (3.35) es válida para radicales con longitud de cadena de 1 a $j_{cr} - 1$. De aquí que las ecuaciones (3.34) y (3.35) pueden ser sustituidas en la ecuación (3.31), pudiendo describir la rapidez de formación de partículas como sigue:

$$\frac{d[N_{\text{hom}o}]}{dt} = \left[\frac{(R_1 + k_{des} N_p \bar{n} / (N_A V_w)) k_p [M]_w}{k_{pw} [M]_w + k_{rw} [R^*]_w + k_z [Z]_w} \right] \quad (3.36)$$

$$\times \prod_{j=1}^{j_{cr}-1} \left[\frac{k_{pw} [M]_w}{k_{pw} [M]_w + k_{cp} [N_p] + k_{cm} [MIC] + k_z [Z]_w + k_{fcta} [CTA]_w + k_{rw} [R^*]_w} \right]$$

Analizando cuidadosamente el denominador del primer término de la ecuación (3.36) puede suponerse que $k_p[M] \gg k_{rw}[R^*]_w + k_z[Z]_w$.

Si el error incurrido al aproximar el denominador de la ecuación (3.36) con $k_{pw}[M]_w$ es pequeño, entonces la ecuación (3.36) se reduce a:

$$\frac{d[N_{\text{hom}o}]}{dt} = (R_1 + k_{des} N_p \bar{n} / (N_A V_w)) \quad (3.37)$$

$$\times \prod_{j=1}^{j_{cr}-1} \left[\frac{k_{pw} [M]_w}{k_{pw} [M]_w + k_{cp} [N_p] + k_{cm} [MIC] + k_z [Z]_w + k_{fcta} [CTA]_w + k_{rw} [R^*]_w} \right]$$

La ecuación (3.37) es la expresión final usada para calcular la nucleación homogénea. Sin embargo, la concentración total de radicales, $[R^*]_w$, aún es desconocida. Ésta puede ser obtenida aplicando la suposición de estado estacionario a la ecuación (3.33), lo cual produce:

$$[R^*]_w = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4(R_1 + k_{des} N_p \bar{n} / (N_A V_w)) k_{rw}}}{2k_{rw}} \quad (3.38)$$

donde

$$B = k_{cp} N_p / (N_A V_w) + k_{cm} [MIC] + k_z [Z]_w + k_{fcta} [CTA] \quad (3.39)$$

Ahora, si sustituimos $[R^*]_w$ en la ecuación (3.37), la rapidez de nucleación homogénea puede ser calculada fácilmente. La ecuación (3.37) es interesante desde el punto de vista estadístico. El

segundo término de la ecuación (3.37) representa la probabilidad de adicionar a un radical soluble en agua una unidad de monómero y ésta siempre es menor a 1. La ecuación (3.37) también revela el hecho de que los radicales más solubles en agua (lo cual implica una muy alta j_{cr}), producirán la más baja rapidez de nucleación homogénea.

Es importante remarcar que en el cálculo de la rapidez de nucleación homogénea, las constantes de rapidez de absorción de radicales por micelas y partículas, si nos basamos en la teoría de difusión, están dadas por:

$$k_{cm} = N_A 4\pi D_w r_{mic} \quad (3.40)$$

$$k_{cp} = N_A 4\pi D_p r_p \quad (3.41)$$

r_{mic} y r_p son el radio de micelas y partículas, y D_w , D_p son las difusividades de radicales en la fase acuosa y dentro de la partícula de polímero, respectivamente. Los valores de ambos coeficientes de difusión varían ampliamente y son difíciles de obtener.

Se muestra a continuación el cálculo para la concentración total de micelas. Cada micela es un agregado de moléculas de emulsificante. La concentración micelar, en mol/L, está dada por:

$$[MIC] = \frac{A_{mic}}{4\pi r_{mic}^2 N_A V_w} \quad (3.42)$$

A_{mic} en la ecuación (3.42) es el área superficial total de todas las micelas y puede ser obtenida de la ecuación (3.22).

Otras especies reactivas, tales como CTAs e impurezas, también juegan un rol en el proceso de nucleación de partículas. El efecto total de cada especie individual depende en gran parte de su solubilidad en agua, lo cual implica que la partición de componentes sea muy importante.

Finalmente, en una polimerización en emulsión convencional, es decir, cuando la concentración de emulsificante está por arriba de su CMC, las partículas son generadas por ambas nucleaciones, homogénea y micelar, y la rapidez de cambio del número total de partículas está dada por la ecuación (3.43).

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{dN_{p^{hom o}}}{dt} + \frac{dN_{p^{mic}}}{dt} \quad (3.43)$$

3.3.4. Modelos recientes sobre nucleación de partículas

Varias investigaciones sobre la formación de partículas han sido conducidas por los grupos de Gilbert^(31,32). En una de sus mas recientes publicaciones sobre nucleación, Maxwell et al.³² establecieron que la absorción de radicales por partículas no es un proceso de colisión, por lo siguiente: (1) la densidad de carga en la superficie de la partícula no afecta la absorción de radicales y (2) la fuerza iónica del medio no exhibe influencia sobre la absorción de radicales. Con base en evidencia experimental, Maxwell et al.³² resumieron sus hallazgos experimentales y propusieron un modelo nuevo de formación de partículas. Ellos propusieron que la propagación de un radical en fase acuosa hasta su longitud crítica, j_{cr} , es la etapa que determina la rapidez del proceso de absorción. De esta forma, la absorción podría ser considerada como un proceso difusional. El grupo de Gilbert^(31,32) también observó en sus experimentos que los radicales en fase acuosa con longitud de cadena menor a la longitud crítica j_{cr} son absorbidos reversiblemente, es decir, pequeños radicales pueden entrar y escapar de una partícula muchas veces antes de que puedan ser absorbidos irreversiblemente. Este fenómeno indica directamente que la eficiencia de absorción F es muy pequeña para radicales con longitud de cadena menor a j_{cr} . Su postulado está de acuerdo con la conclusión de Hansen y Ugelstad¹⁵ sobre la eficiencia de absorción de un radical, que es pequeña para radicales más pequeños. Este hallazgo sugiere alguna modificación a las ecuaciones (3.28) y (3.29). Los radicales con longitud corta (menor a $j_{cr}/2$) pueden no ser absorbidos por las micelas o partículas. Ésto implica que los radicales que no puedan ser absorbidos no deberían incluirse en el cálculo de $[R_j^*]_w$ en términos tales como $k_{cp}[N_p]$ $[R_j^*]_w$ y $k_{cm}[MIC]$ $[R_j^*]_w$ en la ecuación (3.29), entonces $[R_j^*]_w$ no será absorbido en la ecuación (3.28). Algunos grupos³² tienen ésto ya implementado a sus modelos como una modificación, suponiendo que los radicales de longitud de cadena menor a un medio de la longitud crítica j_{cr} prefieren no ser capturados. Esta suposición es una aproximación empírica. Maxwell et al.³² intentaron calcular teóricamente la longitud de cadena mínima, j_{cr} , en la cual los radicales pueden ser absorbidos. Sobre bases termodinámicas, Maxwell et al.³² encontraron que el mínimo j_{cr} para el estireno es de aproximadamente 2. El valor de j_{cr} comúnmente aceptado para estireno es 3 – 5, por lo que el cálculo de Maxwell concuerda con el de Dubé²⁶. Maxwell et al.³² también calcularon j_{cr} para otros monómeros, tales como BA, MMA, VAc y VCl. Aunque existe discrepancia en el valor real de j_{cr} para varios monómeros, investigaciones cinéticas recientes

revelan el hecho que no todos los radicales con cualquier tamaño pueden ser absorbidos irreversiblemente. Por lo tanto, es razonable suponer que j_{cr} es aproximadamente igual a la mitad de el valor j_{cr} para la mayoría de los monómeros, aunque puede considerarse como una aproximación burda. Kshirsager y Poehlein³³ intentaron validar el postulado de Maxwell et al.³² Midieron la longitud mínima j_{cr} , para el acetato de vinilo usando bombardeo por espectroscopia de masas. Reportaron un valor de j_{cr} de 5 a 6, para el acetato de vinilo, el cual es muy cercano a la predicción teórica (7 a 8) de Maxwell et al.³², basada en termodinámica. Kshirsager y Poehlein³³ midieron indirectamente j_{cr} , y sugirieron que la teoría coloidal probablemente no es aplicable para describir el proceso de absorción de un radical. Para que la teoría coloidal sea válida, el tamaño de los radicales oligoméricos debería ser muy grande, y éste no es soportado claramente con las mediciones experimentales de Kshirsager y Poehlein³³.

La Tabla 3.3.4.1 tiene un resumen de todos los modelos sobre la nucleación de partícula.

Resumen de modelos sobre nucleación de partícula

Modelo	Autores	Fórmula
Proceso de colisión	Fitch y Tsai ^(16,17)	$R_c = 4\pi r_p^2 k_{cm} N_p [R^*]_w$
Proceso difusional	Hansen y Ugelstad ¹⁵	$R_c = 4\pi r_p D_w N_p [R^*]_w$
Difusión/propagación	Maxwell et al. ³²	$R_c \propto k_p [M]_w [R^*]_w$
Colisión/empírica	Dougherty ²⁵ y Penlidis et al. ⁷	$R_c \propto$ área total superficial micelar
Superficie cubierta	Yeliseyeva y Zuikov ⁵⁸	$R_c \propto$ densidad de carga superficial

3.3.5. Consideraciones específicas sobre modelos de nucleación

(1) **Hipótesis de estado estacionario sobre los radicales en fase acuosa.** La aproximación difusional de este modelo fue una versión mejorada del postulado original de Hansen y Ugelstad¹⁵. Después de incluirlo en el modelo de Gao y Penlidis⁷, en esta tesis se intentaron reproducir los cálculos de Hansen y Ugelstad¹⁵. Los monómeros más solubles en agua tienen una longitud de cadena crítica mayor, lo que consecuentemente

resulta una rapidez de nucleación más baja. Ésto es simplemente porque los monómeros más solubles en agua (oligómeros) están comúnmente en la fase acuosa por períodos de tiempo más largos antes de que sean absorbidos por micelas o partículas. En el estudio original de Hansen y Ugelstad¹⁵, la validez del estado estacionario fue examinada con cuidado. Hansen y Ugelstad¹⁵ han demostrado que la predicción generada bajo la hipótesis de estado estacionario difiere de la generada sin la hipótesis de estado estacionario sólo en los primeros 10 segundos, por lo que ambas curvas llegan a ser indistinguibles. Por lo tanto, se puede usar con seguridad la hipótesis de estado estacionario. Asua et al.³⁴ también verificaron independientemente la validez del estado estacionario.

- (2) **Discriminación de modelos.** Más detalles fueron considerados en la nucleación de partículas por Hansen y Ugelstad¹⁹. Los radicales en fase acuosa derivados de la descomposición del iniciador contienen fragmentos iónicos del iniciador, lo cual hace que estos radicales tengan superficies activas. En contraste, los radicales generados por transferencia de cadena al monómero y a CTAs no tienen un extremo de cadena iónico. Hansen y Ugelstad¹⁹ trataron esos dos tipos de radicales de manera distinta con el uso de constantes cinéticas de propagación distintas para la propagación y la absorción. Maxwell et al.³² también suponen que los radicales de cualquier tamaño sin iniciador iónico en el extremo pueden ser absorbidos irreversiblemente. Ésta es, obviamente, una ventaja teórica al tomar en cuenta este efecto dentro de las consideraciones del modelo, pero ésto inevitablemente incrementa la complejidad, porque implica estimar muchas constantes de rapidez adicionales. Aunque Hansen y Ugelstad¹⁹ presentaron un modelo que considera los efectos de un iniciador iónico al final de la cadena del radical sobre la absorción, desorción y propagación, reportaron estimados de las constantes cinéticas usadas en su modelo. Recientemente, Arbina et al.³⁵ compararon tres modelos de distintos niveles de complejidad, los cuales son: (1) un modelo simple que no considera los efectos del iniciador iónico en el extremo de la cadena del radical; (2) un modelo que considera los efectos del iniciador iónico en el extremo de la cadena del radical, pero supone absorción no irreversible para radicales con tamaño de cadena menor que z , y (3) un modelo que considera los efectos del iniciador iónico sobre el final de la cadena de radical, pero asume absorción irreversible. Encontraron que los tres modelos aproximan los datos experimentales de una manera similar con pequeñas diferencias y que podrían ser considerados equivalentes. Concluyen por lo tanto, que no hay una ventaja en incrementar la complejidad del modelo.

3.4. Partición del monómero en homopolimerización en emulsión

Otra razón importante por la cual la polimerización en emulsión es un sistema complejo es que todos los ingredientes de la reacción se reparten entre todas las fases. No hay que perder de vista que calcular las concentraciones en cada fase considerando las distintas reacciones es una tarea difícil, por la falta de teoría satisfactoria que pueda describir totalmente el fenómeno de partición de componentes. Algo peor es que la partición del monómero se vuelve más complicada en los casos de co-/terpolimerización cuando varios monómeros, así como polímero, coexisten en la misma fase. Una revisión bibliográfica exhaustiva, revela que la mayoría de los grupos de investigación se enfocan a resolver este problema empíricamente; esto implica que la concentración en ambas fases, acuosa y partículas de polímero, es medida experimentalmente. Esta aproximación fue muy popular en los estudios pioneros y es aún el método más ampliamente usado en la actualidad. Es relativamente sencillo medir las concentraciones de monómero en todas las fases. Desde el punto de vista del modelamiento, un coeficiente de partición es muy fácil de incorporar a un modelo. Sin embargo, este método llegará a ser inmanejable e inútil cuando más de un monómero está involucrado en la reacción. Adicionalmente, es deseable para un modelo ser capaz de predecir la concentración de monómero para un nuevo sistema de emulsión sin la determinación de el coeficiente de partición en cada tiempo. En semejante caso, una aproximación teórica es ciertamente más ventajosa. Esto fue primero propuesto por Morton et al.³⁶, quienes demostraron que la partición de monómero puede ser descrita a través de la resolución de las ecuaciones termodinámicas de partición en el equilibrio, para la partición de especies en cada fase. El principio detrás de este método es la ley termodinámica del estado en el equilibrio, en el cual el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases y puede ser alcanzado muy fácilmente, sin limitaciones de transferencia de masa. Más tarde, Guillot³⁷ presentó una ecuación similar de equilibrio termodinámico para copolímeros. Es obvio que el cálculo de la concentración del monómero basado en equilibrio termodinámico es más válido teóricamente, pero ciertamente requiere de más parámetros difíciles de obtener. Ambas aproximaciones, empírica y teórica, tienen sus propios méritos y desventajas. La tabla 3.4.1. da una comparación de las dos aproximaciones.

Tabla 3.4.1. Comparación de métodos para la partición de monómeros en polimerización en emulsión.

	Aproximación empírica	Aproximación teórica
Ventajas	Fácil de implementar	Méritos teóricos, en general puede ser aplicada a la partición que involucran número de monómeros.
Desventajas	Falta de generalidad, limitada a un sistema específico, falta de información para sistemas de copolímeros.	Difícil de resolver numéricamente el juego de ecuaciones no lineales en el equilibrio; los parámetros no están disponibles para muchos sistemas y son difíciles de estimar.

3.4.1 Aproximación empírica

En base al balance de masa para monómeros, es fácil expresar la concentración de monómero en la fase partícula de polímero como se indica en la ecuación (3.44)

$$[M]_p = \frac{N_m}{V_p} \quad (3.44)$$

V_p es el volumen total de todas las partículas de polímero, el cual puede ser expresado como:

$$V_p = \left(\frac{X_c}{\rho_p} + \frac{1-X_c}{\rho_m} \right) N_{m_0} MW_M \quad (3.45)$$

El número de moles de monómero puede ser calculado como $N_m = (1-x)/N_{m_0}$, donde N_{m_0} es el número inicial de moles de monómero y X_c es la llamada conversión crítica, en la cual las gotas de monómero desaparecen. Sustituyendo la ecuación (3.45) para N_m en la ecuación (3.44) se obtiene la expresión para la concentración de monómero en la partícula, ecuación (3.46).

$$[M]_p = \frac{(1-X_c)}{1-X_c \left(\frac{1-\rho_m/\rho_p}{\rho_p} \right) MW_M} \quad (3.46)$$

En las ecuaciones (3.45) y (3.46), ρ_m y ρ_p son las densidades del monómero y del polímero, respectivamente. Muchas propiedades físicas del sistema en emulsión cambiarán drásticamente en la conversión crítica, por lo que X_c puede ser determinada experimentalmente por medición

del cambio repentino de presión de vapor, turbidez, conductividad, etc. En los intervalos I y II, la composición de las partículas de polímero permanece relativamente constante, por lo que es razonable suponer que la concentración de monómero también permanece constante. Por lo tanto, la ecuación (3.46) proporciona una expresión para el cálculo de la concentración de monómero en los intervalos I y II. La ecuación (3.46) fue usada por Dougherty²⁶ en su modelo para la predicción de la partición de monómero.

En el intervalo III, $x_c < x < 1$, y procediendo de manera similar se obtiene:

$$[M]_p = \frac{(1-X)}{(1-X + X\rho_M / \rho_p)MW_M} \quad (3.47)$$

La ecuación (3.47) es la expresión para la concentración de monómero en las partículas después de que desaparecen las gotas de monómero, y X es la conversión total.

Otra manera de obtener la concentración de monómero en la fase partícula es el uso de coeficientes de partición empíricos. Un coeficiente de partición es definido como:

$$k_{wp} = \frac{[M]_w}{[M]_p} \quad (3.48)$$

k_{wp} es la relación de la concentración de monómero en la fase acuosa a la concentración de monómero en la fase polímero. Valores de k_{wp} para ciertos monómeros y para un muy limitado número de copolímeros están disponibles en la literatura⁶.

A pesar de su simplicidad, los dos métodos anteriores son limitados en varias formas. Primero que todo, ambos métodos conducen a una concentración constante de monómero dentro de las partículas durante las etapas I y II. Ésto es poco probable, ya que el tamaño de partícula definitivamente afecta la partición de monómero. Además, el método empírico se vuelve más y más irreal cuando se aplica a sistemas multicomponente. Los coeficientes de partición para cada monómero deberán ser estimados. Esas limitaciones de la aproximación empírica pueden superarse con el uso de una aproximación teórica.

3.4.2. Aproximación teórica: equilibrio termodinámico

La aproximación teórica se basa en dos principios: (1) el modelo de mezclas de partículas pequeñas y de cadenas largas de polímeros de Flory³⁸ y Huggins³⁹; y (2) la ley termodinámica del potencial químico de equilibrio. Al aplicar estos dos principios a la homopolimerización en emulsión, resulta relativamente sencillo derivar una ecuación para el potencial químico del monómero en la fase de partícula de polímero. Morton et al.³⁶ primero propusieron la siguiente expresión:

$$\Delta G_{i,particula} / RT = \mu_i = \mu_{m,p} + \mu_{s,p} = \ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{ip} \phi_p^2 + \frac{2\sigma \bar{V}_m}{RT r_p} \quad (3.49)$$

donde ϕ_p es la fracción en volumen de polímero dentro de la partícula, σ , es la tensión interfacial, r_p el radio de la partícula, χ_{ip} es el parámetro de interacción entre el monómero i y su homopolímero, y \bar{V}_m es el volumen molar del monómero i .

