

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

VALORACIÓN DE MODELOS DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN  
MEDIANTE LA ESTIMACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE ENTRADA Y  
SALIDA INTERPARTÍCULAS. SISTEMA 0-1. INTERVALO II.

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

INGENIERA QUÍMICA

**PRESENTA**

Laura Valeria Mora Anaya

MÉXICO, D.F.

2007



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.

Jurado asignado:

Presidente Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.

Vocal Prof. Carlos Guzmán de las Casas.

Secretario Prof. Francisco López Serrano.

1er suplente Prof. Martha Imelda Moreno Bravo.

2do suplente Prof. Juvenal Flores de la Rosa.

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Circuito de la investigación científica. Facultad de Química. Conjunto E.

División de estudios de posgrado. Sala de Estudios, 1er piso.

Asesor del tema:

Dr. Francisco López Serrano.

Sustentante:

Laura Valeria Mora Anaya.

***A mis padres,  
porque sin su inmenso apoyo nada de esto hubiera sido posible.***

***A mi hermana,  
por ser mi mejor amiga y confidente.  
Por estar siempre a mi lado en los mejores y peores momentos.***

***A Raúl y a Luis,  
por ser los mejores compañeros durante esta aventura y  
por ofrecerme su amistad y agradable compañía.***

***Al Dr. Francisco López Serrano,  
por brindarme confianza en mi trabajo y  
por su valiosa dirección.***

# ÍNDICE

## Capítulo

- I. Introducción
- II. Antecedentes.
  - II.1) Polimerización en emulsión
- III. Enfoques previos
  - III.1) Método de Regresión
  - III.2) Método de la Pendiente y Ordenada al Origen
- IV. Establecimiento del problema
- V. Método Integrodiferencial
- VI. Resultados y discusión
- VII. Conclusiones
- VIII. Trabajo futuro
- IX. Referencias

Apéndice 1. Determinación A

Apéndice 2. Funciones para el suavizado de datos

Apéndice 3. Derivadas de la función de suavizado

Apéndice 4. Nomenclatura

Apéndice 5. Artículo: *Seeded Emulsion Polymerization of Styrene. Hawket., S. y col.*

## I. INTRODUCCIÓN

La polimerización en emulsión es un proceso ampliamente utilizado en la actualidad para la producción de polímeros con características específicas. Ejemplos de estas propiedades particulares son morfología, composición, peso molecular, distribución de tamaño de partículas y cristalinidad, entre otras [Arshady, 1992]. La investigación en este campo ha permitido un mejor control en la preparación del látex y ha ampliado así mismo los horizontes tan versátiles que este tipo de polimerización ya ofrecía, además ha propiciado la elección racional e inteligente de los monómeros, alimentación de monómero, perfiles de temperatura, tipo de iniciador etc. más adecuados para cada aplicación. Sin embargo, actualmente la preparación de estos productos es prácticamente empírica y existen aún grandes lagunas que no han sido claramente comprendidas [Gilbert, 1995].

La importancia de la polimerización en emulsión radica en su creciente funcionalidad para la producción de diversos polímeros útiles para el hombre. Anualmente, la producción de polímeros en los países occidentales es mayor a  $10^8$  toneladas, de las cuáles aproximadamente el 15% es producido en emulsión [Gilbert, 1995]. Algunos de los productos elaborados de esta manera son: hule artificial (llantas), pinturas, adhesivos, guantes, aislantes, espumas, cosméticos, entre otros [Anderson, y col., 2003]. En la actualidad se producen también polímeros de altísimo valor agregado con aplicaciones médicas [Santos, y col., 2001].

La polimerización en emulsión, a diferencia de la polimerización en masa, es un proceso que permite incrementar la rapidez de polimerización sin disminuir el peso molecular, además permite un fácil control de la temperatura y en general un control más sencillo de las variables del proceso [Odián, 2004]. Las desventajas de la polimerización en emulsión son que el producto contiene otros ingredientes como agentes emulsificantes que si el producto requiere ser recuperado (como es el caso del hule) son necesarias operaciones extras de secado y separación.

Este tipo de polimerización lamentablemente es un proceso de cinética muy compleja debido a la naturaleza heterogénea del mismo [Arshady, 1992]. En un sistema de polimerización en emulsión se encuentran presentes varias fases, tales como fase acuosa, gotas de monómero, partículas de látex y micelas, por lo que la cinética se complica, debido a la conjunción de los eventos de transferencia entre las interfases en el sistema, y la cinética química propia de cada uno de los múltiples eventos presentes en cada fase. Ejemplos de eventos que ocurren durante una polimerización en emulsión son: descomposición del iniciador, propagación de oligómeros en la fase acuosa, difusión de los oligómeros hacia las micelas o partículas de látex, entrada del radical activo o transferencia del mismo hacia la partícula, propagación dentro de la partícula, transferencia de actividad de cadena de polímero a monómero, salida del radical, terminación del radical en fase acuosa, re-entrada del radical a la partícula de látex, etc.

La naturaleza heterogénea de un sistema de polimerización en emulsión requiere de conocimiento de diversas disciplinas para su estudio como: química de radicales libres,

fenómenos de transporte de masa, difusión y transporte intra e interfase, química coloidal y fenómenos de superficie, entre otras.

Debido a esta gran complejidad, resulta difícil la elaboración de modelos matemáticos predictivos [López de Arbina, y col. 1996], ya que para este efecto es necesario desarrollar un modelo basado en los mecanismos fundamentales involucrados en el proceso. En el intento de desarrollar un modelo matemático completo que considere todos los detalles posibles, existe el riesgo de terminar con un modelo estéril que no permita ser relacionado con experimentos en los que se pueda comprobar el modelo o estimar los parámetros del mismo. Por otro lado, el rango de aplicación de un modelo demasiado simple está restringido a ciertas condiciones experimentales con las cuáles se estimaron los parámetros del modelo en primer lugar, por lo que un modelo de este tipo es pobremente descriptivo. Es necesario entonces, encontrar un balance adecuado entre un modelo predictivo y uno manejable.

A pesar de que la polimerización en emulsión es un proceso ampliamente utilizado en la actualidad debido a las ventajas que ofrece, es posible notar que existen grandes controversias en los modelos matemáticos que “supuestamente” representan principios físico-químicos [López de Arbina, y col., 1996]. Esto justifica una investigación exhaustiva de los temas en cuestión y volver a tomar el problema con herramientas que permitan discriminar las hipótesis realizadas. Por lo tanto, es necesario entender a cabalidad los mecanismos que ocurren para optimizar dicho proceso y hacerlo más eficiente, así como para tener la habilidad de diseñar productos a la medida.



Es importante también, encontrar herramientas que permitan discriminar entre los modelos propuestos, ya que aunque varios modelos describan el mismo experimento, sólo uno de ellos será correcto en términos de las consideraciones hechas en su planteamiento. Es necesario entonces, encontrar herramientas con las que podamos validar modelos, así como comparar las bondades de cada uno y discriminar entre éstos, es decir, herramientas que nos permitan decidir cual es el modelo correcto y que posteriormente nos permitan estimar los parámetros del modelo en cuestión.