El potencial químico del monómero i en la ecuación (3.49) contiene dos términos: la energía libre debida al mezclado de $\mu_{m,p}$, y la energía libre interfacial debida al incremento de área superficial, $\mu_{s,p}$. Se puede escribir un término similar, para el monómero i en la gotas de monómero, obteniendo la ecuación (3.50)

$$\Delta G_{i,gota} / RT = \mu_{i,d} = \mu_{m,d} + \mu_{s,d} = \ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{ip} \phi_p^2 + \frac{2\sigma \bar{V}_m}{RT r_d} \quad (3.50)$$

El potencial químico del monómero i en las gotas de monómero contiene los mismo términos que en una partícula de polímero. En homopolimerización en emulsión hay sólo un componente en una gota de monómero (monómero), por lo que ϕ_p es cero, y se podrían reducir los primeros tres términos a cero. El último término representa la energía libre de la interfase entre las gotas de monómero y la fase acuosa. El diámetro, r_d , de una gota de monómero está en el rango de $10^4 - 10^5$ Å. La contribución del último término en la ecuación (3.50) es muy pequeña y esto permite que la energía libre del monómero i en una gota de monómero sea cercana a cero. Como el monómero está disuelto en la fase acuosa, su energía libre puede ser escrita como se indica en la ecuación (3.51).

$$\frac{\Delta G_{i,acuoso}}{RT} = \mu_{i,w} = \ln \left(\frac{[M]_w}{[M]_{w,sat}} \right) \quad (3.51)$$

$[M]_{w,sat}$ es la solubilidad del monómero en la fase acuosa en saturación. En los intervalos I y II, la fase acuosa está saturada con monómero, por lo que $[M]_w$ es igual a $[M]_{w,sat}$, y esto hace que $\Delta G_{i,acuoso}/RT$ sea igual a cero. De acuerdo al equilibrio termodinámico, los potenciales químicos de monómero en cada fase deberán ser iguales, es decir,

$$\left[\frac{\Delta G_i}{RT} \right]_{particula} = \left[\frac{\Delta G_i}{RT} \right]_{gota} = \left[\frac{\Delta G_i}{RT} \right]_{acuoso} \quad (3.52)$$

Dado que tanto $\Delta G_{i,gota}/RT$ como $\Delta G_{i,acuoso}/RT$ son cero, la ecuación (3.49) puede ser reescrita como:

$$\Delta G_{i,particula} / RT = \ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{ip} \phi_p^2 + \frac{2\sigma V_m}{RT r_p} = 0 \quad (3.53)$$

La ecuación (3.53) es la muy conocida expresión teórica para la partición de monómero en los intervalos I y II, cuando existen gotas de monómero. La ecuación (3.53) es una ecuación no lineal y ϕ_p deberá ser calculada por iteración. En el intervalo III, cuando todas las gotas de monómero desaparecen, la fase acuosa ya no está saturada con monómero, lo cual implica que $[M]_w < [M]_{w,sat}$, y el equilibrio termodinámico deberá ser reescrito como:

$$\left[\frac{\Delta G_i}{RT} \right]_{particula} = \left[\frac{\Delta G_i}{RT} \right]_{acuoso} \quad (3.54)$$

Por lo tanto,

$$\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{ip} \phi_p^2 + \frac{2\sigma V_m}{RT r_p} = \ln \left(\frac{[M]_w}{[M]_{w,sat}} \right) \quad (3.55)$$

Hay dos términos desconocidos en la ecuación (3.55), la fracción en volumen de polímero, ϕ_p , y la concentración de monómero en la fase acuosa $[M]_w$. $[M]_w$ puede ser reescrita basada en la siguiente definición:

$$\frac{N_m - V_p(1 - \phi_p)\rho_m / MW_M}{V_w} = [M]_w \quad (3.56)$$

Para obtener ϕ_p y $[M]_w$, las ecuaciones (3.55) y (3.56) deberán ser resueltas simultáneamente en cada iteración (incremento de tiempo).

La ecuación (3.53) refleja las contribuciones de mezclado y de la energía superficial a la energía libre del monómero. Comparado con la aproximación empírica, la ecuación (3.53) representa una aproximación más sofisticada. También indica que el potencial químico del monómero i en la fase de partícula es afectada por tres factores: (1) la miscibilidad del polímero y el monómero i , a través de χ_{ip} ; (2) el efecto de la tensión interfacial a través de σ , donde el valor de σ es influenciado por la elección de emulsificante, monómero y fuerza iónica; y (3) el tamaño de partícula, a través de r_p . Claramente, la ecuación (3.53) es teóricamente más elegante que su análoga empírica; sin embargo la sofisticación adicional se obtiene a costa de introducir parámetros adicionales tales como σ y χ_{ip} , que son difíciles de obtener. Existen sólo un número muy limitado de fuentes que dan valores de σ y χ_{ip} ⁶. En anteriores estudios, Morton et al.³⁶ usaron un tensiómetro para determinar la tensión interfacial del estireno. Ellos reportaron un valor de $\sigma = 4.5$ dinas/cm para estireno. El valor del parámetro de interacción, χ_{ip} , que reportaron para estireno y su homopolímero es de 0.43. Gardon¹⁸ extendió el trabajo original de Morton et al.³⁶ a sistemas de más monómeros e índices de hinchamiento para varios monómeros (el índice de hinchamiento es un indicador de cuánto monómero puede ser disuelto en la partícula de polímero), y los parámetros χ_{ip} y σ , y así como la solubilidad fueron determinados en su trabajo. Él encontró que los valores de σ y χ_{ip} para estireno y MMA son los más consistentes, al despreciar la variación de tamaño de partícula, nivel de emulsificante y temperatura. Gardon¹⁸ reportó exactamente los mismos valores de σ y χ_{ip} para estireno que Morton et al.³⁶. Para MMA, el valor de χ_{ip} es 0.585 ± 0.005 , y σ es 1.6 ± 0.4 dinas/cm. Gardon¹⁸ consideró que el coeficiente de interacción χ_{ip} debe de estar entre 0.2 y 0.6 y σ en un rango de 1 a 30 dinas/cm. Un hallazgo interesante discutido en la Ref. [18] es que σ podría ser más baja en la etapa I, durante la cual la mayoría de las partículas son pequeñas y están completamente cubiertas por emulsificante. En el intervalo II, las partículas crecen y están menos cubiertas por emulsificante, y dicha cobertura parcial resultará en un valor mayor de σ . Sin embargo, Gardon¹⁸ no ofreció una solución sobre cómo cuantificar el efecto de una cobertura parcial. Tal vez la conclusión más importante de la

ref. [18] es que en partículas pequeñas varía poco la conversión durante los intervalos I y II, siempre que se mantenga el equilibrio termodinámico. Esta conclusión concuerda con las observaciones experimentales de muchos otros grupos.

Aunque la termodinámica de partición de monómeros ha sido discutida por varios grupos⁴⁴⁻⁴⁶, sólo algunos realmente la aplican para predecir los cambios en la concentración de monómeros en las partículas durante toda la reacción. Guillot³⁷ desarrolló un programa de simulación para describir la partición de monómero en la copolimerización de AN/estireno en emulsión basado en principios termodinámicos. Guillot³⁷ presentó expresiones para potencial químico de monómero en todas las fases tanto como para homopolimerización como para copolimerización. Comparada con la ecuación (3.53) la expresión de Guillot³⁷ para potencial químico incluyó más términos para tomar en cuenta los efectos de elasticidad y eléctricos. Semejante práctica, no obstante, hace mucho más complicada la solución de las ecuaciones termodinámicas e introduce parámetros adicionales. Desafortunadamente, Guillot³⁷ no dio valores para los parámetros usados en su ecuación. Resultados adicionales para AN/estireno y la copolimerización Vac/BA fueron dados en una publicación posterior por el mismo autor⁴³.

3.5. Desorción

Como fue mencionado anteriormente, los radicales libres absorbidos pueden desorberse de las partículas de polímero. Las fuerzas motrices detrás de la desorción son probablemente la solubilidad de los radicales, movilidad y varios otros factores. En las partículas más pequeñas de polímero es más fácil la desorción del radical. La desorción es un fenómeno muy importante en la polimerización en emulsión. Las desviaciones respecto al modelo de Smith – Ewart¹² se deben principalmente a la desorción. Es comúnmente aceptado en nuestros días que los radicales desorbidos son radicales monoméricos, los cuales son producto de la transferencia de cadena al monómero. Esos radicales (sin un fragmento de iniciador en el extremo de cadena) son pequeños y móviles. Una vez desorbidos fuera de una partícula, ellos comúnmente permanecen en la vecindad de la partícula y pueden reabsorberse dentro de la partícula. Como se indicó anteriormente, la rapidez de desorción está dada por:

$$\rho_{des} = \frac{k_{des} N_p \bar{n}}{N_A V_w} \quad (3.57)$$

El punto clave en la ecuación (3.57) es evaluar la constante de desorción, k_{des} . Se han desarrollado expresiones para k_{des} por varios investigadores, incluyendo Harada et al.⁴⁴, Nomura et al.^(45,46), Ugelstad y Hansen¹⁴, Nomura y Harada⁴⁷ y Asua et al.⁴⁸. Harada et al.⁴⁴ usaron una aproximación sofisticada y derivaron una expresión para k_{des} , la cual se indica en la ecuación (3.58).

$$k_{des} = \left(\tilde{n} + \frac{k_p [M]_p m_d d_p^2}{12 D_w \delta} \right)^{-1} \left(\frac{k_{fm}}{k_p} + \frac{k_{fcta} [CTA]_p}{k_p [M]_p} + \frac{R_i (1 - \tilde{n})}{N_p k_p [M]_p \tilde{n}} \right) k_p [M]_p \quad (3.58)$$

donde δ está definida en la ecuación (3.59).

$$\delta = \frac{m_d D_p}{m_d D_p + 6 D_w} \quad (3.59)$$

m_d en las ecuaciones (3.58) y (3.59) es un coeficiente de partición, el cual es equivalente a k_{wp}^{-1} en la ecuación (3.48), d_p es el diámetro promedio de las partículas de polímero, D_p es la difusividad de radicales dentro de las partículas de polímero y D_w es la difusividad de radicales en la fase acuosa. La ecuación (3.58) indica que la desorción puede ser considerada una combinación de varios procesos complejos, incluyendo la transferencia de cadena al monómero, al CTA y/o otras moléculas pequeñas. Harada et al.⁴⁴ probaron su expresión para varios monómeros y obtuvieron buenos resultados. Nomura et al.⁴⁵ simplificaron la ecuación de Harada et al.⁴⁴ con la suposición de que la mayoría de los radicales desorbidos son radicales monoméricos derivados de la transferencia de cadena al monómero, y si $\tilde{n} \ll 0.5$, la ecuación (3.58) es entonces reducida a:

$$k_{des} = \left(\frac{12 D_w \delta}{m_d d_p^2} \right) \frac{k_{fm}}{k_p} \quad (3.60)$$

La ecuación (3.60) fue más tarde verificada por Nomura y Harada⁴⁷, quienes usaron una aproximación determinística y ésta fue después aplicada al acetato de vinilo y al cloruro de vinilo. Cuando se usa la ecuación (3.60), los usuarios deben ser cuidadosos, ya que ésta fue derivada basada en varias suposiciones, como el no re-ingreso de radicales desorbidos, la terminación instantánea dentro de las partículas de polímero, el despreciar la terminación en la fase acuosa y el contenido de más de un radical en las partículas de polímero. Esas suposiciones están sujetas

a una nueva justificación en muy altos niveles de conversión, cuando el interior de una partícula de polímero llega a ser más viscosa, o para monómeros que son solubles en agua (es decir, donde la terminación en fase acuosa no es despreciable).

Ugelstad y Hansen¹⁴ también investigaron la cinética de desorción y propusieron una expresión similar para k_{des} ,

$$k_{des} = \frac{k_{fm}}{k'_p} \left[\frac{12D_w}{(a + D_w/D_p)d_p^2} \right] \quad (3.61)$$

donde k_{fm} es la constante cinética de transferencia de cadena al monómero, k'_p es la constante cinética de propagación (re-iniciación) para radicales generados por la reacción de transferencia, y a es el coeficiente de partición para radicales de monómero entre la fase acuosa y la fase partícula (a es idéntica a m_d de la ecuación (3.60)).

Tanto las expresiones de Nomura como las de Ugelstad^(49,54) han sido usadas por varios autores para la polimerización en emulsión de acetato de vinilo. Asua et al.⁴⁸ examinaron el modelo de Nomura y Ugelstad^(49,54) y encontraron una desviación de los datos experimentales reportados por Adams et al.⁵⁵. Asua et al.⁴⁸ sospecharon de la validez de las suposiciones de la terminación instantánea dentro de las partículas de polímero y la terminación despreciable en la fase acuosa utilizadas en el modelo de Nomura et al.⁴⁵. Asua et al.⁴⁸ supusieron que un radical monomérico reabsorbido es más factible de reabsorber que terminar instantáneamente y, además, un radical monomérico desorbido, como el acetato de vinilo, podría propagarse en la fase acuosa.

Finalmente, el re-ingreso de radicales desorbidos también fue incluido en el modelo de Asua et al.⁴⁸. En su intento por superar las limitaciones previas, derivaron la siguiente expresión:

$$k_{des} = k_{fm} [M]_p \frac{K_o}{\beta K_o + k_p [M]_p} \quad (3.62)$$

donde

$$K_o = \frac{12D_w / m_d d_p^2}{1 + 2D_w / m_d D_p} \quad (3.63)$$

$$\beta = \frac{k_{pw}[M]_w + k_{rw}[R^*]_w}{k_{pw}[M]_w + k_{rw}[R^*]_w + k_{cp}N_p/(N_A V_w) + k_{cm}[MIC] + k_z[Z]_w} \quad (3.64)$$

β en la ecuación (3.64) es la probabilidad de que un radical monomérico desorbido sufra propagación o terminación en la fase acuosa, y k_{cp} es la constante de rapidez para la desorción de un radical por las partículas de polímero. Cuando $\beta = 0$, un radical desorbido será reabsorbido. Cuando $\beta = 1$, un radical desorbido sufrirá terminación en la fase acuosa o propagación en vez de ser reabsorbido. Asua et al.⁴⁸ nuevamente rescribieron el modelo de Nomura como:

$$k_{des} = k_{fm}[M]_p \frac{K_o}{K_o \bar{n} + k_p[M]_p} \quad (3.65)$$

Una comparación cuidadosa de la ecuación (3.62) con la ecuación (3.65) indica que son muy semejantes. Las ecuaciones (3.62) y (3.65) llegarán a ser idénticas cuando β y \bar{n} sean cero. Ésto implica que ambos modelos dan la misma predicción para monómeros con muy baja solubilidad en agua ($\beta \rightarrow 0$); sin embargo, en el caso de monómeros más solubles en agua, como el acetato de vinilo y el acrilato de metilo ($\beta > 0$), el modelo de Nomura et al.⁴⁵ predice una muy alta constante de desorción. De aquí que β tenga un valor entre 0 y 1. Los modelos previos de Nomura y Ugelstad^(49,54) pueden ser considerados como un caso especial del modelo de Asua et al.⁴⁸, cuando \bar{n} está en el mismo rango de 0 –1. Asua et al.⁴⁸ afirmaron que su modelo es ventajoso sobre el modelo de Nomura et al.⁴⁵, dado que es más general. Adams et al.⁵⁵ usaron una técnica de relajación de γ -radiólisis para determinar directamente la constante de rapidez de desorción, k_{des} , y su valor obtenido concuerda mejor con el modelo de Asua et al.⁴⁸. Después de la evaluación de todos los modelos discutidos anteriormente, el modelo de Asua et al.⁴⁸, para desorción (ecuación (3.62)) fue seleccionado por Gao y Penlidis⁷ en Emulpoly para implementarlo, debido a sus aparentes ventajas.

Es importante mencionar que todos los casos anteriores discutidos asumen que δ es una constante (ecuación (3.59)) en sus expresiones. No obstante, ésto es poco probable, especialmente en las etapas finales de polimerización, ya que el interior de una partícula de polímero puede ser muy viscoso, y de aquí que el proceso de desorción puede ser controlado por difusión. Para cuantificar las limitaciones difusionales, D_p debería ser tratada como una

función de la viscosidad. Este tema no ha sido discutido en forma cuantitativa hasta la fecha. Sólo Friis y Hamielec⁵⁶ usaron una expresión empírica para calcular la disminución de D_p :

$$D_p = D_{p0} \left(0.0017x + \left(\frac{1-x}{1-0.19x} \right)^2 \right) \quad (3.66)$$

La expresión (3.66) fue usada para la polimerización en emulsión de acetato de vinilo. Para desarrollar un modelo más general, Gao y Penlidis⁷ usaron la teoría de volumen libre, como se indica en la ecuación (3.67).

$$D_p = D_{p0} \exp \left(-B \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_{Fpcrit}} \right) \right) \quad (3.67)$$

CAPITULO 4.

4. SIMULACIONES DE HOMOPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

En este capítulo se presentan las simulaciones realizadas con el simulador Emulpoly (Versión "demo" 1.10). Éstas se llevaron a cabo usando las mismas condiciones de operación reportadas en Gao y Penlidis⁷, así mismo los resultados obtenidos son comparados con los reportados en la referencia antes mencionada.

Dichas simulaciones se realizaron con los monómeros: estireno, acetato de vinilo y monómeros acrílicos.

Sabemos que en la polimerización en emulsión los monómeros se clasifican usualmente en 3 categorías:

Caso I. Monómeros con alta solubilidad en agua y desorción significativa, por ejemplo: acetato de vinilo, cloruro de vinilo, etc.

Caso II. Monómeros con baja solubilidad en agua y desorción insignificante, por ejemplo: estireno, butadieno, etc.

Caso III. Monómeros que tienen un efecto gel significativo, por ejemplo: MMA.

En este capítulo observaremos los 3 casos, ya que se realizaron las simulaciones con algunos de los monómeros de cada uno de los casos. En general, se simulan la conversión, el número de partícula y el diámetro promedio.

Cabe mencionar que una de las principales características del simulador Emulpoly es que cuenta con una base de datos de propiedades físicas y constantes cinéticas muy completa. Sin embargo, se debe aclarar que la base de datos es de principios de los 90's, y tanto el simulador como la base de datos han sido mejorados significativamente desde esa fecha, además de que la versión que se usó en estas simulaciones es una versión "demo" (1997 v. 1.10).

4.1. Simulaciones de homopolimerización en emulsión de estireno.

El estireno es uno de los monómeros más estudiados en polimerización en emulsión. Sabemos que es un típico monómero del caso II de la teoría de Smith y Ewart¹².

En términos generales, a alta concentración de surfactante resulta más alta velocidad de polimerización. Ello se debe a que la alta concentración de surfactante reduce la tensión interfacial entre el monómero y el agua, formándose mayor número de gotas de monómero (de menor tamaño), y mayor número de micelas, las cuales son las precursoras de las partículas de polímero.

En la tabla 4.1.1. se reportan algunas propiedades del estireno.

Tabla 4.1.1. Propiedades físicas y químicas del estireno⁷.

Propiedad	Valor	Unidades
MW_M	10012	g/mol
k_p	$4.703 \times 10^{11} \exp(-9805/RT)$	L/mol min
$-\Delta H$	19.27	kcal/mol
T_{gm}	167.1	K
V_{fcrit}	$3.519 \exp(-2125.7/RT)$	
V_{fm}	$0.025 + 0.001(T - T_{gm})$	
ρ_m	$0.949 - 0.00128(T - 273.15)$	g/cm ³
C_{pm}	430	cal/kg K
k_t	$1.04619 \times 10^{10} \exp(-2950.45/RT)$	L/mol min
$K_{tc}(\%)$	100	
B	1.0	
δ	0.001	L/g
A	6.2	Å
σ	5.85	Å
j_c	120	
k_{fm}	$1.48678 \times 10^{12} \exp(-17573/RT)$	L/mol min
k_{fp}	0	L/mol min
k_p'	0	L/mol min
k_p''	0	L/mol min

Tabla 4.1.1. (continuación) Propiedades físicas y químicas del estireno⁷.

Propiedad	Valor	Unidades
ρ_p	1.11	g/cm ³
C_{PP}	437.5	cal/kg K
T_{gp}	378	K
V_{fp}	$0.025+0.00048(T-T_{gp})$	
K_3	$0.00153\exp(14\ 805/RT)$	
m	0.5	
n	1.75	
A	1.552	
K_{pw}	$4.703 \times 10^{11}\exp(-9805 /RT)$	L/mol min
k_{tw}	$1.04619 \times 10^{10}\exp(-2950.45/RT)$	L/mol min
D_w	1.76×10^{-9}	dm ² /min
D_p	1.76×10^{-12}	dm ² /min
j_{cr}	5	
k_{wp}	1400	
σ	4.5	dyn/cm
λ	0.4	
$[M]_w$	0.005	mol/L de agua

En la tabla 4.1.2. se reportan propiedades del persulfato de potasio.

Tabla 4.1.2. Propiedades del persulfato de potasio⁷.

Propiedad	Valor	Unidad
MW_M	271.3	g/g mol
k_d	$1.54 \times 10^{18}\exp(-33\ 320/RT)$	L/mol min
f	0.5	

En la tabla 4.1.3. se reportan propiedades del dodecil sulfato de sodio.

Tabla 4.1.3. Propiedades del dodecil sulfato de sodio⁷.

Propiedad	Valor	Unidad
MW _M	288.38	g/g mol
CMC	0.008	mol/L
S _a	3x10 ⁻¹⁷	dm ²
Radio de micela	25-50	Å

En la tabla 4.1.4. se reportan los datos (los cuales fueron tomados del artículo de Gao y Penlidis⁷, ya que se desea reproducir las simulaciones realizadas por ellos), para realizar las simulaciones de estireno.

Tabla 4.1.4 Formulaciones simuladas en la polimerización en emulsión de estireno (* Persulfato de Potasio, ** Dodecil sulfato de sodio).

No. de corrida	1	2	3	4	5
KPS*	0.24	0.24	1.00	0.24	1.00
SDS**	0.67	0.67	0.67	2.00	2.00
Estireno	40	30	30	30	30

En las figuras 4.1.1 a 4.1.4 se presentan las simulaciones de estireno, a las condiciones reportadas en la tabla 4.1.4., dichas condiciones fueron elegidas debido a que se deseaba reproducir lo hecho por Gao y Penlidis⁷ para comparar la funcionabilidad del simulador Emulpoly. En estas simulaciones se varía la cantidad de iniciador y de emulsificante.

En la figura 4.1.1 se muestra el efecto de la concentración de emulsificante en la rapidez de polimerización, expresado como conversión contra tiempo. Se observa que el incremento en la concentración de emulsificante ocasiona un incremento en la rapidez de polimerización debido a que el estireno tiene un comportamiento referido a la teoría de Smith y Ewart¹², en donde se expresa que: una vez que un radical ha entrado a una partícula, permanecerá ahí hasta que otro radical sea absorbido en la misma partícula y se aniquilen mutuamente, es decir, un radical libre polimérico continúa creciendo hasta que se le considere una partícula de polímero y en tanto más partículas continúen creciendo su área interfacial adsorberá más y más el emulsificante disponible. Por tal motivo esto explica como la rapidez de polimerización aumente al aumentar la cantidad de emulsificante. Aunque en esta gráfica podemos observar un comportamiento esperado en la simulación (a mayor cantidad de emulsificante mayor rapidez de polimerización), notamos una discrepancia respecto a los datos experimentales⁷, la cual podría ser causada por

algún error en la medición, o algún factor de medio ambiente que haya afectado los datos experimentales. También es posible que alguno de los parámetros cinéticos de la base de datos de Emulpoly fuera incorrecto, o que el modelo no capte adecuadamente el fenómeno descrito.

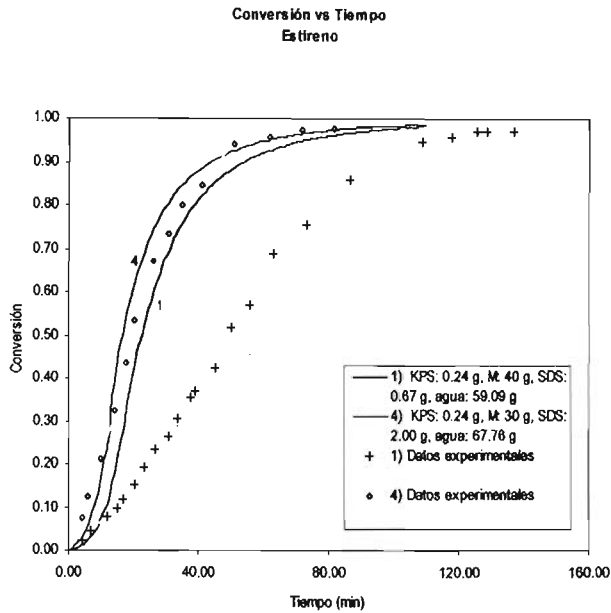


Figura 4.1.1.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 60°C.

En las figuras 4.1.2. y 4.1.2.3. se muestra el efecto de la concentración de emulsificante y de la concentración de iniciador en la rapidez de polimerización, expresada como conversión contra tiempo. Entre los datos experimentales y los perfiles simulados se observa que a mayor concentración de emulsificante y de iniciador mayor rapidez de polimerización. Ésto se debe a la importante dependencia entre el número de partículas con la concentración del emulsificante y la concentración del iniciador, dicho comportamiento puede entenderse si se analiza la ecuación (2.14):

$$[N] = 0,370 \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{\left(\frac{2}{3}\right)} (a_s S_0)^{\left(\frac{3}{2}\right)} \quad (2.14)$$

En la ecuación (2.14) se observa claramente que al aumentar la cantidad de emulsificante (S_0) y el iniciador (ρ_i) el número de partículas aumenta, lo cual ocasiona una mayor rapidez de polimerización. También podemos observar en las gráficas cómo una vez que las partículas han sido formadas la rapidez de polimerización es constante en el tiempo. En la figura 4.1.2 podemos observar una buena concordancia entre los datos experimentales y el perfil simulado. También se puede notar que la simulación con mayores concentraciones, tanto de emulsificante como de iniciador, se aproxima más a los datos experimentales y en la figura 4.1.3, a pesar de que se obtuvo la simulación esperada, no se puede observar una buena concordancia con los datos experimentales, lo cual puede deberse a algún error en la medición.

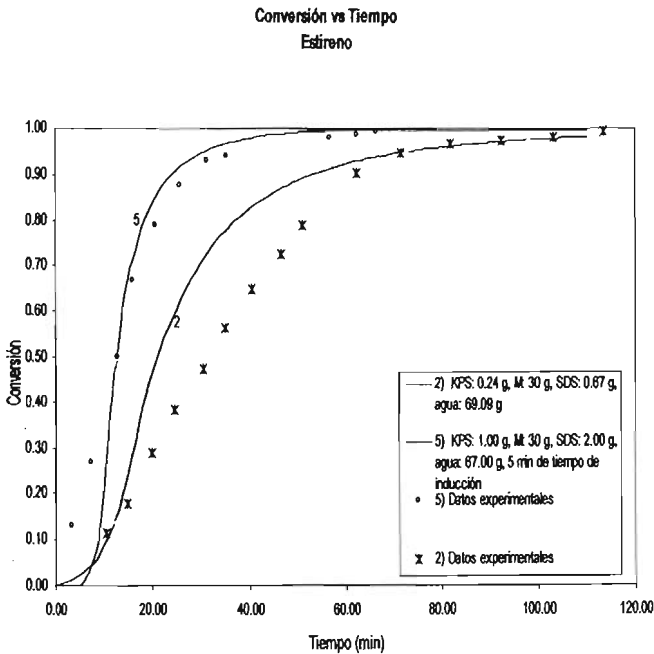


Figura 4.1.2.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 60°C.

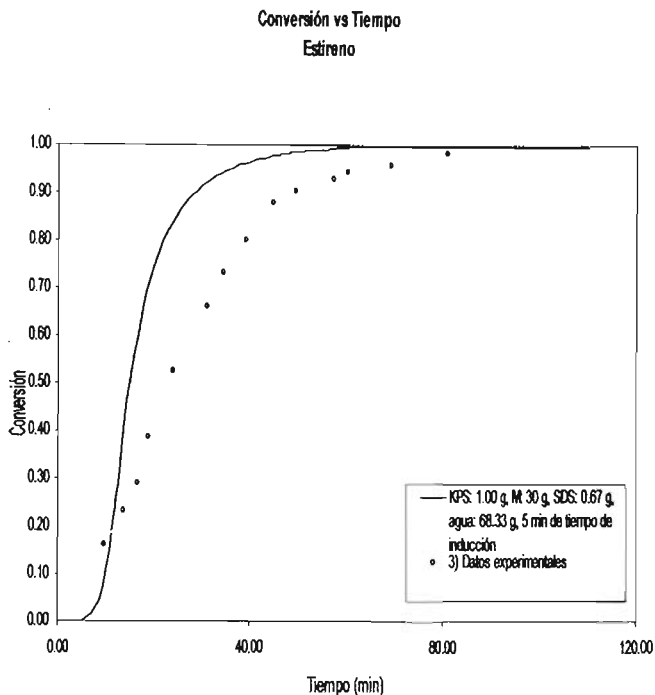


Figura 4.1.3.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 60°C.

En la figura 4.1.4. se muestra el efecto de la presencia de inhibidor en la rapidez de polimerización, expresado como conversión contra tiempo. Se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados. También se observa como es que la presencia de inhibidor afecta la rapidez de polimerización, pues en la gráfica se puede ver claramente como en la simulación sin inhibidor la velocidad de polimerización es mayor, esto se debe a que el inhibidor busca a los radicales libres en la fase acuosa y los vuelve relativamente inactivos (el efecto de el inhibidor es retrasar el inicio en la polimerización a lo que llamamos tiempo de inducción), pero una vez que el inhibidor es consumido en la fase acuosa, la polimerización comienza su proceso normal, el cual es observado en esta gráfica.

Conversión vs Tiempo
Estireno

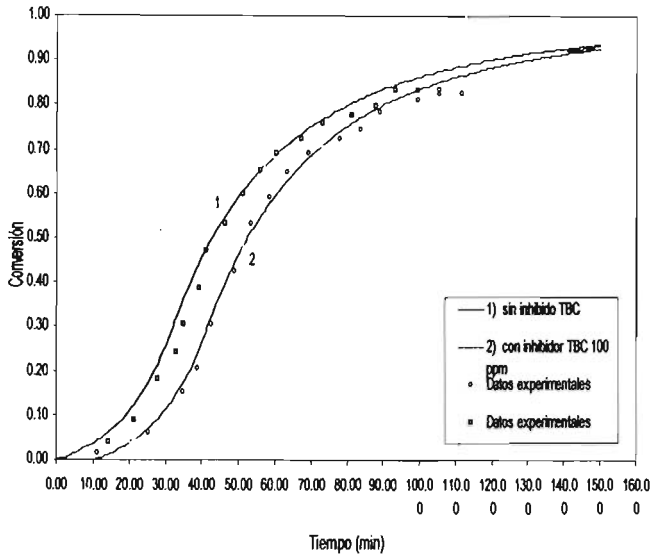


Figura 4.1.4.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 50°C
(M: 90g, agua: 603g, KPS:1.877g,
SDS: 3.753g).

En las figuras 4.1.5 a 4.1.9 se muestra el efecto de la concentración de emulsificante en la rapidez de polimerización, expresado como conversión contra tiempo. Se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados, además de que se observa en las gráficas como es que hay mayor conversión en la gráfica que tiene mayor concentración de emulsificante, lo cual esperábamos ya que el estireno es un caso II de la teoría de Smith y Ewart¹² en donde nos dice que a mayor concentración de emulsificante mayor rapidez de polimerización, lo cual puede ser explicado con la ecuación (1.1)

$$R_p = k_p [M]_p \frac{N_p \bar{n}}{N_A V_p} \quad (1.1)$$

en donde se ve claramente que al aumentar el número de partículas (N_p) (el cual aumenta debido a la concentración de emulsificante), aumenta la rapidez de polimerización R_p .

Conversión vs Tiempo
Estireno

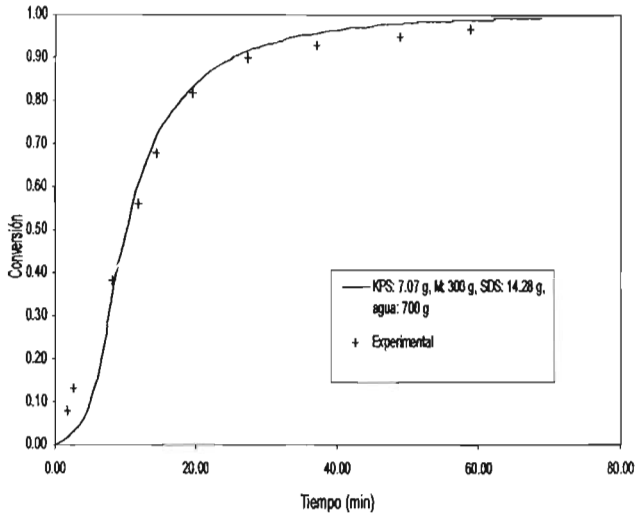


Figura 4.1.5.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 60°C

Conversión vs Tiempo
Estireno

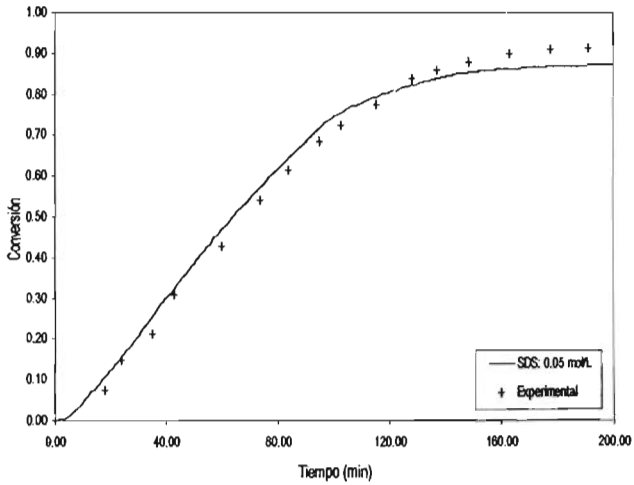


Figura 4.1.6.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 50°C
(KPS: 0.0046 mol/L, SDS: 0.05 mol/L
M: 196.53 g, agua: 393.06 g)

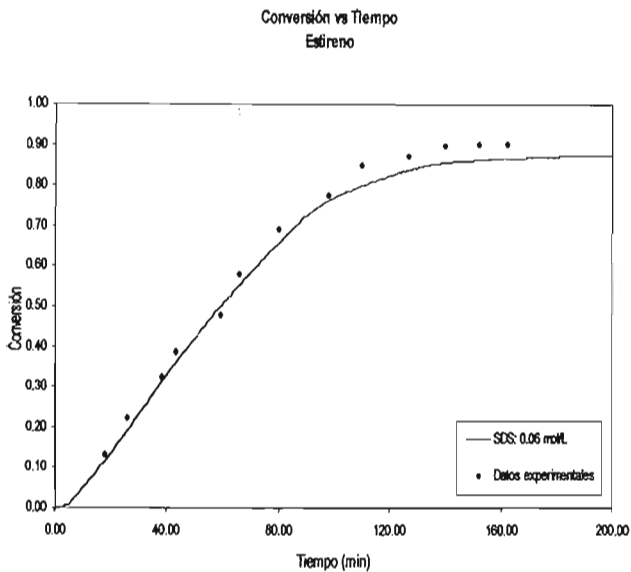


Figura 4.1.7.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 50°C
(KPS: 0.0046 mol/L, SDS: 0.06 mol/L
M: 196.53 g, agua: 393.06 g)

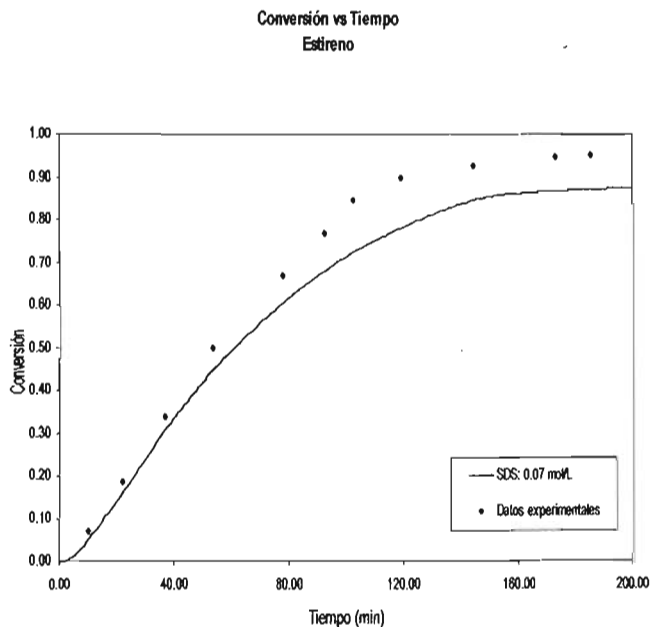


Figura 4.1.8.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 50°C
(KPS: 0.0046 mol/L, SDS: 0.07 mol/L
M: 196.53 g, agua: 393.06 g)

Conversión vs Tiempo
Estireno

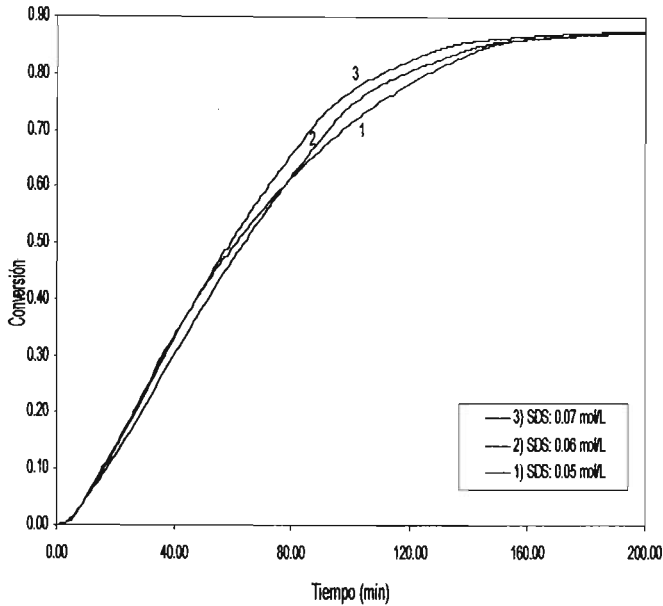


Figura 4.1.9.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 50°C
(KPS: 0.0046 mol/L, M: 196.53 g,
agua: 393.06 g)

En las figuras 4.1.10 a 4.1.15 se muestra el efecto de la concentración de iniciador en el número de partículas, expresado como número de partículas por litro de agua contra tiempo. Se observa aquí claramente como una vez que todas las partículas han sido formadas la rapidez de polimerización es constante en el tiempo, tal como observamos que a determinado número de partículas ya no existe variación en éstas y se vuelve constante, en dichas gráficas se nota como la concentración de iniciador no tiene un efecto drástico en la nucleación de partícula, razón por la cual no hay gran cambio en el número de partículas. Se observa que al incrementar la concentración de iniciador ocasiona un pequeño incremento en el número de partículas, sin embargo lo que si es notorio es la constante que todas las gráficas presentan al llegar a cierto número de partículas. Entre los datos experimentales y los perfiles simulados se observa una pobre concordancia, aunque presentan el mismo efecto de constancia.