Por lo antes expuesto y con la intención de avanzar en el entendimiento de los fenómenos que ocurren en la polimerización en emulsión, en el presente trabajo se presenta una metodología que combina la robustez del método integral y la capacidad de discriminación del método diferencial usados en cinética química [Sesták, 1999] y que permite estimar parámetros con unicidad [López Serrano y col., 2004]. El método integrodiferencial aplicado particularmente a un conjunto de datos experimentales reportados previamente [Hawkett y col., 1980] referentes a una polimerización en emulsión de estireno en lotes durante el intervalo II, permite determinar la evolución de los coeficientes de entrada ( $\rho$ ) y salida ( $k$ ) hacia y de las partículas ( $s^{-1}$ ), a partir de medidas experimentales de conversión y su derivadas, así como elegir el modelo de polimerización en emulsión más adecuado que describe estos datos experimentales.

Con el propósito de comprender claramente los resultados obtenidos en este trabajo, cada paso en la obtención de los mismos fue descrito en los capítulos de la tesis. En primer lugar se brinda un panorama general de la teoría que describe el fenómeno de polimerización en emulsión en el capítulo que lleva el mismo nombre. A continuación se

muestran los enfoques previos que se han utilizado para abordar el problema del cálculo de los coeficientes de entrada y salida interpartículas y se ejemplifican además con datos experimentales reales a partir de dos modelos de polimerización en emulsión. Después se establece el problema y se describen los propósitos y alcances de la técnica descrita en el capítulo llamado “Método Integrodiferencial”, en el cual la obtención de los coeficientes de entrada y salida es descrita y ejemplificada detalladamente. Los resultados se muestran en el siguiente capítulo, así como la discusión de los mismos. Finalmente se reportan las conclusiones obtenidas y se sugiere trabajo futuro.

## II. ANTECEDENTES

### II.1) POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

En el presente capítulo se explica el mecanismo general de polimerización en emulsión, así como las etapas del mismo. Se describe también los eventos de entrada y salida de radicales dentro y fuera de las partículas y los modelos principales para cada uno de estos eventos. Finalmente, se plantean las consideraciones de un sistema de polimerización en emulsión con comportamiento típico 0-1 y se presentan las ecuaciones principales que describen la cinética de éste.

Los componentes principales en una polimerización en emulsión son monómero(s), medio dispersante (generalmente agua), emulsificante e iniciador. También se pueden agregar controladores de pH, agentes de transferencia de cadena, entre otros.

Cuando se agrega emulsificante en la solución acuosa, si su concentración excede la concentración micelar crítica (CMC), éste formará micelas que tendrán un centro orgánico y una superficie hidrofílica [Gilbert, 1995]. El iniciador soluble en agua se descompondrá en solución y el monómero poco soluble en agua tenderá a agregarse en forma de gotas estabilizadas por surfactante o a absorberse e hinchar las micelas del surfactante. Una mínima fracción de monómero se disolverá en solución. Las micelas hinchadas de monómero serán el lugar en el cual se llevará a cabo la polimerización.

La figura 1 muestra los diversos eventos que pueden ocurrir durante la polimerización en emulsión. El esquema general de polimerización consiste en la generación de partículas

hinchadas de monómero (nucleación) las cuáles capturan un radical activo disuelto en la solución acuosa. El destino de dicho radical activo puede ser su propagación, terminación, su transferencia o su desorción de la partícula al medio acuoso [Gilbert, 1995].

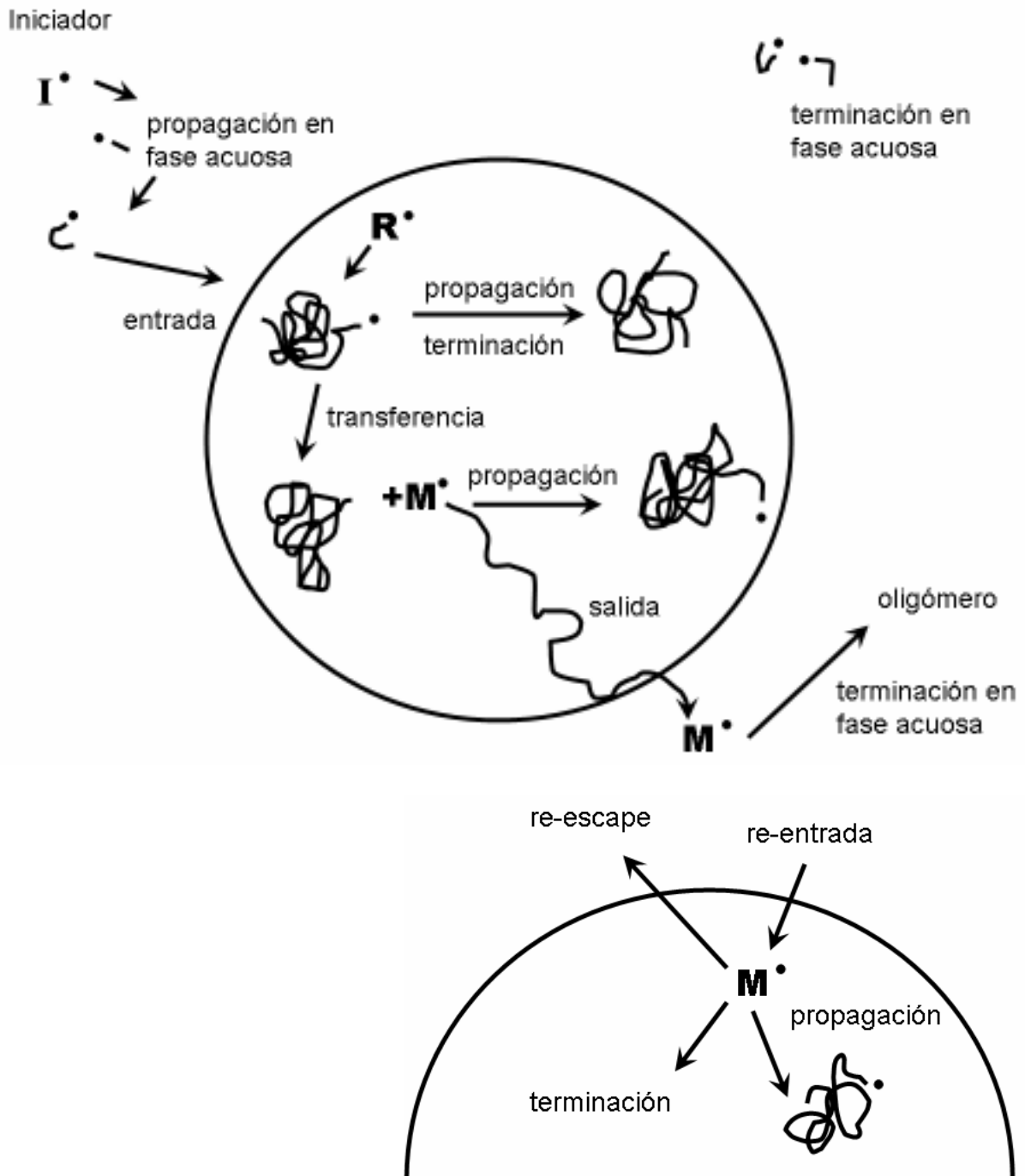
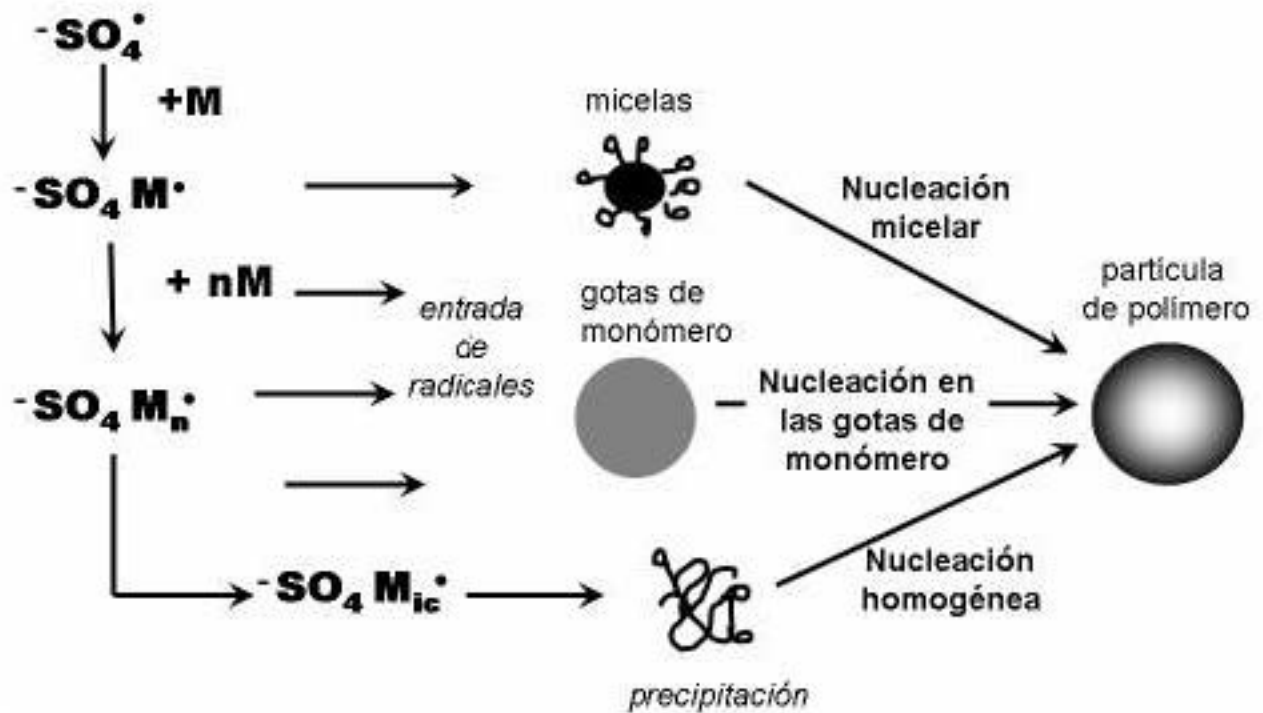