Número de partículas por litro de agua vs Tiempo
Estireno

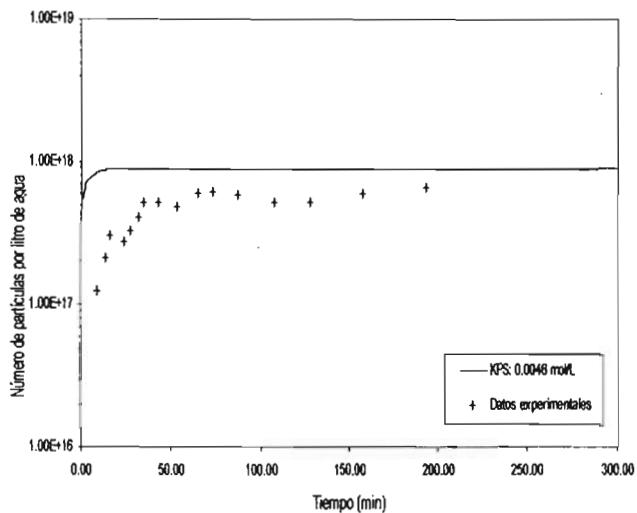


Figura 4.1.10.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 50°C
(SDS: 0.07 mol/L, M: 196.53 g,
agua: 393.06 g)

Número de partículas por litro de agua vs Tiempo
Estireno

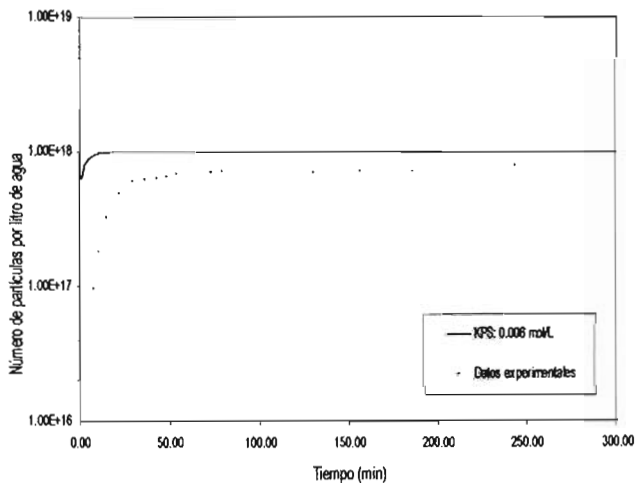


Figura 4.1.11.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 50°C
(KPS: 0.0046 mol/L, SDS: 0.07 mol/L
M: 196.53 g, agua: 393.06 g)

Número de partículas por litro de agua vs Tiempo
Estireno

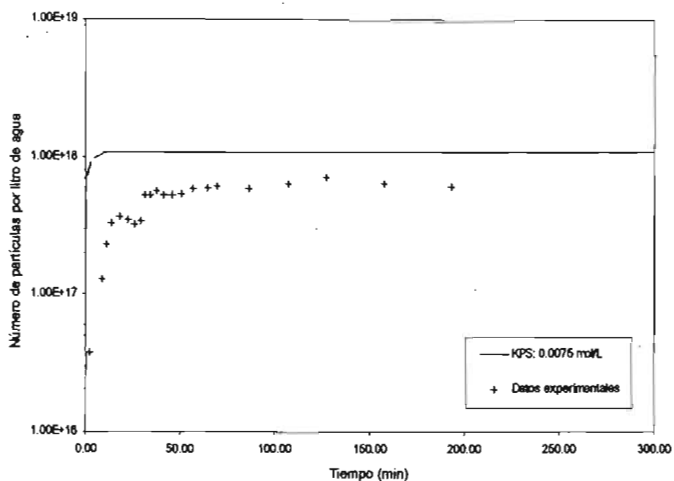


Figura 4.1.12.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 50°C
(SDS: 0.07 mol/L, M: 196.53 g,
agua: 393.06 g)

Número de partículas por litro de agua vs Tiempo
Estireno

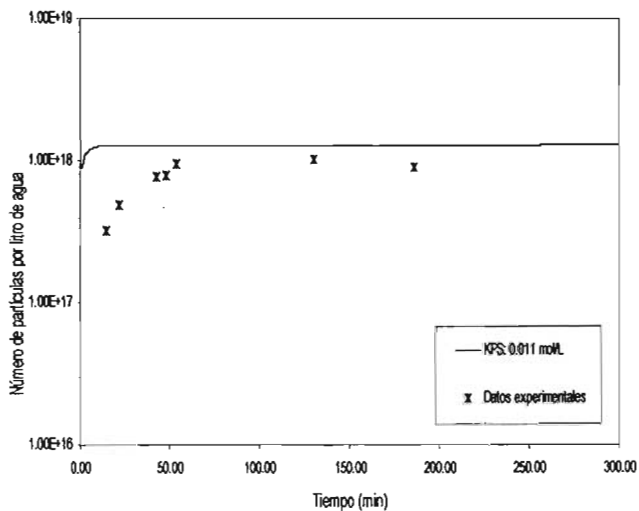


Figura 4.1.13.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 50°C
(SDS: 0.07 mol/L, M: 196.53 g,
agua: 393.06 g)

Número de partículas por litro de agua vs Tiempo
Estireno

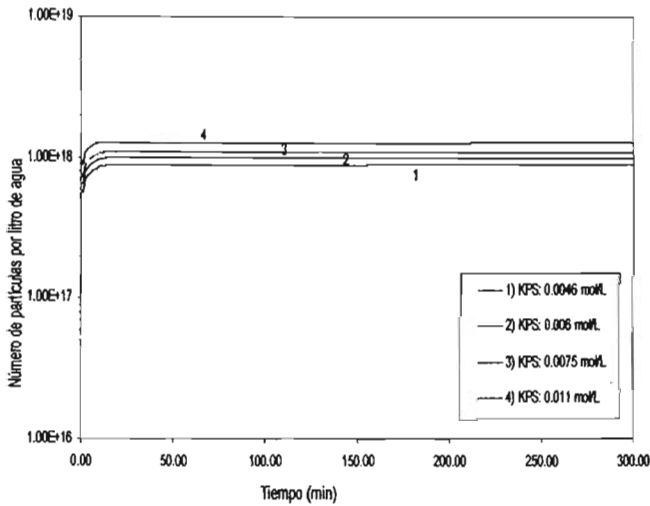


Figura 4.1.14.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 50°C.
(SDS: 0.07 mol/L, M: 196.53 g,
agua: 393.06 g)

Número de partículas por litro de agua vs Tiempo
Estireno

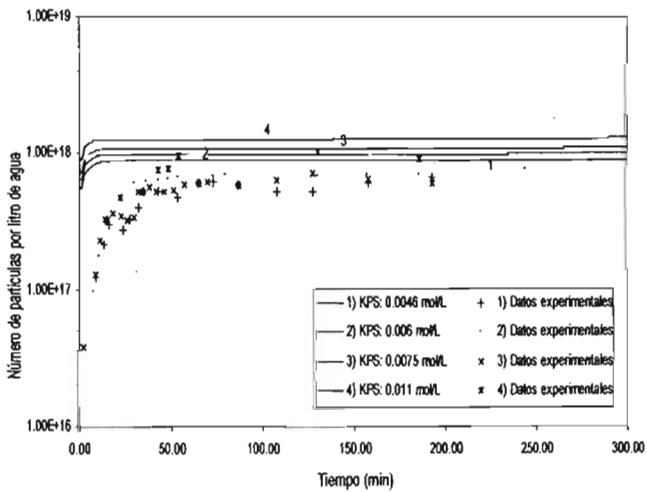


Figura 4.1.15.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 50°C
(SDS: 0.07 mol/L, M: 196.53 g,
agua: 393.06 g)

En la figura 4.1.16 se muestra el efecto de la variación en la concentración de emulsificante y la concentración de iniciador en el número de partículas, expresado como número de partículas por litro de agua contra número de corridas. En esta gráfica podemos observar claramente como las concentraciones de emulsificante y de iniciador afectan a el número de partículas comprobando que se cumple el caso II de la teoría de Smith y Ewart¹² (una vez que un radical ha entrado a una partícula, permanecerá ahí hasta que otro radical sea absorbido en la misma partícula y se aniquilen mutuamente), esto puede ser explicado con la ecuación (2.14):

$$[N] = 0.370 \left(\frac{\rho_1}{\mu} \right)^{\left(\frac{2}{3}\right)} (a_s S_0)^{\left(\frac{2}{3}\right)} \quad (2.14)$$

donde se observa que al aumentar las concentraciones de emulsificante y de iniciador el número de partícula aumenta.

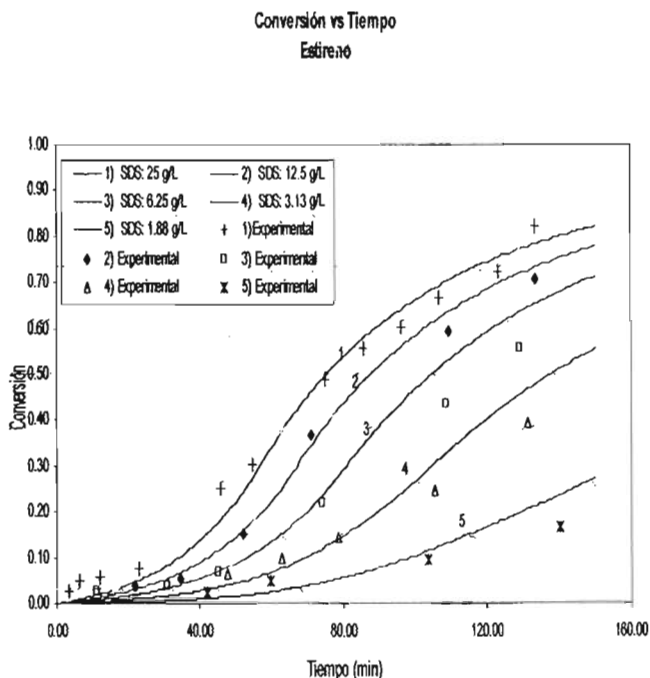


Figura 4.1.6.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 50°C
(M: 572 mL, agua: 1L,
KPS: 0.0046 mol/L).

En las figuras 4.1.17 a 4.1.19. se muestra el efecto de transferencia de cadena en la rapidez de polimerización, expresado como conversión contra tiempo. Se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados. También se observa que la adición de un CTA ocasiona un incremento en la rapidez de polimerización, debido a que el CTA hace que se mejore la actividad solubilizante del emulsificador lo cual nos lleva a una mayor rapidez de polimerización.

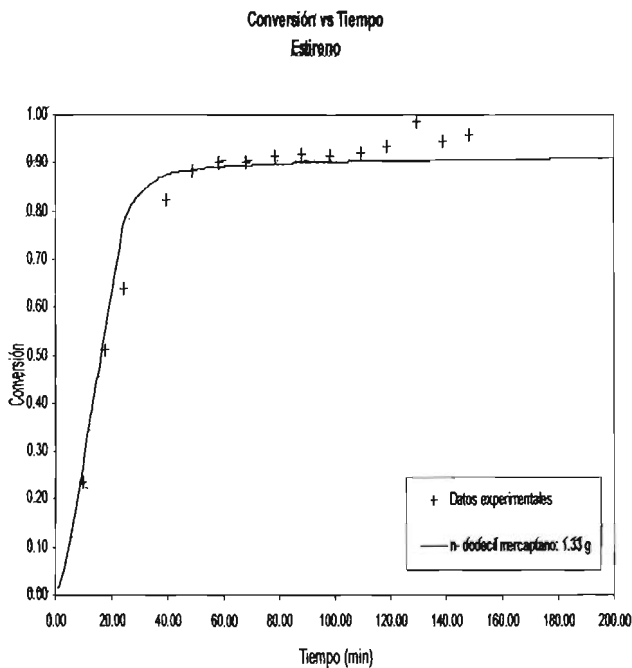


Figura 4.1.17.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 70°C
(KPS: 0.233 g, SDS: 2.62g,
agua: 515.6 mL, M: 130.7 g)

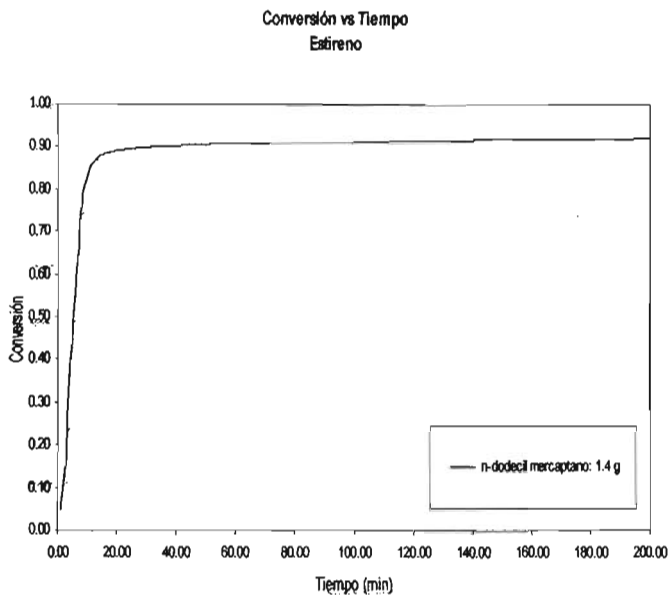


Figura 4.1.18.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 70°C
(KPS: 0.233 g, SDS: 2.62g,
agua: 515.6 mL, M: 130.7 g)

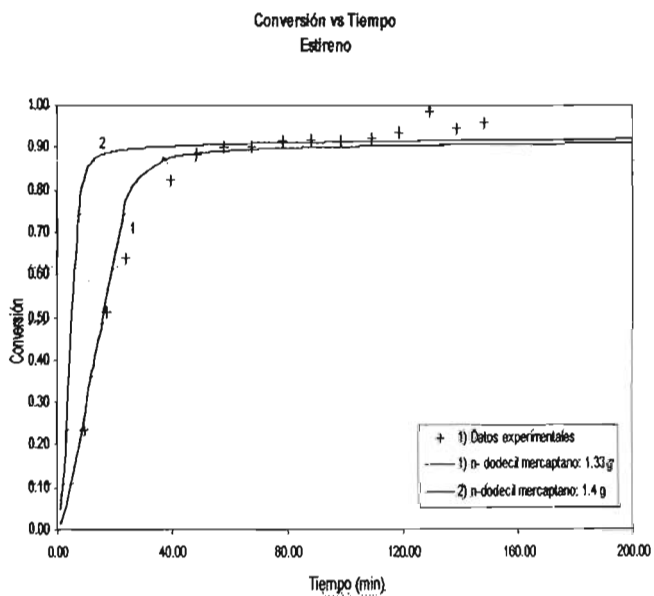


Figura 4.1.19.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 70°C
(KPS: 0.233 g, SDS: 2.62g,
agua: 515.6 mL, M: 130.7 g)

En la figura 4.1.20. se muestra el efecto del inhibidor en el diámetro de partícula, expresado como diámetro promedio de partícula contra tiempo, a las condiciones allí indicadas. Se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados. También se observa que el incremento en la cantidad de inhibidor (t-butyl catechol) ocasiona una disminución en el diámetro de partícula, esto es debido a que el inhibidor ocasiona que la nucleación se prolongue, lo cual es causado por una generación de más partículas, ya que el inhibidor hace que las partículas crezcan a una velocidad más lenta, lo cual es claramente observado en la gráfica.

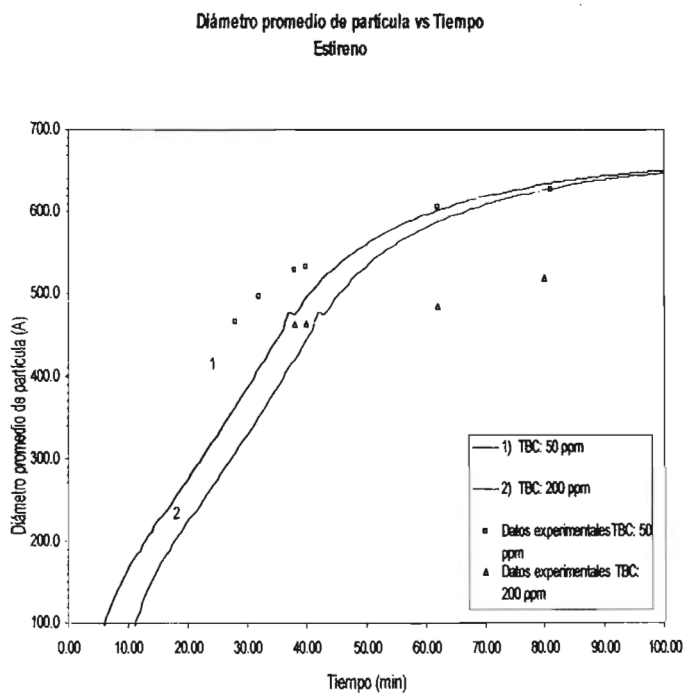


Figura 4.1.20.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de estireno a 55°C
(KPS: 0.31 g, SDS: 6 g,
agua: 200 g, M: 100. g)

4.2. Simulaciones de homopolimerización en emulsión de Acetato de Vinilo

Como ya se había mencionado anteriormente el acetato de vinilo es del caso I (monómeros con alta solubilidad en agua y desorción significativa), por lo tanto se desviará del esquema cinético clásico de Smith-Ewart¹².

En la figura 4.2.1 se muestra el efecto que tiene la desorción en el acetato de vinilo, expresado como conversión contra tiempo. También se muestran los datos experimentales y la simulación de conversión contra tiempo a las condiciones allí indicadas. En dicha gráfica se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados. Esto se debe a que en el acetato de vinilo, la rapidez de polimerización se mantiene constante a lo largo de la reacción, lo cual tiene que ver con la significativa desorción que tiene el acetato de vinilo.

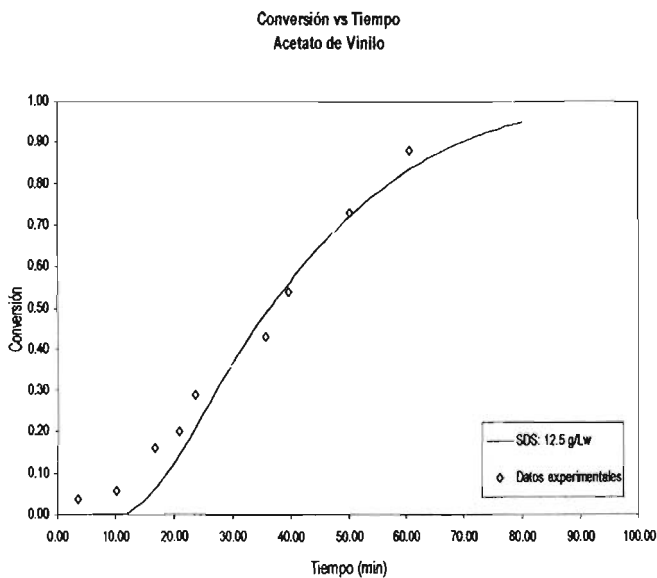


Figura 4.2.1.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de acetato de vinilo
a 50°C (KPS: 1.25 g/L de agua,
M: 0.5 g/mL de agua

En la figura 4.2.2. se muestra el efecto de inducción de tiempo en la rapidez de polimerización, expresado como conversión contra tiempo. En dicha gráfica podemos observar que a distintas concentraciones iniciales de iniciador la polimerización difiere, ya que sabemos que la concentración de iniciador hace que varíe el tiempo de inducción. Esto quiere decir que a baja concentración de iniciador mayor tiempo de inducción, en general observamos una buena simulación, ya que se obtuvo una buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados.

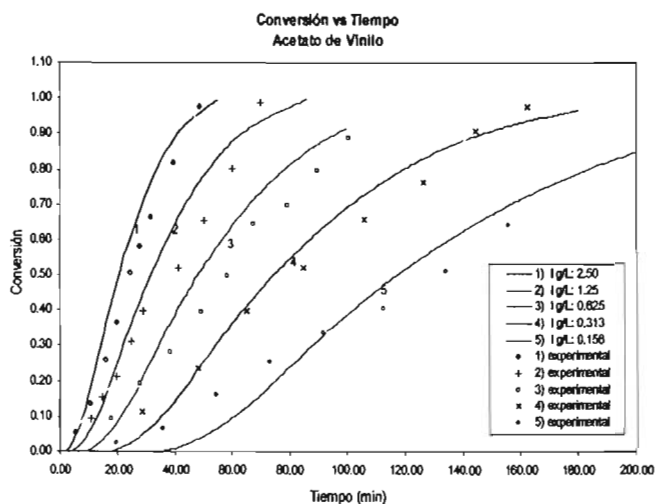


Figura 4.2.2.
Simulación de homopolimerización en emulsión de acetato de vinilo a 50°C (KPS: 1.25 g/L de agua, M: 0.5 g/mL de agua.

En la figura 4.2.3. se muestra el efecto de la desorción en el número promedio de radicales por partícula, expresado como número promedio de radicales por partícula contra conversión a las condiciones allí indicadas. En la gráfica se observa cómo es que la desorción afecta al número promedio de radicales por partícula, ya que está por debajo de 0.5. Sin embargo, era lo que se esperaba, pues sabemos que la cinética de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo no está dentro del rango 0-1 de la cinética de Smith-Ewart¹², debido a la desorción que presenta el acetato de vinilo, el número promedio de radiales por partícula típicamente esta en el orden de $10^{-2} - 10^{-3}$ durante toda la reacción, en muchos casos. En general observamos buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados, a conversiones bajas e intermedias, y alta discrepancia a altas conversiones.

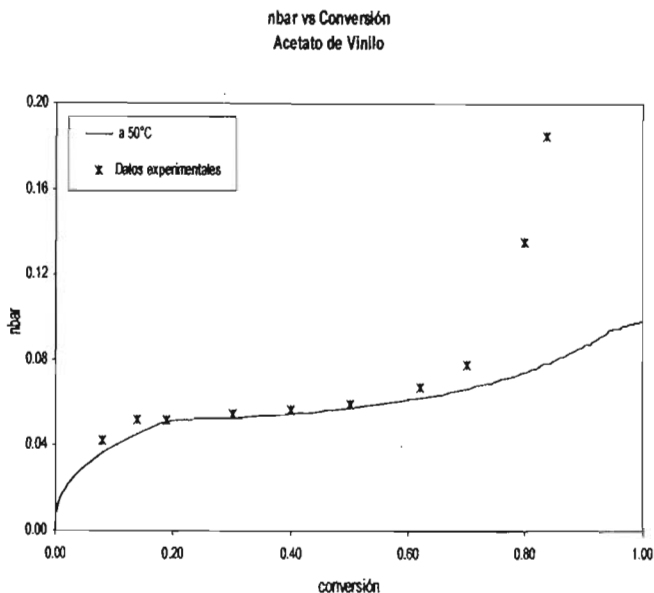


Figura 4.2.3.
Simulación de homopolimerización en emulsión de acetato de vinilo a 50°C para modelar número promedio de radicales por partícula (KPS: 1.25 g/L de agua, M: 0.5 g/mL de agua, SDS: 6.25 g/L de agua).

En las figuras 4.2.4. a 4.2.6. se muestra el efecto de la concentración de iniciador en el peso molecular promedio, expresado como peso molecular promedio contra conversión. También se muestran los datos experimentales y la simulación de peso molecular promedio contra conversión a las condiciones indicadas en cada gráfica. Se observa en todos los casos un ligero aumento en M_w al aumentar la conversión. No obstante, el incremento no es significativo, mostrando un comportamiento casi constante. Dicho comportamiento es típico de un sistema controlado por transferencia de cadena al monómero, y con efectos difuncionales despreciables. También se observa que al aumentar la concentración de iniciador aumenta el peso molecular, lo cual es esperado en una polimerización en emulsión.

Peso molecular promedio peso vs Conversión
Acetato de Vinilo

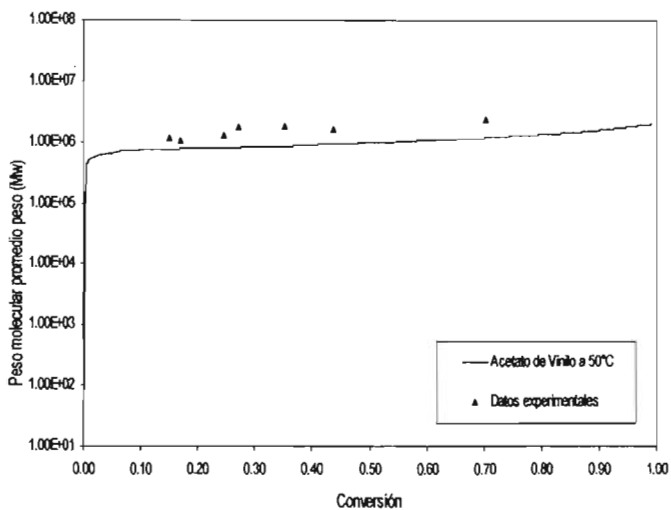


Figura 4.2.4.

Simulación de homopolimerización en emulsión de acetato de vinilo a 50°C (M: 1.15 L, agua: 2.86 L, KPS: 3g, SDS: 28.8 g)

Peso molecular promedio peso vs Conversión
Acetato de Vinilo

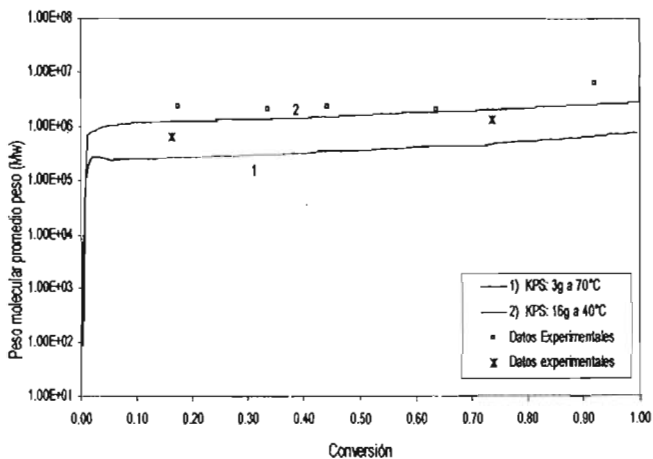


Figura 4.2.5.

Simulación de homopolimerización en emulsión de acetato de vinilo (M: 1.15 L, agua: 2.86 L, SDS: 28.8g).

Peso molecular promedio peso vs Conversión
Acetato de Vinilo

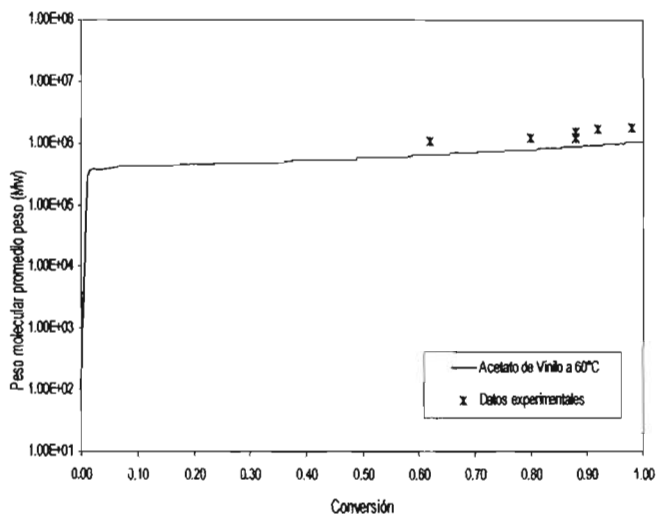


Figura 4.2.6.

Simulación de homopolimerización
en emulsión de acetato de vinilo

(M: 1.15 L, agua: 2.86 L,

SDS: 28.8g, KPS: 3 g).

4.3. Simulaciones de homopolimerización en emulsión de monómeros acrílicos.

En esta parte del capítulo 4 se realizaron las simulaciones para el acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo.

4.3.1. Simulaciones de homopolimerización en emulsión de acrilato de etilo.

En las figuras 4.3.1.1. y 4.3.1.2. se muestra el efecto de la concentración de emulsificante en la rapidez de polimerización, expresada como conversión contra tiempo, a las condiciones allí indicadas. Se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados. También observamos que el incremento en la concentración de emulsificante ocasiona un incremento en la rapidez de polimerización, debido a que el acrilato de etilo usualmente presenta una polimerización muy rápida (en las gráficas se observa que a los 15 min. la polimerización es completa), lo cual se atribuye a que la polimerización en emulsión es más alta en los acrilatos que en los metacrilatos.

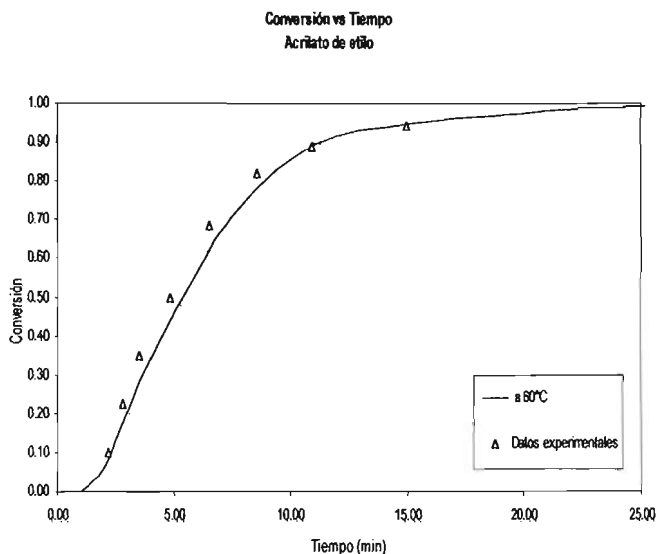


Figura 4.3.1.1.
Simulación de homopolimerización en emulsión de acrilato de etilo a 60°C (EA: 92.4g, agua: 150 g, KPS: 0.1 g, SDS: 0.0289 mol/L).

Conversión vs Tiempo
Acrilato de etilo

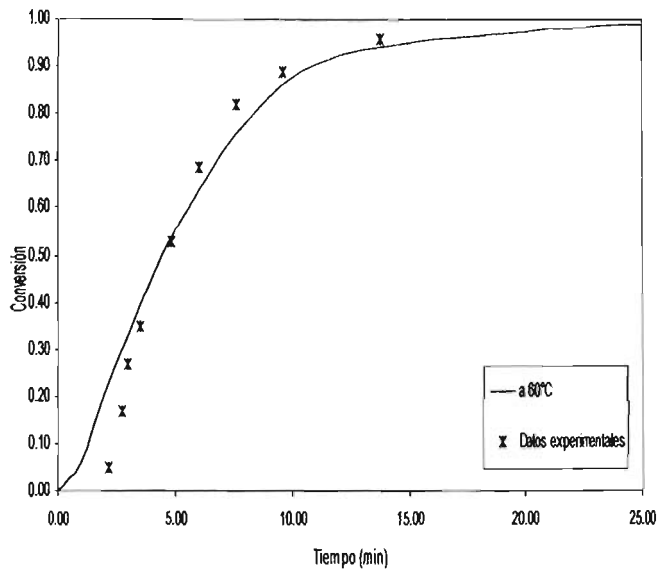


Figura 4.3.1.2.

Simulación de homopolimerización
en emulsión de acrilato de etilo
a 60°C (EA: 92.4 g, agua: 150 g,
KPS: 0.1 g, SDS: 0.0166 g).

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

4.3.2. Simulaciones de homopolimerización en emulsión de acrilato de butilo.

En la figura 4.3.2.1. se muestra el efecto de la autoaceleración en la conversión, expresada como conversión contra tiempo. Éste efecto de autoaceleración se ve reflejado por las simulaciones cuando se alcanzan altas conversiones a tiempos relativamente cortos, lo cual se puede ver claramente en esta gráfica. Se observa una pobre concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados, ya que en la simulación se observa un efecto de autoaceleración exagerado, el cual puede ser debido a el bajo valor de k_t lo que nos lleva a un alto valor para \bar{n} (número promedio de radicales por partícula), esto puede ser explicado por la ecuación (3.24)

$$\frac{dN_p}{dt} = R_i - R_c - R_f \quad (3.24)$$

En donde se observa que si tenemos un mayor valor en los radicales, habrá una mayor rapidez de adsorción de radicales (R_c) y esto nos lleva a una mayor rapidez de nucleación. Dicho de otra manera, sabemos que si k_t es baja tendremos una \bar{n} alta, entonces se tiene (ecuación 1.1)

$$R_p = k_p [M]_p \frac{N_p \bar{n}}{N_A V_p} \quad (1.1)$$

En donde se observa claramente que si tenemos una alta \bar{n} la rapidez de polimerización aumenta, también en dicha gráfica podemos observar que tenemos un valor alto de k_p en los perfiles simulados lo cuál no es observado en los datos experimentales ya que aquí la k_p es baja, debido probablemente a la presencia de un efecto vítreo en los datos experimentales.

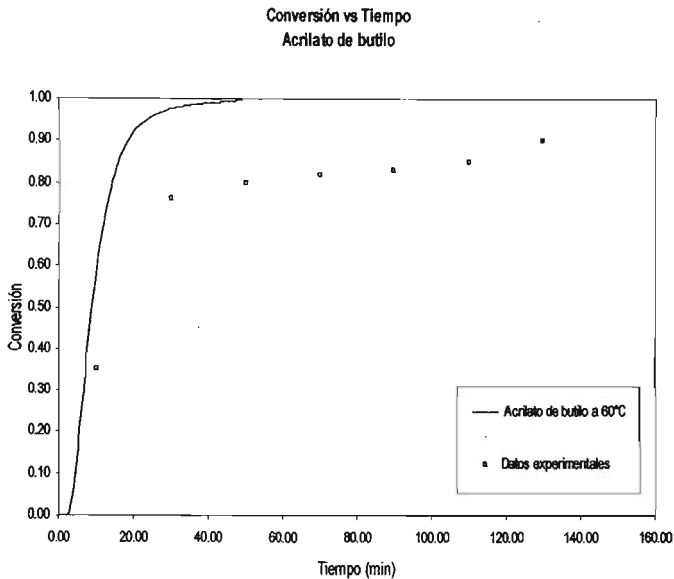


Figura 4.3.2.1
Simulación de homopolimerización en emulsión de acrilato de butilo a 60°C (M: 100 g, KPS: 4g, agua: 600g, SDS: 0.1g)

En las figuras 4.3.2.2. y 4.3.2.3. se muestra el efecto del tamaño de partículas, expresado como número de partículas por litro de agua contra conversión y diámetro de partículas contra conversión respectivamente. Se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados. Se observa que el bajo valor de k_t lo cual implica un alto valor para \bar{n} , es muy notorio en estas gráficas, ya que se esperaba que no hubiera un alto número de partículas (figura 4.3.2.2), puesto que tenemos un valor alto de radicales por partícula, lo que nos lleva a un mayor tamaño de partículas, lo cual es claramente observado en la gráfica (figura 4.3.2.3), esto puede ser explicado por la ecuación (3.18)

$$R_c = 4\pi r D_w [R^*]_w \quad (3.18)$$

En donde se ve claramente que un aumento en el radio (r), da como resultado un aumento en R_c (rapidez de adsorción de radicales) y esto nos lleva a un valor alto en R_p (rapidez de polimerización). Dicho de otra manera, el acrilato de butilo tiene una difusión bastante rápida lo que ocasiona la formación de macro radicales, los cuales hacen que la partícula crezca.