Fig 1. Esquema general de polimerización en emulsión. [Gilbert, 1995].

La nucleación puede ocurrir en tres diferentes maneras: nucleación micelar, nucleación homogénea y nucleación en las gotas de monómero [Nomura, y col., 2005]. La nucleación micelar implica la formación de micelas que sirven de punto de encuentro para el monómero absorbido y el iniciador disuelto en la fase acuosa. La nucleación homogénea implica la precipitación y posterior estabilización de pequeños oligómeros propagados en la fase acuosa y la nucleación en las gotas de monómero implica la absorción de un radical activo dentro de una gota de monómero. Los diferentes tipos de nucleación se representan en la figura 2. Se cree que la tendencia a cierto tipo de mecanismo de nucleación es función de la concentración de emulsificante presente (si excede o no la concentración micelar crítica, CMC), pero las evidencias experimentales no han sido rotundas al respecto [Kühn, y col., 1995]. Sin embargo, se piensa que independientemente del tipo de nucleación, las pequeñas partículas de polímero formadas son estabilizadas a través de un proceso coagulativo (nucleación por coagulación), [Lichti, y col., 1983].



**Fig 2.** Tipos de nucleación (1) micelar, (2) homogénea, (3) gotas de monómero. [Nomura, y col., 2005].

Ha existido un gran avance en las teorías de nucleación en los últimos 50 años. Sin embargo es difícil encontrar datos que sean genéricamente aceptados y que sean capaces de refutar los modelos micelares o de nucleación homogénea [Casey y col., 1994, Hansen, 1992]. En la literatura [Morrison y col., 1992] se ha debatido la posibilidad de refutar los mecanismos de nucleación conocidos hasta la fecha y la conclusión es que aún no es posible hacerlo.

Aunque la nucleación sea un fenómeno que todavía no ha sido claramente entendido debido a su gran complejidad y a la poca información experimental confiable, es posible realizar estudios cinéticos y valoración de parámetros teóricos sin necesidad de considerar el periodo de nucleación realizando experimentos de polimerización, usando semillas de

polímero. Estos experimentos resultan más sencillos que aquellos de polimerización con nucleación *in situ*.

Es posible distinguir tres intervalos durante la polimerización en emulsión [Smith, y col., 1948]:

*Intervalo I:* Es aquel en que se da la formación de partículas o nucleación, la rapidez de polimerización aumenta. Las micelas hinchadas de monómero capturan radicales activos y empiezan a polimerizar, estas micelas se denominan ahora partículas de polímero.

*Intervalo II:* El intervalo II comienza una vez que las nuevas partículas formadas han requerido tanto emulsificante para estabilizarse, que la concentración de éste ha disminuido a concentraciones menores a la CMC y las micelas han desaparecido del sistema. La polimerización continúa en las partículas de polímero y la concentración de monómero en éstas se mantiene constante debido a la migración de moléculas de monómero de las gotas de monómero a la solución acuosa y de la solución acuosa a las partículas de polímero. Este periodo se caracteriza por una rapidez de polimerización constante, número de partículas y concentración de monómero aproximadamente constante\*.

*Intervalo III:* Empieza cuando las gotas de monómero se han agotado mientras la polimerización continúa en las partículas de polímero, se caracteriza por una rapidez de polimerización decreciente debido a la disminución de concentración de monómero en la partícula.

---

\* Se ha observado también el fenómeno de segunda nucleación, dicho fenómeno puede presentarse si la superficie de la partícula de polímero es inaccesible eléctrica o estéricamente para los radicales activos. Los radicales activos preferirán entonces, formar nuevas partículas en vez de penetrar las ya formadas. En este caso, el número de partículas no es constante [Gilbert, 1995].