Número de partículas vs Tiempo
Acrilato de butilo

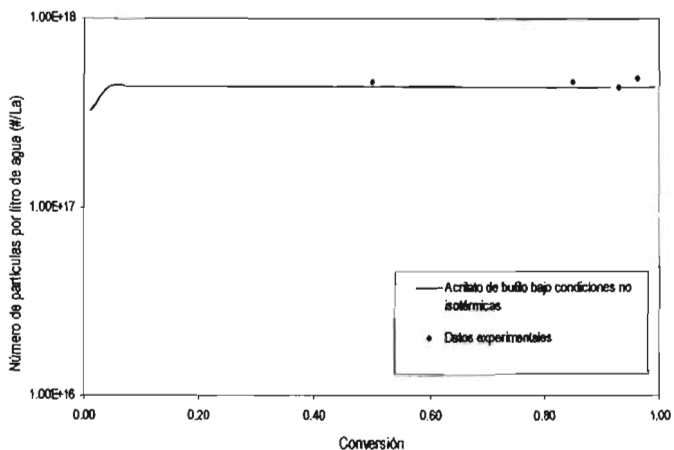


Figura 4.3.2.2.

Simulación de homopolimerización en emulsión de acrilato de butilo a condiciones no isotérmicas a una temperatura inicial de 60°C (M: 1436 g, agua: 2419 g, APS: 145 g, AMA-80: 14.472 g, AOT-75: 14.325 g).

Diámetro de partícula vs Tiempo
Acrilato de butilo

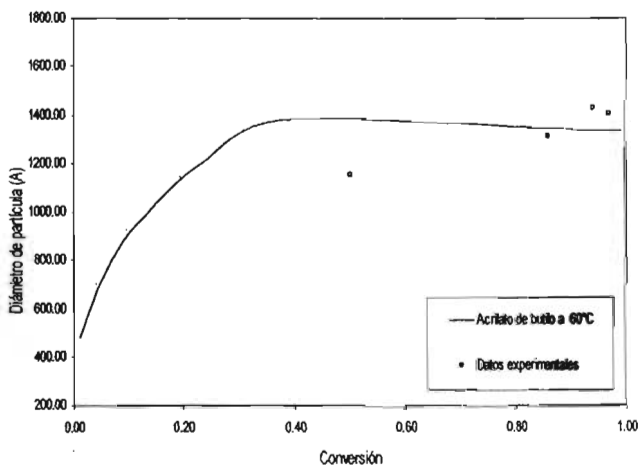


Figura 4.3.2.3.

Simulación de homopolimerización en emulsión de acrilato de butilo a condiciones no isotérmicas a una temperatura inicial de 60°C (M: 1436 g, agua: 2419 g, APS: 145 g, AMA-80: 14.472 g, AOT-75: 14.325 g).

En la figura 4.3.2.4. se muestra el efecto de la temperatura en la rapidez de polimerización, expresado como conversión contra tiempo. Se observa una pobre concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados, esto es debido a que la corrida de los datos experimentales es no isotérmica (debido a que cuando se realizaron los experimentos, el reactor solo tenía una chaqueta protectora, la cual no permite eliminar suficientemente rápido el calor de reacción), y la corrida de los perfiles simulados es isotérmica, por lo tanto se observa una gran discrepancia en el rango de 10 a 40 minutos, los puntos reportados en los datos experimentales para la conversión son mucho más altos que en los perfiles simulados, por lo tanto concluimos que la temperatura afecta drásticamente a la conversión y por ende a la rapidez de polimerización.

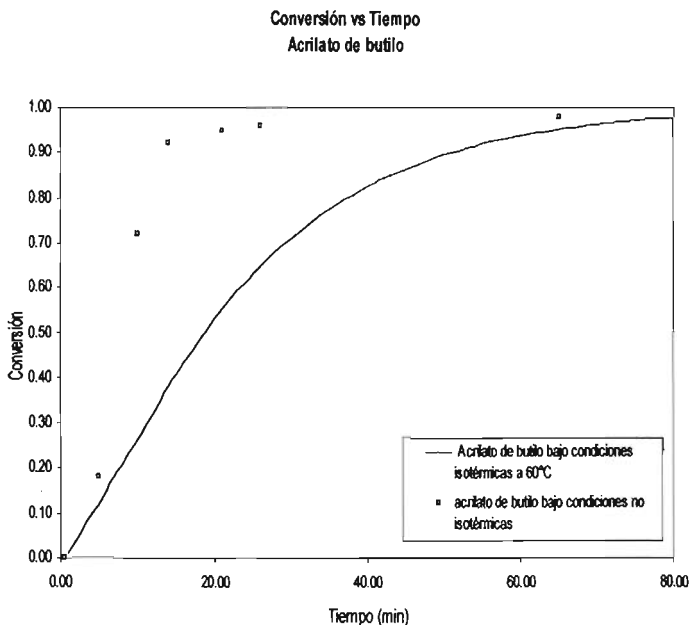


Figura 4.3.2.4.

Simulación de homopolimerización en emulsión de acrilato de butilo a 60°C (M: 1436 g, agua: 2419 g, APS: 1.45 g, AMA-80:14.472 g, AOT-75: 14.325 g).

4.3.3. Simulaciones de homopolimerización en emulsión de metacrilato de metilo.

El metacrilato de metilo es caracterizado como un monómero con moderada solubilidad en agua, y de número promedio de radicales por partícula más alto que ½. El metacrilato de metilo es un monómero de caso III (monómeros que presentan significativo efecto gel).

En la tabla 4.3.3.1. se presentan valores estimados para la velocidad de propagación y para la velocidad de terminación.

Tabla 4.3.3.1. Constantes de velocidad para terminación y propagación (MMA)

Temperatura	40°C	50°C	60°C
k_t (L/mol s)		6000 ⁶³ 19 000 ⁵⁹ 90 000 ^(60, 62) 7 000 ^a	
k_p (L/mol s)	171 ⁶⁴ 450 ^a	340 ⁶⁴ 790 ^(60, 62) 441 ⁶³ 560 ^a	500 ⁶⁴ 650 ^f 684 ^a

a) el valor es obtenido a través de la siguiente ecuación: $k_p = 1.33 \times 10^7 \exp(-13.6w_p)$

En la figura 4.3.3.1. se muestra el efecto de la presencia de semilla en la conversión, expresado como conversión contra tiempo. Se observa una mala concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados. Debido a que en los perfiles simulados se observa como la conversión es afectada por la presencia de la semilla, además de que observamos en los perfiles simulados al principio una autoaceleración hasta un 85% de conversión que después cambia a ser una constante en la conversión con respecto al tiempo, donde se observa la presencia de un efecto vítreo, donde k_p disminuye lo cual indica un aumento en la viscosidad y ésta a su vez hace que la reacción de terminación se vea obstaculizada, dado que los macro radicales no gozan de una difusión rápida en el medio viscoso. Esto puede ser explicado con la siguiente ecuación (1.1):

$$R_p = k_p [M]_p \frac{N_p \tilde{n}}{N_A V_p} \quad (1.1)$$

donde se observa claramente que si k_p disminuye, la R_p disminuye.

Conversión vs Tiempo
Metil Metacrilato con semillero

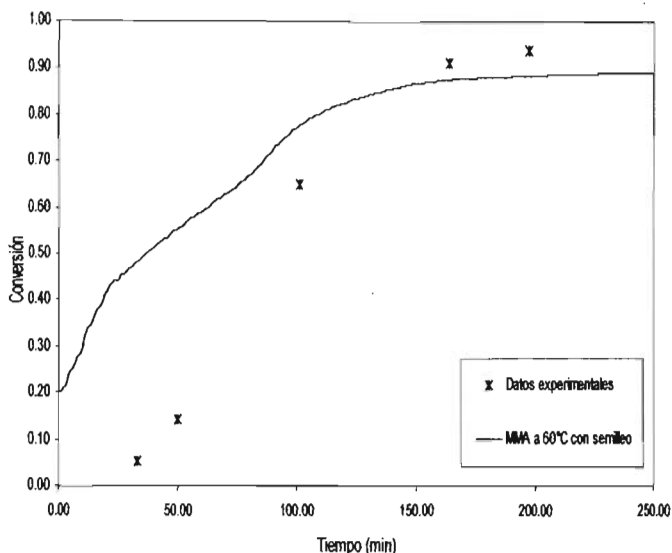


Figura 4.3.3.1.
Simulación de homopolimerización en emulsión de metacrilato de metilo. con semillero a 60°C (M: 20 mL, APS: 0.005 mol/L, semilla de poli acrilato de butilo: 20 mL, SDS: 0.01 mol/L, agua: 40 mL).

En la figuras 4.3.3.2. a 4.3.3.4. se muestra el efecto de la concentración de emulsificante en la rapidez de polimerización, expresado como conversión contra tiempo. Se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados. Se observa que el incremento en la concentración de emulsificante ocasiona un incremento en la rapidez de polimerización, debido a que aumenta el número de partículas, el cual se observa por poco tiempo esto puede ser a causa de que el metacrilato de metilo tiene una difusión bastante rápida lo que ocasiona la formación de macro radicales que hacen que la partícula crezca y no haya espacio para más partículas nuevas. En estas gráficas podemos observar que hay una autoaceleración, la cual se esperaba, ya que el metacrilato de metilo es un caso III en el cual la autoaceleración es mas fuerte. En general se obtuvo una buena predicción ya que se muestra el límite de la conversión así como una buena concordancia con los datos experimentales.

Conversión vs Tiempo
Metacrilato de metilo

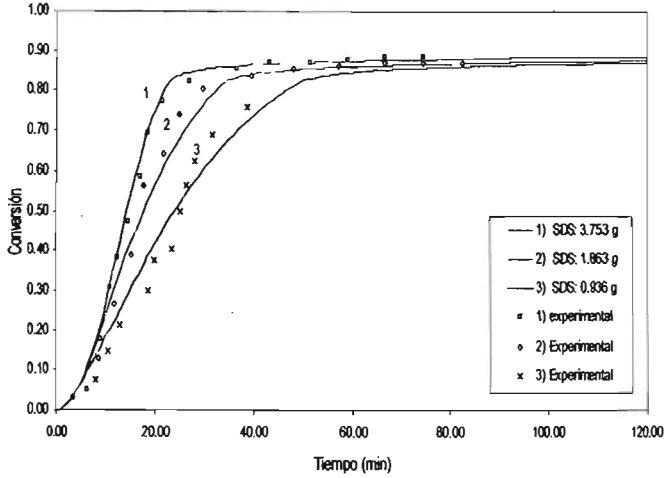


Figura 4.3.3.2.

Simulación de homopolimerización

en emulsión de metacrilato de metilo a 50°C

(APS: 0.005 mol/L, M: 20 mL, agua: 40 mL).

Conversión vs Tiempo
Metacrilato de metilo

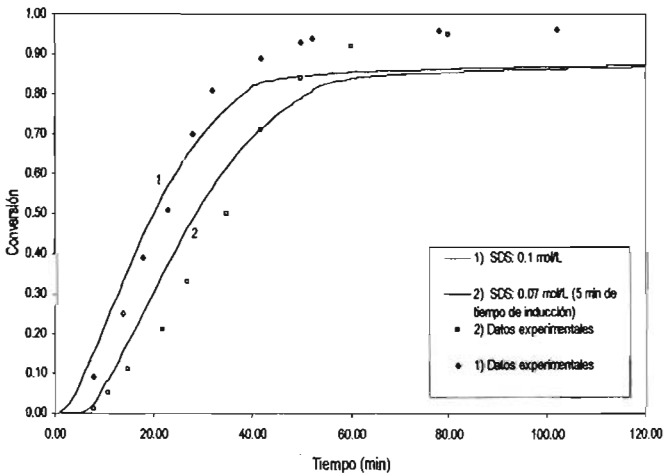


Figura 4.3.3.3.

Simulación de homopolimerización

en emulsión de metacrilato de metilo a 50°C (MMA: 300 g,

KPS: .005 mol/L, agua: 700 g).

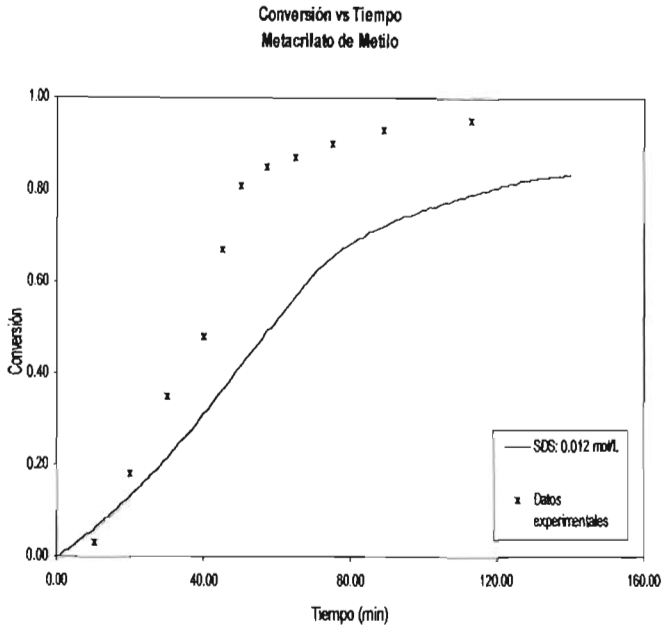


Figura 4.3.3.4.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de metacrilato de
metilo a 50°C
(APS: 0.005 mol/L, M: 20 mL,
agua: 40 mL).

En la figura 4.3.3.5. a 4.3.3.7. se muestra el efecto del tamaño de partícula en la rapidez de polimerización, expresado como número de partícula por litro de agua contra conversión, diámetro de partícula contra conversión y peso molecular promedio contra conversión respectivamente. Se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados. En las tres gráficas observamos como es que la partícula crece, puesto que si observamos los resultados en la figura 4.3.3.5. podemos notar que el número de partículas es constante al aumentar la conversión, esto es debido a que si las partículas crecen significa que no hay más espacio para nuevas partículas razón por la cual el número de partículas es constante, en la figura 4.3.3.6. todavía se nota más claramente el crecimiento de las partículas ya que se nota como el diámetro aumenta conforme aumenta la conversión y en la figura 4.3.3.7. se observa el incremento en el peso molecular promedio al aumentar la conversión, esto es debido a que el metacrilato de metilo tiene una difusión bastante rápida la que ocasiona la formación de macro radicales de alto peso molecular.

Número de partículas por litro de agua vs Conversión
Metacrilato de Metilo

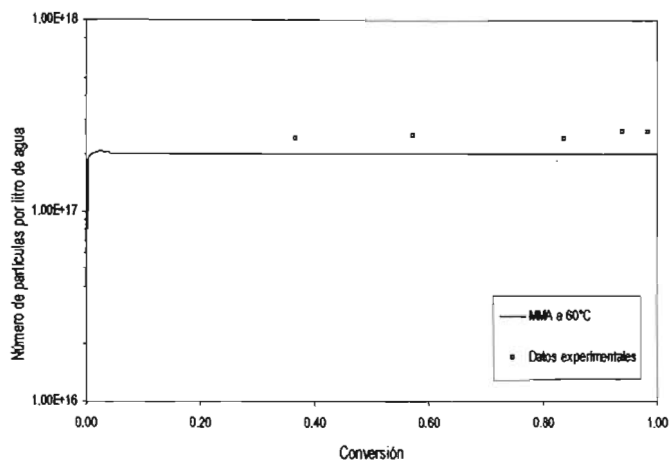


Figura 4.3.3.5.

Simulación de homopolimerización
en emulsión de metacrilato de
metilo a 60°C

(MMA: 1.5 Kg, agua: 2.401

Kg, APS:1.0506 g, AMA-80: 7.496
g, AOT-75: 8.325 g).

Pesos moleculares promedio vs Conversión
Metacrilato de Metilo

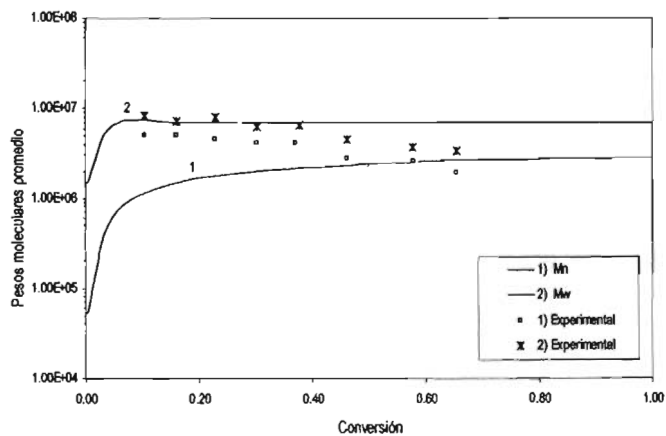


Figura 4.3.3.6.

Simulación de homopolimerización
en emulsión de metacrilato de
metilo a 60°C

(MMA: 1.5 Kg, agua: 2.401

Kg, APS: 1.0506 g, AMA-80:7.496
g, AOT-75: 8.325 g

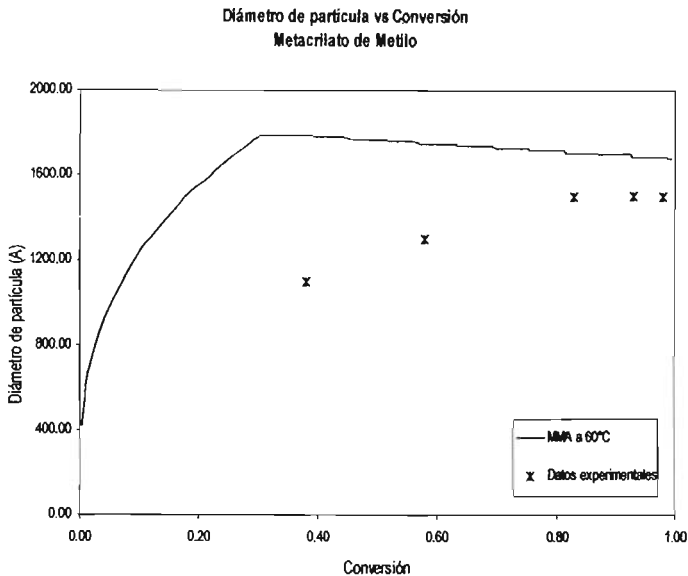


Figura 4.3.3.7.

Simulación de homopolimerización en emulsión de metacrilato de metilo a 60°C
(MMA: 1.5 Kg., agua: 2.401 Kg., APS: 1.0506 g, AMA-80: 7.496 g, AOT-75: 8.325 g).

En la figura 4.3.3.8. se muestra el efecto de la concentración de emulsificante en el número total de partículas, expresado como número total de partículas contra conversión. Se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados. También se observa que un incremento en la concentración de emulsificante, ocasiona un incremento en el número de partículas, esto es debido a que el emulsificante hace que disminuya el tamaño de partículas, por lo tanto se tienen más número de partículas porque hay más espacio, esto puede ser explicado con la ecuación (2.15)

$$[N] = k \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{\left(\frac{2}{3}\right)} (a_s S_0)^{\left(\frac{3}{5}\right)} \quad (2.15)$$

En donde se ve claramente que un aumento en el emulsificante (S_0), ocasiona que el número de partículas (N) también aumente .

Número de partículas por litro de agua vs Conversión
Metacrilato de Metilo

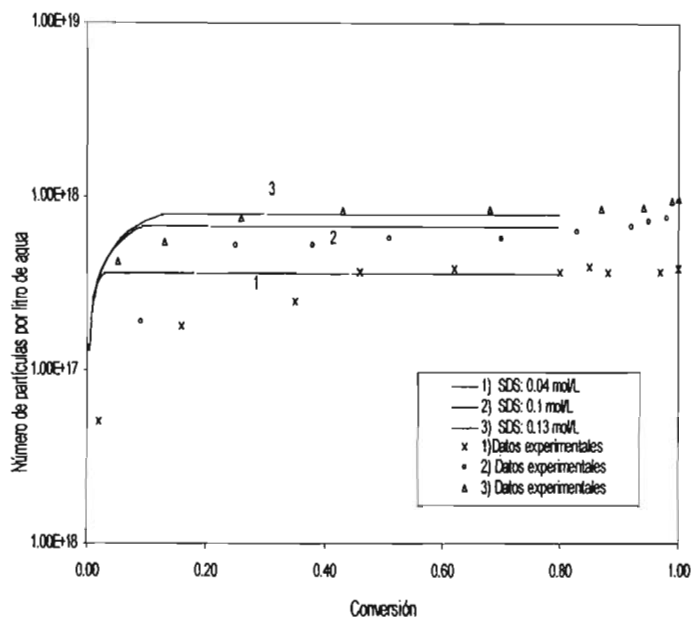


Figura 4.3.3.8.
Simulación de homopolimerización
en emulsión de metacrilato de
metilo a 50°C
(MMA: 220 g, agua: 510 g.
KPS: 0.005 mol/L)

En la figura 4.3.3.9. se muestra el efecto de la concentración de iniciador en la rapidez de polimerización, expresado como conversión contra tiempo. Se observa que el incremento en la concentración de iniciador ocasiona un incremento en la rapidez de polimerización, debido a que aumenta el número de partículas, las cuales ocasionan un aumento en la rapidez de polimerización. Entre los perfiles simulados y los datos experimentales se observa una pobre concordancia aunque también se observa una misma tendencia.

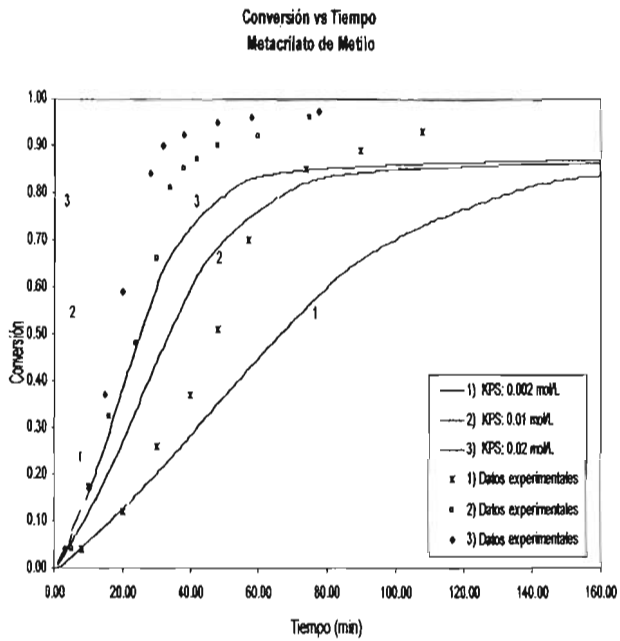


Figura 4.3.3.9.
 Simulación de homopolimerización
 De Metacrilato de Metilo a 50°C
 (MMA: 300 g, agua: 700 g,
 SDS: 0.02 mol/L de agua)

5.1. CONCLUSIONES

Este trabajo consistió en evaluar el poder predictivo de una versión temprana del simulador Emulpoly⁷ (versión "demo" 1.10), realizando simulaciones de homopolimerización en emulsión, en un amplio rango de monómeros con solubilidades similares o muy diferentes. En general el simulador Emulpoly basado en el modelo desarrollado por Gao y Penlidis⁷, tiene amplia aplicabilidad.

Los monómeros estudiados fueron: estireno, acetato de vinilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo. En general se simularon la conversión, el tamaño de partícula y el diámetro promedio.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que para el estireno el simulador funciona muy bien, puesto que el estireno es uno de los monómeros más estudiados, dado que se obtuvo una buena concordancia entre los datos experimentales y los perfiles simulados. Para las simulaciones de acetato de vinilo también se obtuvieron buenos resultados, aunque se observa una discrepancia en lo que respecta a la simulación de número promedio de radicales por partícula contra conversión, lo cual pudo deberse a que la versión usada de Emulpoly, la cual es una versión de prueba ("demo" 1.10), que no tenía implementado todas las opciones y modelos considerados en Gao y Penlidis⁷. En cuanto a las simulaciones de los monómeros acrílicos se observa en general buenos resultados, con algunas discrepancias en algunos casos, lo cual puede deberse a que los monómeros acrílicos presentan un efecto gel, además de que cabe mencionar que no se tienen tantos datos como con el estireno, ya que algunos valores tanto para k_p y k_t son solo estimados, o también pudo deberse a que la versión usada de Emulpoly tuviera valores de prueba, o solo valores de orden de magnitud en algunos de los parámetros de la base de datos, o también puede ser que algunas de las suposiciones hechas por Gao y Penlidis⁷ no fueran correctas para el sistema estudiado..

Dicho lo anterior, en general el simulador Emulpoly (versión 1.10 "demo"), tiene amplia aplicabilidad ya que permite:

- Diseñar experimentos, lo cual reducirá el número de experimentos en laboratorio .
- Evaluar diversas formas de alimentación de monómeros, iniciadores y emulsificantes.
- Entrenamiento de personal, lo cual ayuda a introducir a las personas en el manejo de simuladores.

- Entendimiento del proceso, este aspecto es muy importante, ya que permite entender y explicar los fenómenos que ocurren durante la polimerización, por ejemplo lo que pasa al variar el iniciador, el emulsificador, la temperatura, etc.
- Reducción de costos en estudios, ya sea para cambio de condiciones, cambio de producto, etc.

Como ya mencioné anteriormente, el simulador que utilicé es anterior, con respecto al que utilizaron Gao y Penlidis⁷, por lo tanto pienso que fue una de las limitantes para obtener mejores resultados, sin embargo es recomendable usar el simulador ya que simplifica muchos pasos en lo que se refiere a lo experimental, pues se pueden realizar pruebas teóricas, para después llevarlas a la práctica.

Dicho lo anterior pienso que, éste estudio puede ser ampliado y mejorado en investigaciones futuras.

Mis recomendaciones:

1. Comprar y evaluar la versión más reciente de Emulpoly, la cual permitirá tener acceso a la base de datos.
2. Complementar los estudios experimentales con mediciones de peso molecular.
3. Modificar la base de datos para así obtener mejores resultados.

REFERENCIAS.

1. Ureta B.E. "Polímeros. Estructura, propiedades y aplicaciones". Ed. Limusa, (1996).
2. Ángulo S., J:L. "Caracterización Físicoquímica de Polímeros". Ed. Limusa, (1994).
3. Raimond B. S. "Introducción a la química de los polímeros". Ed. Reverté, (1995).
4. Herrera, O. J.; Olayo, R. "On The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization Above CMC. I. A. Mathematical Model". J. Polym. Sci. Polym. Chem., 2000, 38, 2201-22
5. Herrera, O. J.; Olayo, R. "On The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization Above CMC. II. Comparison With Experimental Results". J. Polym. Sci. Polym. Chem., 2000, 38, 2219-2231.
6. J. Guillot, Makromol. "Chem., Macromol, Symp",. 35/36. 269 (1990)
7. J. Gao, A. Penlidis. "Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsion polymerizations". Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Prog. Polym. Sci., 27, 403-535, 2002.
8. Challa G. "Polymer Chemistry and Introduction". Ed. Ellis. Horwood. 1993.
9. Ungelstad, J. ; Hansen, F. K. "Kinetics and Mechanism of Emulsion Polymerization Rubber Chemistry and Technology", Vol. 49, 536-609. 2000
10. Bassett. D. R. and Hamielec, A. E. "Emulsion Polymers and Emulsion Polimerization ACS Symposium". Series 165, American chemical Society 1981.
11. Erbil, H.Y., "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization whitrn Acrylic Monomers". Ed. CRC Press, United States of America 2000
12. G.Moad and D. H. Soloman. "The Chemistry of free Radical Polymerization". Ed. Pergamon, Australia (1995).
13. Min KW, Ray WH. "On the mathematical modeling of emulsion polymerization reactors". J Macromol Sci, Rev Macromol Chem 1974;C11:177-255
14. Anderson HM, Proctor SI. "Redox kinetics of the peroxydisulfate-iron-sulfosylate system". J Polym Sci 1965;A3:2343
15. Hansen FK, Ugelstad J. "Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation". J Polym Sci Polym Chem 1978; 16:1953-79
16. Fitch RM, Tsai CH. "Particle formation in polymer colloids. III. Prediction of the number of particles by a homogeneous nucleation theory". In: Fitch RM, editor. Polymer colloids. New York: Plenum Press, 1971. p. 73-102.
17. Fitch RM, Tsai CH. "Homogeneous nucleation of polymer colloids. IV. The role of soluble oligomeric radicals". In. Fitch RM, editor. Polymer colloids. New York: Plenum Press, 1971. p. 103-16

18. Gardon JL. "Emulsion polymerization. VI. Concentration of monomers in latex particles". *J Polym Sci Chem* 1968;6:2859-79
19. Hansen FK, Ugelstad J. "Particle formation mechanism". In: Piirma I, editor. *Emulsion polymerization*. New York: Academic Press, 1982. p. 51-92.
20. Song ZG, Poehlein GW. "Particle formation in emulsion polymerization: transient particle concentration". *J Macromol Sci Chem* 1988;A25:403-43
21. Song, Poehlein. "Particle formation in emulsion polymerization: particle number at steady-state". *J Macromol Sci Chem* 1988;A25:1587-632
22. Dickinson RG. PhD "Thesis". Department of Chemical Engineering. University of Waterloo, 1976.
23. Barrett KEJ. "Dispersion polymerization in organic media". New York: Wiley. (1975).
24. Fitch RM, Shih LB. "Emulsion polymerization: kinetics of radical capture by the particle". *Prog Colloid Polym Sci* 1975;56:1-11.
25. Dougherty EP. "The SCOPE dynamic model for emulsion polymerization". I. Theory. *J Appl Polym Sci* 1986;32:3051-78.
26. Dubé MA, Penlidis A, Mutha RK, Cluett WR. "Mathematical modeling of emulsion copolymerization of acrylonitrile/butadiene". *Ind Engng Chem Res* 1996;35:4434-48.
27. Priest WJ. "Particle growth in the aqueous polymerization of vinyl acetate". *J Phys Chem* 1952;56:1077-83.
28. Napper DH, Alexander AE. "Polymerization of vinyl acetate in aqueous media". Part II. The Kinetic behavior in the presence of low concentration of added soaps. *J Polym Sci* 1962;61:127.
29. Fitch RM. "Latex particle nucleation and growth". In: Basset DR, Hamielec AE, editors. *Emulsion polymers and emulsion polymerization*. Washington, DC: America Chemical Society, 1981. p. 1-29.
30. Zollar RL, Chen CT, Jones DA. "Kinetics of the emulsion polymerization of vinyl acetate". *J Appl Polym Sci* 1979;34:733-42.
31. Hawekett BS, Napper DH, Gilbert RG. "Radical capture efficiencies in emulsion polymerization". *J Polym Sci Chem* 1981;19:3173-9.
32. Maxwell IA, Morrison BR, Napper DH, Gilbert RG. "Entry of free radicals into latex particles in emulsion polymerization". *Macromolecules* 1991;24:1629.
33. Kshirsagar RS, Poehlein GW. "Radical entry into particles during emulsion polymerization of vinyl acetate". *J Appl Polym Sci* 1994;54:909-21.

34. Asua JM, Adams ME, Sudol ED. "A new approach for the estimation of kinetic parameters in emulsion polymerization systems. I. Homopolymerization under zero-one conditions". *J Appl Polym Sci* 1990;39:1183-213.
35. de Arbina LL, Barandiaran MJ, Gugliotta LM, Asua JM. "Emulsion polymerization: particle growth kinetics". *Polymer* 1996;37:5907-16.
36. Morton M, Kaizerman S, Altier MW. "Swelling of latex particles". *J Colloid Sci* 1954;9:300-12.
37. Guillot J. "Some thermodynamic aspects in emulsion copolymerization". *Makromol Chem Suppl* 1985;10/11:235-64.
38. Flory PJ. "Principles of polymer chemistry". New York: Cornell University Press, 1953.
39. Huggins ML. "Physical chemistry of high polymers". New York: Wiley, 1958.
40. Harvey, Leonard. "Thermodynamics of equilibrium copolymerization in solution bulk copolymerization". *Macromolecules* 1972;5:698.
41. Rawlings JB, Ray WH. "The modeling of batch and continuous emulsion polymerization reactors". Part I. Model formulation and sensitivity to parameters. *Polym Engng Sci* 1988;28:237-56.
42. Dimitratos YN. PhD "Thesis". Department of Chemical Engineering, Lehigh University, 1989.
43. Guillot J. In: Reichert KH, Geiseler W, editors. "Emulsion polymerization high conversion polymerization polycondensation". New York: Huthig & Wepf, 1986. p. 147-64.
44. Harada M, Nomura M, Eguchi W, Nagata S. "Studies of the effect of polymer particles on emulsion polymerization". *J Chem Engng Jpn* 1971;4:54-60.
45. Nomura M, Harada M, Nakagawara K, Eguchi W, Nagata S. "The role of polymer particles in the emulsion polymerization of vinyl acetate". *J Chem Engng Jpn* 1971;4:160-6.
46. Nomura M, Harada M, Eguchi W, Nagata S. In: Prima I, Gardon JL, editors. "Emulsion polymerization". New York: Academic Press. 1976. p. 102-21.
47. Nomura M, Harada M. "Rate coefficient for radical desorption in emulsion polymerization". *J Appl Polym Sci* 1981;26:17-26.
48. Asua JM, Sudol ED, El-Aasser MS. "Radical desorption in emulsion polymerization". *J Polym Sci Chem* 1989;27:3903-13.
49. Ugelstad J, Mork PC, Dahl P, Rangnes P. "A kinetic investigation of the emulsion polymerization of vinyl chloride". *J Polym Sci C* 1969;27:49-68.
50. Friis N, Nyhagen L. "A kinetics study of the emulsion polymerization of vinyl acetate". *J Appl Polym Sci* 1973;17:2311-27.

51. Kiparissides C, MacGregor JF, Hamielec AE. "Continuous emulsion polymerization of vinyl acetate". Part I. Experimental studies. *Can J Chem Engng* 1980;58:48-55.
52. Kiparissides C, MacGregor JF, Hamielec AE. "Continuous emulsion polymerization of vinyl acetate". Part II. Parameter estimation and simulation. *Can J Chem Engng* 1980;58:56-64.
53. Kiparissides C, MacGregor JF, Hamielec AE. "Continuous emulsion polymerization of vinyl acetate". Part III. Detection of reactor performance by turbidity-spectra and liquid exclusion chromatography. *Can J Chem Engng* 1980;56:65-71.
54. Pollok MJ, MacGregor JF, Hamielec AE. "Computer applications in applied polymer science". *ACS Symp* 1981:197.
55. Adams ME, Napper DH, Gilbert RG, Sangster DF. "Free radical exit from latex particles". *J Chem Soc Faraday Trans* 1986;82:1979.
56. Friis N, Hamielec AE. "Kinetics of vinyl chloride and vinyl acetate emulsion polymerization". *J Appl Polym Sci* 1975;19:97-113.
57. Penboss IA, Napper DH, Gilbert RG. "Styrene emulsion polymerization". *J Chem Soc Faraday Trans* 1983; 79:1257-71.
58. Yeliseyeva VI, Zuikov AV. "Interfacial phenomena in emulsion polymerization of polar monomers". In: Piirma I, Gardon JL, editors. *Emulsion polymerization*. *ACS Symp Ser* 1982; 24: 62-81.
59. Sundberg DC, Hsieh JY, Soh SK, Baldus RF. In: Basset DR, Hamielec AE, editors. "Emulsion polymers and emulsion polymerization". *ACS Symp Ser* 1981; 195:327-43.
60. Ballard MJ, Napper DH, Gilbert RG, Sangster DF. "Termination-rate coefficients in methyl methacrylate polymerization". *J Polym Sci Chem* 1986; 24: 1027-41.
61. Nomura M, Fujita K. "Kinetics and mechanisms of unseeded emulsion polymerization of methyl methacrylate". *Polym React Engng* 1994; 2: 317-45.
62. Ballard MJ, Napper DH, Gilbert RG, Pomery PJ, O'Donnel JH. "Propagation rate coefficients from electro spin resonance studies of the emulsion polymerization of methyl methacrylate". *Macromolecules* 1986; 19: 1303-8.
63. Ley GJM, Schneider C, Hummel DO. "Half-life measurements in emulsion polymerization". *J Polym Sci, C* 1969; 27: 119-37.
64. Soh SK. "Measurements of propagation rate constants from emulsion polymerization". *J Appl Polym Sci* 1980; 25: 2993-8.