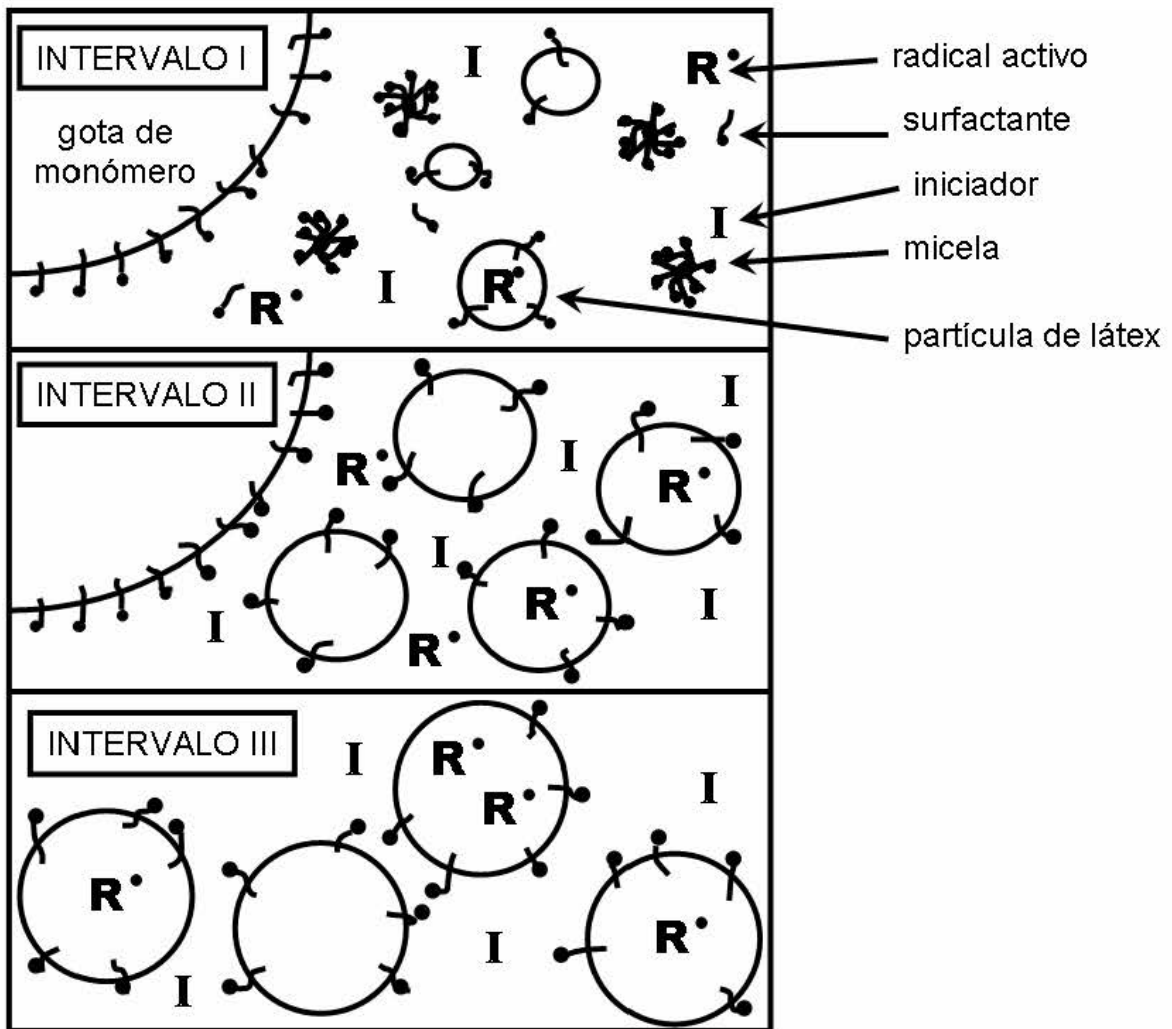


Fig 3. Esquema de los 3 intervalos de polimerización en emulsión. [Gilbert, 1995].

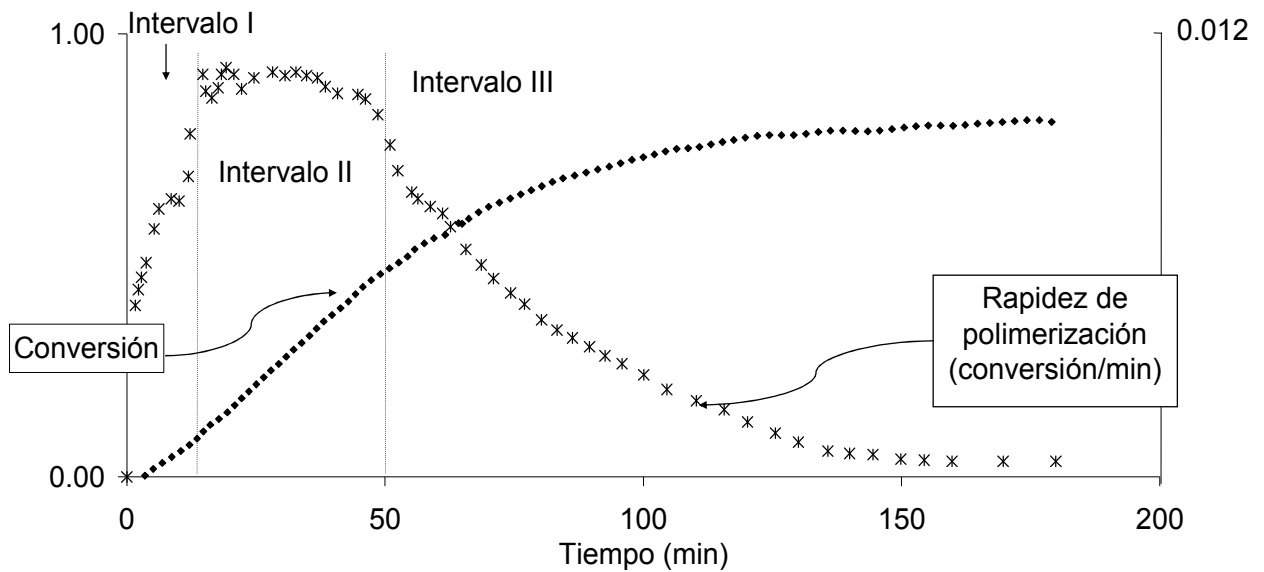
En la figura 3 se muestra un esquema acerca de los principales componentes presentes en cada intervalo de polimerización, mientras que en la tabla 1 se observa un resumen de las principales características de cada intervalo.



**Tabla 1.** Comparativo entre los 3 intervalos de polimerización en emulsión. [Gilbert, 1995].

Intervalo	Intervalo típico de conversión %	Micelas	Gotas monómero	Número de partículas	Tamaño de las partículas	Comentarios
I	0-10	presentes	presentes	aumenta	aumenta	periodo nucleación
II	10-40	ausentes	presentes	constante	aumenta	$C_M$ constante
III	40-100	ausentes	ausentes	constante	prácticamente constante	$C_M$ disminuye

\* $C_M$  = Concentración de monómero dentro de las partículas de polímero.



**Fig 4.** Comportamiento de la conversión y la rapidez de polimerización durante los 3 intervalos de polimerización. [Gilbert, 1995].

La figura 4 muestra una curva típica de la evolución de la conversión respecto al tiempo así como de la rapidez de polimerización respecto al tiempo. La conversión aumenta

gradualmente hasta llegar a un máximo cercano a la unidad. La rapidez de polimerización, en cambio, aumenta durante el Intervalo I, se mantiene constante durante el Intervalo II y decrece durante el Intervalo III.