APÉNDICE A

NOMENCLATURA

a	coeficiente de partición para radicales de monómero en medio acuoso y fases de polímero
a_s	área interfacial
ap	área interfacial a través de la cual toma lugar la transferencia
A	representa la estructura química de la unidad monomérica
A	área total interfacial
A_m	área de micelas
A_{mic}	área libre micelar (dm^2)
A_{md}	área superficial total de gotas de monómero (dm^2)
A_p	área total superficial de partículas de polímero (dm^2)
B	parámetro del modelo de volumen libre
B_{n3}	número trifuncional de rama de puntos por cadena de polímero
B_{n4}	número tetrafuncional de rama de puntos por cadena de polímero
C_{MT}	concentración molar de monómero total
C_{MP}	concentración molar de partícula
C_p	capacidad calorífica (cal/mol K)
CTA	agente de transferencia de cadena
$[CTA]_w$	concentración del agente de transferencia de cadena disuelto en agua (mol/L)
d_p	diámetro de partícula de polímero (dm)
D_{po}	difusividad inicial de radicales monoméricos en fase polímero (dm^2/s)
D_p	difusividad de radicales monoméricos en fase polímero (dm^2/s)
D_w	difusividad de radicales monoméricos en fase agua (dm^2/s)
f	eficiencia del iniciador
F	eficiencia de captura de radicales
F_i^{in}	flujo de entrada de la especie i (mol/min)
F_i^{out}	flujo de salida de la especie i (mol/min)
F_s	flujo de entrada del emulsificador (mol/min)
ΔH	entalpía de reacción (cal/mol)
H	entalpía (cal/mol)
H_0	entalpía a la temperatura de referencia T_0 (cal/mol)
I	iniciador

I_0	concentración inicial de iniciador (g/cm^3 de agua)
$[I]_w$	concentración del iniciador disuelto en agua (mol/L)
j_c	unidad de monómero por segmento
j_{cr}	longitud de cadena crítica en fase agua que puede absorber un radical
ΔG_i	energía libre de Gibbs para la especie i
k_{cp}	constante de velocidad de radicales capturados por partículas de polímero (min^{-1})
k_{cm}	constante de velocidad en fase acuosa de radicales capturados por micelas (min^{-1})
k_d	constante de velocidad del iniciador en descomposición (min^{-1})
k_{des}	constante de velocidad de desorción (min^{-1})
k_{desc}	constante de descomposición
k_1	constante de velocidad de reacción (l/mol min)
k_2	constante de velocidad de reacción (l/mol min)
k_{fcta}	constante de velocidad de transferencia para el agente de transferencia de cadena (l/mol min)
k_{fm}	constante de velocidad para la transferencia de cadena al monómero (l/mol min)
k_p	constante de velocidad para la propagación de partículas de polímero (l/mol min)
k_p^*	constante de velocidad de transferencia de cadena al CTA para terminación de doble ligadura (l/mol min)
k_p^{**}	constante de velocidad para transferencia de cadena al CTA para doble ligadura interna (l/mol min)
k_{pw}	constante de velocidad para la propagación en fase acuosa (l/mol min)
k_t	constante de velocidad para la terminación de partículas de polímero (l/mol min)
k_{tw}	constante de velocidad para la terminación en fase acuosa (l/mol min)
k_3	parámetro de volumen libre
$k_t\%$	porcentaje de reacción de terminación con combinación
k_{wp}	coeficiente de partición
k_z	constante de velocidad de transferencia de cadena para inhibidor (l/mol min)
m_d	coeficiente de partición para radicales monómero en medio de fase acuosa y fase polímero
M	monómero
$[M]$	concentración de monómero (mol/l)
$[M]_p$	concentración de monómero en las partículas de polímero (mol/l)
$[M]_w$	concentración de monómero en fase agua (mol/l)
$[M]_{w,sat}$	concentración saturada en fase acuosa de nivel saturado en homopolimerización para el monómero (mol/l)

MIC	micela
$[MIC]_w$	concentración micelar en fase agua (mol/l)
M_n	peso molecular promedio en número, instantáneo (Da)
M_w	peso molecular promedio en peso, instantáneo (Da)
M_n	peso molecular promedio en número, acumulado (Da)
M_w	peso molecular promedio en peso, acumulado (Da)
MW_M	peso molecular del monómero
n	número de radicales
\bar{n}	número promedio de radicales por partícula
N_A	número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas / mol)
$N_{Fe^{2+}}$	número de moles para iones Fe^{2+}
$N_{Fe^{3+}}$	número de moles para iones Fe^{3+}
$N_i(V)$	número de partículas conteniendo i radicales en un volumen V
N_j	número de moles en la especie j
$N_{p\ homo}$	número de partículas generadas con nucleación homogénea
$N_{p\ mic}$	número de partículas generadas con nucleación micelar
$[N]$	número total de partículas de polímero
N_n	número de partículas conteniendo n radicales
N_{seed}	número total de semillas
P	polímero
P_r	polímero de longitud de cadena r
PM_{inic}	peso molecular del iniciador
r_{mic}	radio de la micela (dm)
r_p	radio de la partícula (dm)
R	constante del gas (1.987 cal/mol K)
RA	agente reductor
$[RA]$	concentración de agente reductor (mol / l)
R_c	velocidad para la captura de radical
R_i	velocidad de iniciación (mol / l min)
R_{it}	velocidad de iniciación térmica (mol / l min)
R_j	radical con j unidades de monómero
$[R_1]_w$	concentración de radicales libres para longitud de cadena 1 en fase agua (mol / l)
$[R_j]_w$	concentración de radicales libres con longitud de cadena j en fase agua (mol / l)
$[R_0]_w$	concentración de radicales libres primarios en fase agua (mol / l)
$[R_w]$	concentración total de radicales libres en fase agua (mol / l)

R_0	radical primario sin fragmento de monómero
R_p	velocidad de polimerización
R_r	radical con longitud de cadena r
S_a	área cubierta con una molécula de emulsificador ($\text{dm}^2/\text{molécula}$)
S	solvente
S	cantidad de tensoactivo (g/cm^3 de agua)
S_g	tensoactivo adsorbido en las gotas de monómero (g/cm^3 de agua)
S_m	tensoactivo que se encuentra formando micelas (g/cm^3 de agua)
S_p	tensoactivo adsorbido en las partículas de polímero (g/cm^3 de agua)
S_0	cantidad de tensoactivo inicial (g/cm^3 de agua)
$[S]$	concentración del solvente (mol / l)
$[S]_{\text{cmc}}$	concentración micelar crítica del solvente (mol / l)
$[S]_t$	concentración total del surfactante (mol / l)
t	tiempo
t_f	tiempo de nucleación
T	temperatura (K)
T_0	temperatura de referencia (K)
T_{qj}	temperatura de transición vítrea del componente j (K)
T_{jacket}	temperatura de la chaqueta (K)
UA	producto del coeficiente de transferencia de calor por el área (cal/K)
V_d	volumen total de gotas de monómero (l)
V_j	volumen del componente j (l)
V_j^w	volumen del componente j en fase acuosa (l)
V_j^p	volumen del componente j en partículas de polímero (l)
V_j^d	volumen del componente j en gotas de monómero (l)
V_m	volumen molar del monómero (l)
V_{mseed}	volumen molar en la semilla (l)
V_{latex}	volumen total del latex (l)
v_p	volumen promedio de partícula de polímero (l)
V_p	volumen total de partícula de polímero (l)
V_{pseed}	volumen del polímero en la semilla (l)
V_{seed}	volumen total de la semilla (l)
V_w	volumen total del agua (l)
V_{wt}	volumen total en fase acuosa (l)
w_p	fracción peso del polímero

x	conversión de monómero al polímero
x_c	conversión final en el intervalo II en polimerización en emulsión
x_{seed}	conversión final de semilla
Z	inhibidor
$[Z]_w$	concentración del inhibidor disuelto en agua (mol / l)
α_j	volumen libre del coeficiente de expansión de la especie j
β	parámetro usado para calcular peso moleculares
ϵ	radio de micelas y partículas para la absorción de radicales
ρ_i	rapidez de descomposición del iniciador
ρ_m	densidad del monómero (g/cm ³)
ρ_p	densidad del polímero g/cm ³)
ρ_{des}	velocidad de desorción (mol / l min)
σ	parámetro de Lennard-Jones
μ	rapidez de incremento de volumen de una partícula
Φ_j^p	fracción volumétrica de la especie j en partículas de polímero
Φ_j^d	fracción volumétrica de la especie j en gotas de monómero
Φ_j^w	fracción volumétrica de la especie j en fase acuosa
Φ_j	fracción volumétrica de la especie j
Φ_p^p	fracción volumétrica del polímero en partículas de polímero

APÉNDICE B

PROCEDIMIENTO DE SIMULACIÓN CON EL SIMULADOR EMULPOLY

Cada simulación que se muestra en el documento se realizó con un procedimiento de simulación que se lleva a cabo en el simulador Emulpoly, en un ambiente amigable de pantallas fácilmente de usar. A continuación se muestra un ejemplo de como se realiza una simulación con este programa.

En cada pantalla se muestran las instrucciones y comandos, como se observa en las fig. A.1. a la fig. A.4.

La primera pantalla que aparece al abrir el programa del simulador es la que se muestra en la fig. A.1., donde aparecen la presentación del simulador y sus características.

```
Dept. of Chemical Engineering - UW - EMULSION SIMULATOR - Version 1.10

WATPOLY
Free-Radical Emulsion
Polymerization Simulator:
Batch Reactor
Version 1.10
Department of Chemical Engineering
University of Waterloo
Waterloo, Ontario
Canada N2L 3G1
Copyright A. Penlidis 1988-1996, All Rights Reserved

<Enter>-Continue
```

Fig. A.1. Pantalla de presentación del programa

Al presionar la tecla *enter* aparece la siguiente pantalla, fig. A.2., que es la pantalla principal y presenta la formulación de la reacción, que se la carga inicial en el reactor, es decir, se suministra en esta pantalla el tipo, cantidad y unidades de: monomero(s), emulsificante(s), iniciador, agente reductor, agua, inhibidor y otros. Después de suministrar esta información con las funciones *F1*, *F2*, *F3* y *F10* aparecen las siguientes pantallas.

Dept. of Chemical Engineering - UW - WATPOLY Simulator - Version 1.18			
Reaction Formulation (Initial Reactor Charge)			
Monomer 1	: Styrene	Amount	: 38.80000 g
Monomer 2	: Styrene	Amount	: 8.80000 g
Initiator	: Potassium Persulphate	Amount	: 2.4000-81 g
Oxy. Agent	: Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Amount	: 8.8000+80 g
Reducing Agent	: SFS/PMIP	Amount	: 8.8000+80 g
Solvent	: Water	Amount	: 67.76000 g
Emulsifier 1	: SDS	Amount	: 2.80000 g
Emulsifier 2	: SDS	Amount	: 8.80000 g
CTA	: Mercapto propionic	Amount	: 8.8000+80 g
Inhibitor	: DPPH	Amount	: 8.8000+80 g
CCTA	: COBF	Amount	: 8.8000+80 g
<Space> or <Tab> selects units.			
<Arrows>-Cursor <F1>-Go <F2> to <F7>-Other Screens <F10>-Exit			

Fig. A.2. Pantalla de formulación de reacción

Con la función *F3* de la fig. A.2. aparece la pantalla que se muestra en la fig. A.3. donde se suministran las condiciones generales de la reacción y modelo a considerar en la reacción. Presionando de nuevo *F3* regresa a la pantalla de la fig. A.2.

Dept. of Chemical Engineering - UW - WATPOLY Simulator - Version 1.18			
Options for Temperature, Control, Mechanisms etc.			
Initial Temperature	78.88	°C	Case Isothermal
Heat Transfer Parameter	1.80000	cal/K ² min	
Simulation End Time	120.8	min	Conversion Limit 0.9958
Numerical Solution Spacing	1.8000	min	Tolerance Parameter 4
Induction Time	8.88	min	Data Path .\
Diffusion Controlled Propagation		[*]	Future use [0]
Future use		[*]	Seeded Polymerization [*]
Diffusion Controlled Termination		[*]	polymer Tg [Johnston]
Residual Termination Model		[BGG]	
Variable Initiator Efficiency		[*]	
Thermodynamic Monomer Partitioning		[*]	
SSH for Radicals		[*]	
Penultimate Copolymerization Kinetics		[*]	
<Space> toggles On [*] and Off [].			
<Arrows>-Move Cursor <F3>-Go Back <F10>-Exit			

Fig. A.3. Pantalla de opciones del programa

Con la función *F2* de la fig. A.2. aparece la pantalla que se muestra en la fig. A.4. donde se selecciona las variables de salida, por ejemplo conversión vs. tiempo, diámetro de partícula vs. conversión. Presionando de nuevo *F2* regresa a la pantalla de la fig. A.2.

Dept. of Chemical Engineering - UW - WAIPOLY Simulator - Version 1.10					
Output Files <Max 15>	Time	Conv.		Time	Conv.
Conversion Inst. wt%	[]	-	Inst. Copolymer Comp. wt%	[]	[]
Instantaneous Mn	[]	[]	Acc. Copolymer Comp. wt%	[]	[]
Instantaneous Mw	[]	[]	Residual Monomer Conc.	[]	[]
Instantaneous PDI	[]	[]	Trifunctional Branching	[]	[]
Accumulated Mn	[]	[]	Tetrafunctional Branching	[]	[]
Accumulated Mw	[]	[]	Residual Initiator Conc.	[]	[]
Accumulated PDI	[]	[]	Sequence Length Dist.	[]	[]
Instantaneous MWD	[]	[]	Particle Number	[]	[]
Accumulated MWD	[]	[]	Particle Diameter <A>	[]	[]
Polymerization Rate	[]	[]	Polymer Phase Diameter <A>	[]	[]
Heat Generation	[]	[]	nbar	[]	[]
Reactor Temperature	[]	[]	propagation rate constant	[]	[]
Jacket Temperature	[]	[]	termination rate constant	[]	[]
Reactor Active Volume	[]	[]	reaction diffusion ktrd	[]	[]
[R] in Polymer Particle	[]	[]	desorption rate constant	[]	[]

<Space> toggles On [] and Off [] .

<Arrows>—Move Cursor <F2>—Go Back <F10>—Exit

Fig. A.4. Pantalla de datos de salida

Al presionar F1 comienza la simulación y se genera un archivo, fig. A.5. donde aparecen los datos de las variables que se seleccionaron en la pantalla de la fig. A.4., por cada variable aparece un archivo diferente.

Archivo Edición Ver Insertar Formato Ayuda	
0.00E+00	0.00E+00
1.00E+00	1.39E-02
2.00E+00	4.16E-02
3.00E+00	9.83E-02
4.00E+00	1.94E-01
5.00E+00	3.49E-01
6.00E+00	4.91E-01
7.00E+00	6.00E-01
8.00E+00	6.76E-01
9.00E+00	7.33E-01
1.00E+01	7.76E-01
1.10E+01	8.06E-01
1.20E+01	8.34E-01
1.30E+01	8.52E-01
1.40E+01	8.68E-01
1.50E+01	8.83E-01
1.60E+01	8.93E-01
1.70E+01	9.03E-01
1.80E+01	9.11E-01
1.90E+01	9.18E-01
2.00E+01	9.24E-01
2.10E+01	9.29E-01

Fig. A.5. Datos de variables de salida

Por último, con los datos de la fig. A.5., utilizando un programa de manejo de datos numéricos, se generan el tipo de gráficas que muestran el resultado de la simulación, como se muestra en la fig. A.6. De esta manera se generan las simulaciones mostradas en este documento.

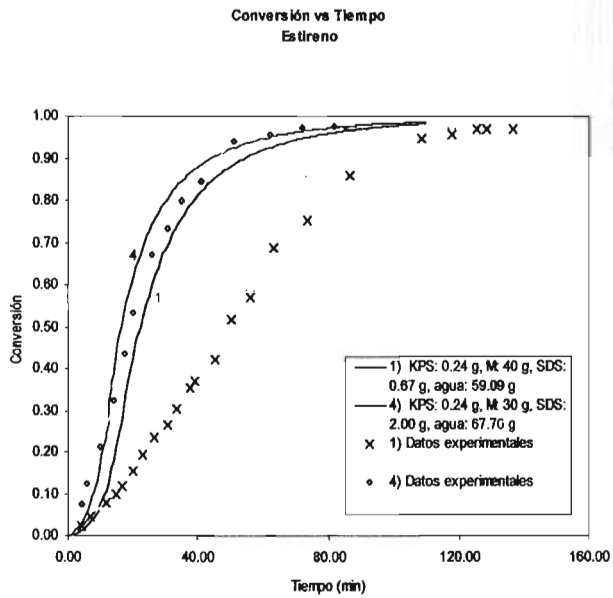


Fig. A.6. Simulación de homopolimerización en emulsión de estireno a 70°C.

APÉNDICE C

ECUACIONES DEL MODELO

Tabla C.1. Ecuaciones del modelo

Ecuación	Parámetro
$N_p = 0.37 \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5}$	Número de partículas de polímero
$R_p = k_p [M]_p \frac{N_p \bar{n}}{N_A V_p}$	Rapidez de polimerización
$R_i = 2fk_d [I]_w + k_i \frac{N_{Fe^{2+}}}{V_w} [I]_w$	Rapidez de iniciación por descomposición térmica y redox
$R_c = 4\pi r_p D_w [R^*]_w F$	Rapidez de captura de un radical
$A_{mic} = ([S]_f - [S]_{cmc}) S_a V_w N_A - A_p - A_{md}$	Área libre micelar disponible para la formación de una micela (para la formación de una partícula vía nucleación micelar)
$A_p = (36\pi N_p)^{1/3} (V_p)^{2/3}$	Área de partículas
$R_c = 4\pi r_p D_w N_p [R^*]_w$	Rapidez total de absorción
$[R^*]_w = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4(R_i + k_{des} N_p \bar{n} / (N_A V_w)) k_{rw}}}{2k_{rw}}$	Concentración total de radicales
$B = k_{cp} N_p / (N_A V_w) + k_{cm} [MIC] + k_z [Z]_w + k_{cta} [CTA]$	Parámetro para el cálculo de la concentración total de radicales
$k_{cm} = N_A 4\pi D_w r_{mic}$	Constantes de rapidez de absorción de radicales por micela
$k_{cp} = N_A 4\pi D_p r_p$	Constantes de rapidez de absorción de radicales por partícula
$[MIC] = \frac{A_{mic}}{4\pi r_{mic}^2 N_A V_w}$	Concentración micelar
$V_p = \left(\frac{\chi_c}{\rho_p} + \frac{1 - \chi_c}{\rho_m} \right) N_{m_0} MW_M$	Volumen total de todas las partículas de polímero
$[M]_p = \frac{(1 - \chi)}{(1 - \chi + \chi \rho_M / \rho_p) MW_M}$	Concentración de monómero en la partícula
$k_{wp} = \frac{[M]_w}{[M]_p}$	Coefficiente de partición
$\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{ip} \phi_p^2 + \frac{2\sigma V_m}{RT r_p} = \ln \left(\frac{[M]_w}{[M]_{w,sat}} \right)$	Expresión para el cálculo de la fracción volumétrica del polímero dentro de la partícula
$\frac{N_m - V_p (1 - \phi_p) \rho_m / MW_M}{V_w} = [M]_w$	Concentración de monómero en la fase acuosa
$\rho_{des} = \frac{k_{des} N_p \bar{n}}{N_A V_w}$	Rapidez de desorción

Tabla C.1. (continuación). Ecuaciones del modelo.

Ecuación	Parámetro
$k_{des} = k_{fm} [M]_p \frac{K_o}{\beta K_o + k_p [M]_p}$	Constante cinética de desorción
$K_o = \frac{12D_w / m_d d_p^2}{1 + 2D_w / m_d D_p}$	Parámetro para el cálculo de la constante cinética de desorción
$\beta = \frac{k_{pw} [M]_w + k_{rw} [R^*]_w}{k_{pw} [M]_w + k_{rw} [R^*]_w + k_{cp} N_p / (N_A V_w) + k_{cm} [MIC] + k_z [Z]_w}$	Parámetro para el cálculo de la constante cinética de desorción
$D_p = D_{p0} \left(0.0017x + \left(\frac{1-x}{1-0.19x} \right)^2 \right)$	Diámetro de partícula