La mayoría de las teorías actuales respecto a la polimerización en emulsión están basadas en la teoría desarrollada por *Smith y Ewart* [Smith, y col., 1948]. Ellos desarrollaron la siguiente expresión para la rapidez de polimerización:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p N_C C_M}{n_M^0 N_A} n \equiv An \quad (1)$$

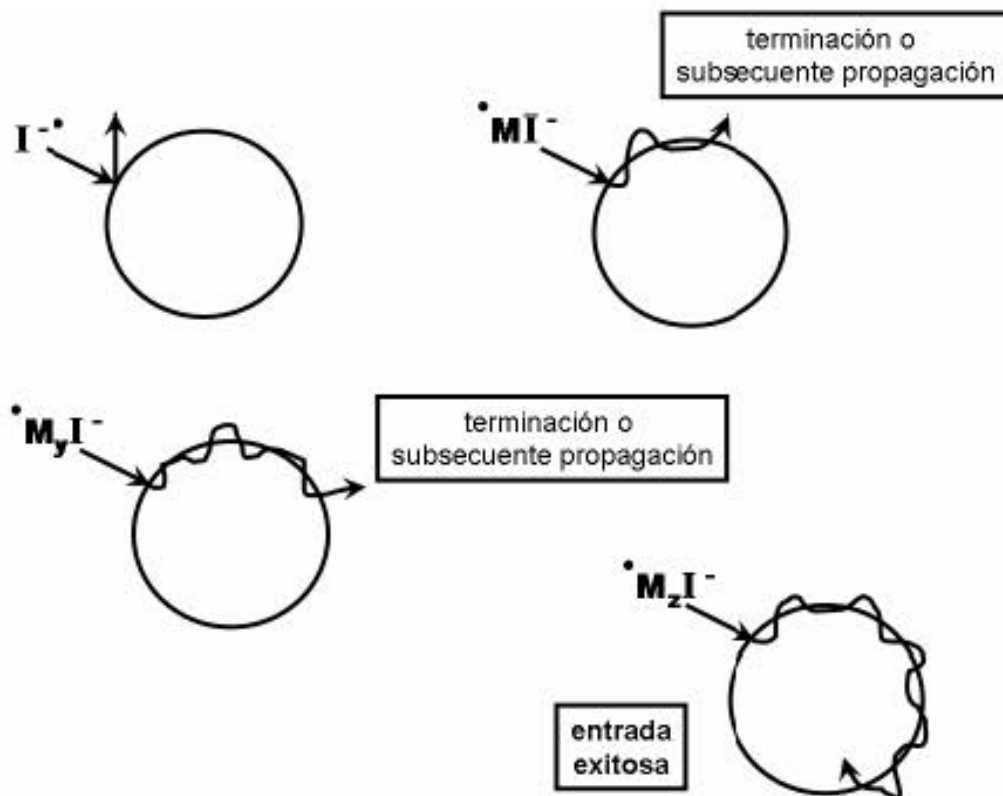
donde  $k_p$  es la constante de propagación,  $N_C$  el número de partículas de polímero,  $C_M$  la concentración de monómero en las partículas de polímero,  $n_M^0$  el número de moles iniciales de monómero,  $N_A$  el número de Avogadro y  $n$  el número de radicales promedio por partícula de polímero.

Si consideramos  $k_p$  constante y  $C_M$  constante durante el Intervalo II, se tiene entonces que los parámetros determinantes en la rapidez de polimerización son el número de radicales promedio por partícula y el número de partículas. El número de partículas formadas es constante si no existe segunda nucleación y es función de la producción de radicales activos en la fase acuosa ( $\rho_w$ ); mientras que  $n$  es función del número de partículas que contienen uno o más radicales, de la rapidez con la que los radicales activos entran a las partículas de polímero (coeficiente de entrada  $\rho$ ) y de la rapidez con la que los radicales activos salen de las partículas de polímero (coeficiente de salida  $k$ ).

Para que la polimerización se lleve a cabo es necesario la transferencia de los radicales disueltos en la fase acuosa al interior de las partículas de polímero en donde se lleva a cabo la polimerización, este fenómeno se llama entrada. Los pasos necesarios para que entre un radical a una partícula de polímero son [Nomura, y col., 2005]:

- 1) Propagación en fase acuosa del radical derivado del iniciador.
- 2) Difusión molecular del radical u oligómero activo hacia la superficie de la partícula de polímero.
- 3) Difusión (entrada) dentro de la partícula o adsorción en la superficie de la partícula de polímero y transferencia del radical activo.

En la figura 5 se muestra un esquema acerca de los pasos necesarios para que se dé el fenómeno de entrada:



**Fig 5.** Entrada de un radical de tipo aniónico a una partícula de látex. [Gilbert, 1995].

Existen diversos modelos de entrada: el modelo difusional, propagacional y colisional, entre otros.

El modelo difusional [Smith, y col., 1948, Ugelstad, y col., 1976] sostiene que el mecanismo que controla la velocidad de entrada (el más lento) es la difusión de los radicales de la fase acuosa a la superficie de la partícula de polímero. La entrada de radicales a partículas de polímero es mayor a la entrada de radicales a las micelas debido a una menor barrera energética. Se introduce entonces, el concepto de *eficiencia* en la captura, siendo ésta mucho menor para las micelas que para las partículas de polímero.

El modelo propagacional [Maxwell, y col., 1991, Leslie, y col., 1992] propone que los oligómeros con grado de polimerización menor a  $z$  ( $z$ -meros) no son capaces de entrar a una partícula de polímero debido a que no son lo suficientemente hidrofóbicos. Por esta razón, es necesario que un monómero se propague en la solución acuosa hasta un grado de polimerización mínimo, siendo esta propagación el mecanismo que controla la rapidez de entrada a las moléculas de polímero. El grado de polimerización mínimo  $z$  puede variar de 2-10 según el tipo de monómero, siendo éste 2-3 para estireno, 3 para butilmetacrilato, 3 para butadieno y 4-5 para metilmetacrilato.

El modelo colisional [Gardon, 1968] propone que la entrada de radicales a las partículas dependerá de los choques entre éstos, explicando así que la eficiencia en la captura de radicales depende del área superficial de cada tipo de partículas. Sostiene que no se necesitan radicales con superficie activa para entrar a una partícula de polímero.

Actualmente aún no ha sido claramente vislumbrado que modelo de entrada de radicales es el correcto, aunque ciertos estudios [López de Arbina, y col., 1996], sugieren que la dependencia del coeficiente de entrada respecto al diámetro de partícula es consistente con el modelo difusional y coloidal de entrada de radicales y se descarta el modelo colisional debido a inconsistencias en dichas relaciones [Fang, y col., 2003].

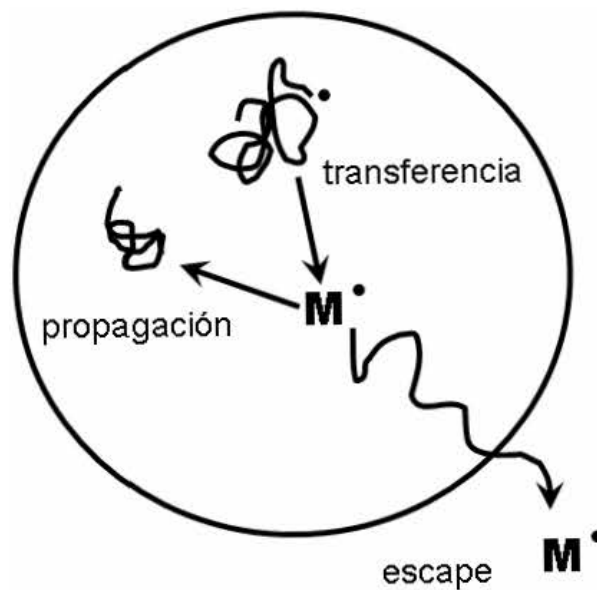
Estudios recientes [Fang, y col., 2003] proponen un nuevo modelo de entrada de los radicales a las partículas de látex. El iniciador soluble en la fase acuosa se descompone y genera radicales hidrofílicos. Estos radicales primarios tienen que propagarse para poder entrar a las partículas de látex, el grado de polimerización adecuado para que se de este

evento depende de las características particulares del monómero utilizado. Sólo los oligómeros que cumplan con este grado de polimerización (mayor a  $z$ ) podrán entrar a las partículas. Por otro lado, los radicales oligómeros que excedan un grado de polimerización crítico ( $s$ ) no podrán absorberse en las micelas hinchadas de monómero debido al impedimento estérico. Sin embargo, es posible que estos radicales con grado de polimerización mayor a  $s$  continúen propagándose hasta su precipitación, acompañada de estabilización por moléculas de surfactante. Por lo tanto, se sugiere un proceso competitivo de entrada entre la difusión de radicales y las reacciones de éstos en la fase acuosa.

El mecanismo de salida se refiere a la desorción de radicales de la partícula hacia la solución acuosa [Harada, y col., 1972]. Como una cadena larga de polímero es demasiado insoluble en la fase acuosa, no es muy probable que escape de la partícula de polímero por lo que los pasos necesarios para que exista la salida de un radical son:

- 1) Transferencia de un radical de una cadena a un monómero o a un agente de transferencia de cadena.
- 2) Transferencia difusional del monómero activo.
- 3) Difusión del monómero hacia la solución acuosa (salida).

La figura 6 muestra los eventos posibles dentro de una partícula de látex previos a la desorción de un radical:



**Fig 6.** Salida de un radical de una partícula de látex. [Gilbert, 1995].

El proceso de salida está débilmente influenciado por la concentración de monómero dentro de las partículas [Fang, y col., 2003]. Anteriormente se creía que la difusión de un radical fuera de la partícula de látex cobraba importancia sólo en el caso de altas conversiones pero que la difusión en la fase acuosa era generalmente el proceso importante en la salida [Nomura, 1982]. Recientemente se ha comprobado que el paso determinante en la salida del radical ocurre en la fase acuosa y/o en la interfase pero no dentro de las partículas de polímero [Fang, y col., 2003].

Se han propuestos modelos que consideran que la salida de radicales de las partículas es una función de primer orden con respecto la concentración de radicales libres, y que en el caso donde no existe segunda nucleación, es posible ignorar la posibilidad de re-entrada de radicales [Lansdowne, 1980]. Así mismo, se han propuesto modelos en los cuales se

considera la re-entrada de radicales y se obtiene una dependencia de segundo orden de la salida respecto al número de radicales por partícula [Gilbert, 1995].

Además, se han realizado estudios de la cinética de polimerización en emulsión de estireno para sistemas asemillados e iniciados químicamente [Whang, y col., 1982], con el propósito de entender el destino de los radicales que salen de las partículas de látex (ya sea su completa re-entrada a la partícula, su terminación con radicales activos provenientes de la descomposición del iniciador o bien su terminación con otros radicales que también han salido de las partículas) y se considera que para estos experimentos es posible descartar la posibilidad de completa re-entrada de radicales a las partículas. Los resultados sugieren en cambio, completa terminación de los radicales que salen de las partículas con aquellos radicales originados por la descomposición del iniciador.

Un tercer fenómeno (además de la entrada y la salida) que se presenta durante la polimerización en emulsión debido a la naturaleza heterogénea del sistema es la *compartimentación* [Gilbert, 1995]. La compartimentación es el efecto de tener aisladas las cadenas que se están propagando cada una en una partícula de polímero diferente. Este efecto permite alcanzar pesos moleculares más grandes debido a una disminución en la terminación bimolecular de las cadenas tal como se puede observar en la figura 7.



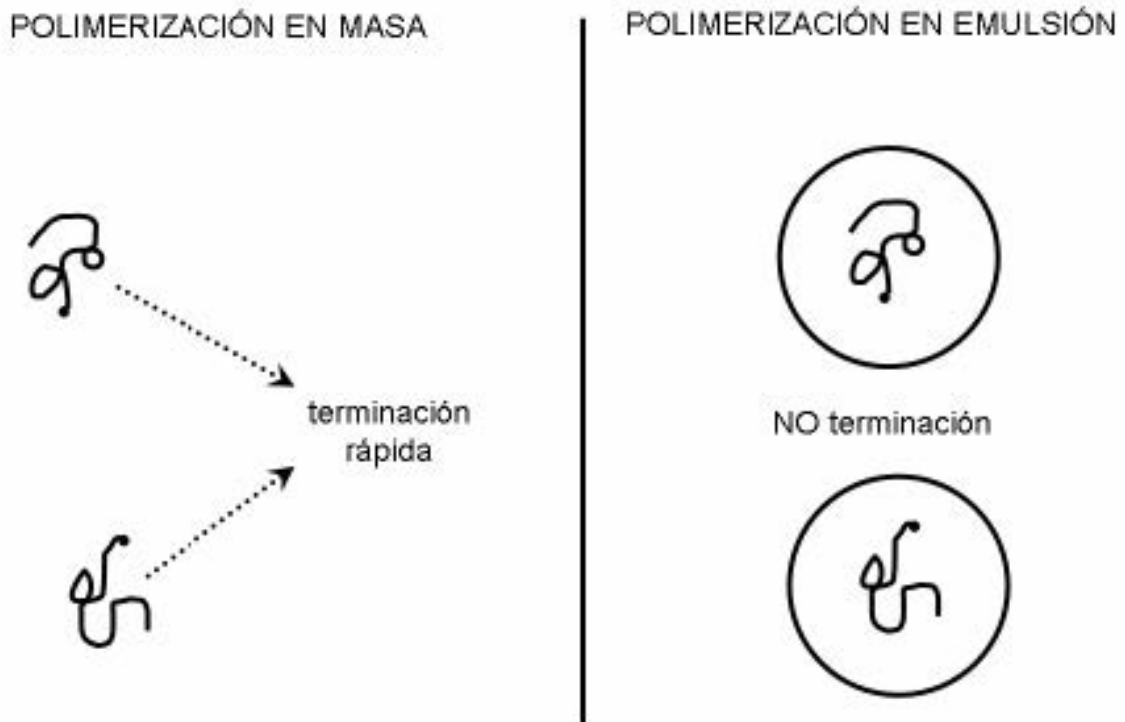


Fig 7. Fenómeno de compartimentación. [Gilbert, 1995].

A partir de la ecuación (1) es fácil inferir la importancia de los valores de  $n$  y  $N_c$ , ya que como  $k_p$  y  $n_M^0$  son constantes durante el Intervalo II, estas variables rigen la cinética de la polimerización.

Smith y Ewart [Smith, y col., 1948] propusieron una clasificación de los sistemas de polimerización en emulsión de acuerdo al número promedio de radicales por partícula de polímero,  $n$ :

- Caso 2;  $n=0.5$ : Si el número promedio de radicales por partícula es igual a 0.5, significa que la partícula está activa la mitad del tiempo e inactiva la otra mitad. Este fenómeno sucede si se ignoran los efectos de salida de radicales de las partículas y se considera que la terminación de un radical dentro de una partícula es

instantánea cuando entra otro radical a la misma partícula. Es la forma más simple de representar una polimerización en emulsión.

- Caso 1;  $n < 0.5$ : Si existen eventos de desorción de radicales de las partículas de polímero, el número de radicales promedio por partícula disminuye.
- Caso 3;  $n > 0.5$ : Si la terminación de dos radicales dentro de una partícula no es instantánea entonces habrán partículas que en cierto momento dado alberguen a más de un radical en su interior. Este evento aumentará el número de radicales promedio por partícula.

Smith y Ewart también plantearon una expresión general de la evolución del número de partículas que tienen  $r$  radicales en su interior en función del tiempo.

$$\frac{dN_r}{dt} = \rho[N_{r-1} - N_r] + k[(r+1)N_{r+1} - rN_r] + c[(r+2)(r+1)N_{r+2} - r(r-1)N_r] \quad (2)$$

donde  $r=0, 1, 2, \dots$  y términos con subíndices negativos se ignoran. Los coeficientes  $\rho$ ,  $k$  y  $c$ , se refieren al proceso de entrada de radicales libres de la fase acuosa a las partículas, la salida de radicales de las partículas y la rapidez de terminación bimolecular dentro de las partículas respectivamente.

En la aproximación más simple se puede suponer que  $\rho$ ,  $k$  y  $c$  no son funciones del tiempo ni de  $N_r$  y si además se considera que las partículas son lo suficientemente pequeñas como para que la terminación bimolecular sea instantánea, entonces  $c \ll \rho, k$ . Bajo estas condiciones de terminación instantánea esta expresión representa un *sistema de*

*polimerización del tipo 0-1*, donde se considera que una partícula puede albergar solamente a un radical libre o a ningún radical libre. La ecuación (2) puede entonces escribirse como:

$$\frac{dN_0}{dt} = -\rho N_0 + (k + \rho)N_1 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho N_0 - (k + \rho)N_1 \quad \dots\dots\dots (4)$$

La ecuación (3) describe un sistema en el cuál se pierde una partícula  $N_0$  si un radical entra a ésta, y se produce una partícula  $N_0$  si sale o entra de un radical fuera o dentro de una partícula  $N_1$ .

La ecuación (4) describe un sistema en el cuál se produce una partícula  $N_1$  si un radical entra a una partícula  $N_0$ , y se pierde una partícula  $N_1$  ya sea que salga o entre un radical fuera o dentro de ésta.

Estas ecuaciones pueden resolverse usando los valores propios o característicos (Eigenvalues) para obtener la dependencia de  $N_0$  y  $N_1$  en función del tiempo:

$$N_0(t) = [k + \rho + \rho \exp \{-(2\rho + k)t\}]/(k + 2\rho)$$

$$N_1(t) = [\rho - \rho \exp \{-(2\rho + k)t\}]/(k + 2\rho)$$

Si  $n = \sum rN_r = N_1$ , se tiene que en un sistema 0-1 con terminación bimolecular instantánea; cuando  $t \rightarrow \infty$  (estado estacionario)  $n = N_1 = \frac{\rho}{k + 2\rho} \leq 0.5$ , y  $n$  será igual a 0.5 si  $\rho \gg k$  (concentraciones altas de iniciador).

Además, sustituyendo la expresión  $n = N_1$  y  $N_0 = N_{TOT} - N_1 = 1 - N_1$  en la ecuación (4) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{dn}{dt} = \rho - (2\rho + k)n \quad (5)$$

que en conjunto con la ecuación (1) conforma un sistema de 2 ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p N_C C_M}{n_M^0 N_A} n \equiv An \quad (1)$$

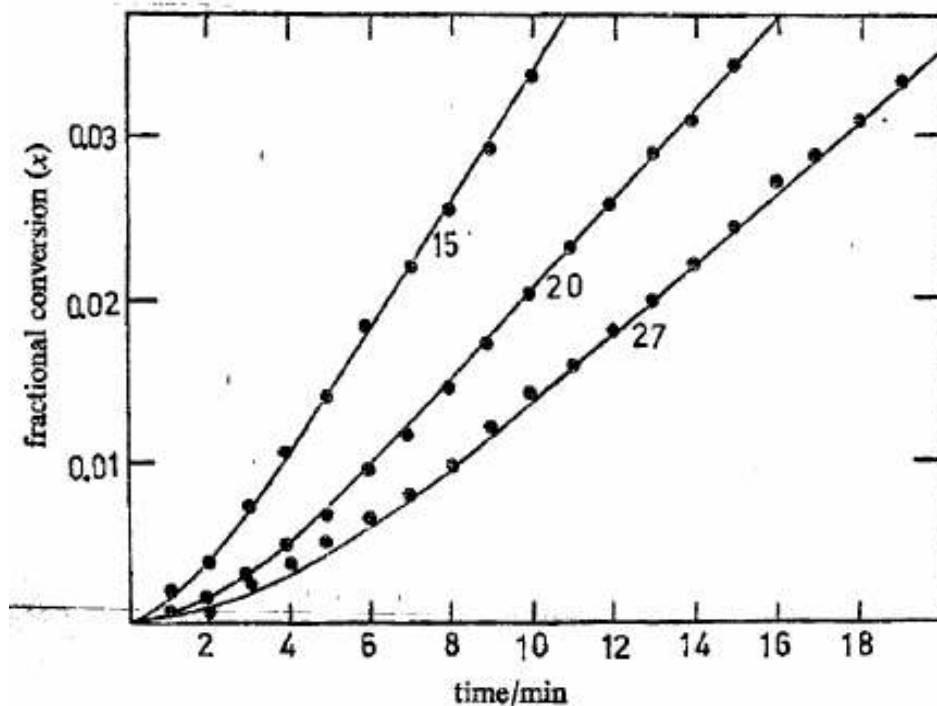
$$\frac{dn}{dt} = \rho - (2\rho + k)n \quad (5)$$

con el cuál es posible obtener los coeficientes de entrada y salida a partir de datos de conversión contra tiempo mediante la aplicación del método integrodiferencial.

### III. ENFOQUES PREVIOS

Es posible tener un primer acercamiento para el cálculo de los coeficientes de entrada y salida a partir de dos enfoques que previamente se han desarrollado. En esta sección se describirán el *Método de la Pendiente y Ordenada al Origen* y el *Método de Regresión* tradicional a partir de ejemplos prácticos con datos experimentales de conversión reportados anteriormente [Hawket y col., 1980].

Los datos de conversión utilizados se refieren a tres experimentos de polimerización en emulsión de estireno en lotes, con semillas de polímero cuyo diámetro fue monitoreado y varió de 25-47 nm a 44-47 nm antes y después de hincharse con monómero; todas las corridas se llevaron a cabo a aproximadamente la misma concentración de partículas de látex de alrededor de  $4.9 \times 10^{-5}$  part/L. Se utilizó peroxidisulfato de potasio como iniciador y Aerosol MA 80 (dioctilsulfocianato de sodio y cianamida grado industrial) como surfactante a una temperatura de 90 °C por haberse encontrado que a esta temperatura se producían látex monodispersos, así mismo, se controló y verificó que no existiera segunda nucleación durante los experimentos. Una carga típica del reactor fue de 6 g de monómero, 2 g de semillas de polímero, 83 g de agua y 0.350 g de surfactante con concentración de iniciador variable en cada corrida.



**Fig 8.** Datos de evolución de la conversión respecto al tiempo utilizados. [Hawkett y col., 1980].

La figura 8 muestra los datos de conversión respecto al tiempo obtenidos en tres curvas experimentales (15, 20 y 27) a concentración de iniciador diferentes. Las concentraciones de iniciador de cada experimento se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** [I] utilizada en cada experimento. [Hawkett y col., 1980].

Curva	Concentración de iniciador [I] mol dm <sup>-3</sup>
(15)	$1.3 \times 10^{-3}$
(20)	$2.4 \times 10^{-4}$
(27)	$1.6 \times 10^{-5}$

### III.1) MÉTODO DE REGRESIÓN

Este método consiste en encontrar los parámetros del modelo de polimerización en emulsión que mejor describen un conjunto de datos experimentales de la evolución de la conversión respecto al tiempo.

La captura de los datos experimentales de conversión contra tiempo ( $x_{\text{exp}}$ ) se realizó con el programa: "GetData. Versión 2.21 (2005 by S. Fedorov)".

Debido a que las condiciones experimentales no son reportadas explícitamente en el artículo [Hawkett y col., 1980], es necesario realizar un procedimiento para el cálculo del factor de conversión  $A$ , este factor fue definido en la ecuación 1 descrita en el capítulo "Polimerización en emulsión". Este factor refleja información acerca de la constante de propagación, concentración de monómero dentro de las partículas de látex, número de semillas de partículas de látex y número de moles iniciales de monómero. El factor de conversión es razonablemente constante durante el Intervalo II de polimerización. Para los tres experimentos se consideró  $A=0.00019085 \text{ s}^{-1}$  y el procedimiento para la obtención de este valor se reporta en el *Apéndice 1*.

El modelo de polimerización utilizado es el modelo general de Smith y Ewart planteado en el capítulo anterior.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p N_c C_M}{n_M^0 N_A} n \equiv An$$

Dicho modelo fue acoplado con dos propuestas de salida de radicales de primer y segundo orden, *Modelo I* y *Modelo II* respectivamente, con el propósito de comparar los resultados obtenidos con ambos (Gilbert, 1995):

MODELO I

$$\frac{dx}{dt} = An \quad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = \rho - (2\rho + k)n \quad (2a)$$

MODELO II

$$\frac{dx}{dt} = An \quad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = \rho - (2\rho + kn)n \quad (2b)$$

En cada uno de estos modelos podemos observar que es posible calcular la evolución de la conversión ( $x_{\text{calc}}$ ) y del número promedio de radicales por partícula en función del tiempo si se tienen los valores de  $A$ ,  $\rho$  y  $k$ .

La función del regresor es obtener los valores más adecuados de los coeficientes de entrada y salida que al comparar los valores de  $x_{\text{exp}}$  y  $x_{\text{calc}}$  den un mejor ajuste según el criterio de mínimos cuadrados. El software utilizado para este propósito fue: "Micromath, Scientist for Windows (by Scientific Software Inc)". Además, se obtuvo el coeficiente de correlación resultante.

Se realizó el procedimiento previamente descrito para el *Modelo I* y posteriormente se repitió el procedimiento para el *Modelo II*. Finalmente, se compararon las incertidumbres de ambos con el propósito de discriminar entre los modelos.



Los coeficientes de entrada y salida y el coeficiente de correlación obtenidos para cada modelo se reportan en la tabla 3:

**Tabla 3.** Método de regresión. Comparación entre modelos.

	<b>Modelo I</b>	<b>Modelo II</b>
<b>Curva 15</b>		
$\rho / (10^{-3})$	5.3	4.8
$k / (10^{-3})$	4.6	11.9
$R^2$	0.999732	0.999714
<b>Curva 20</b>		
$\rho / (10^{-3})$	1.4	1.3
$k / (10^{-3})$	2.5	8.4
$R^2$	0.999805	0.999811
<b>Curva 27</b>		
$\rho / (10^{-3})$	0.9	0.7
$k / (10^{-3})$	2.6	11.4
$R^2$	0.999787	0.999737

Mediante el *Método de Regresión* tradicional es imposible discriminar entre los 2 modelos; como se puede ver en la tabla 3, el ajuste de datos para ambos modelos es estadísticamente equivalente, sin embargo, los coeficientes de entrada y salida son diferentes para cada caso.

### III.2) MÉTODO DE PENDIENTE Y ORDENADA AL ORIGEN

El Método de la Pendiente y Ordenada al Origen se basa en el supuesto de que si se analiza la evolución de la conversión respecto al tiempo durante el Intervalo II de la polimerización, ésta tiene comportamiento lineal cuando  $t \rightarrow \infty$  siempre y cuando el experimento se comporte como un sistema típico 0-1. Por esta razón, es necesario encontrar una expresión que describa la variación de la conversión respecto al tiempo en función de los parámetros  $\rho$  y  $k$  y verificar que esta expresión tenga un comportamiento lineal cuando el tiempo tiende a infinito.

Los coeficientes de entrada y salida se calcularon utilizando el *Modelo I* y *Modelo II* descritos previamente.

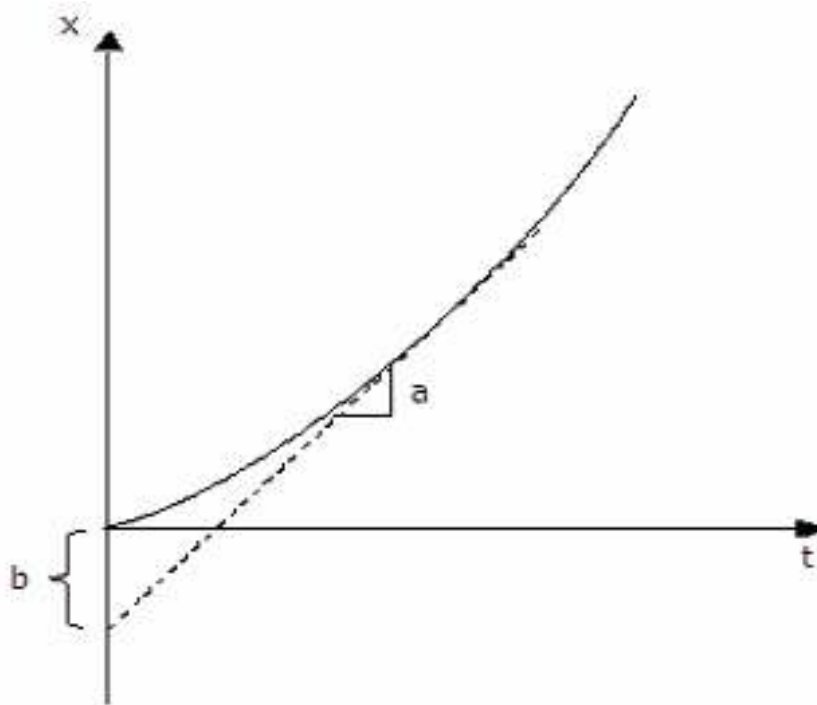
La siguiente expresión se obtiene a partir de resolver la pareja de ecuaciones del *Modelo I*:

$$\frac{x}{A} = \rho \left[ (k + 2\rho)t + \exp\{-(k + 2\rho)t\} - 1 \right] / (k + 2\rho)^2 \quad (6)$$

La ecuación anterior exhibe linealidad cuando  $t \rightarrow \infty$ , es decir:

$$x = at + b; \quad \text{donde } a/b = -(k + 2\rho)$$

Si se grafica la variación de la conversión respecto al tiempo, se puede ajustar una recta cuya pendiente y ordenada al origen nos da información acerca de  $\rho$  y  $k$ . La figura 9 muestra dicho procedimiento.



**Fig 9.** Método pendiente y Ordenada al Origen.

A partir de la ecuación (6) y de la pendiente y la ordenada al origen obtenidas, se pueden expresar los coeficientes de entrada y salida de la siguiente manera:

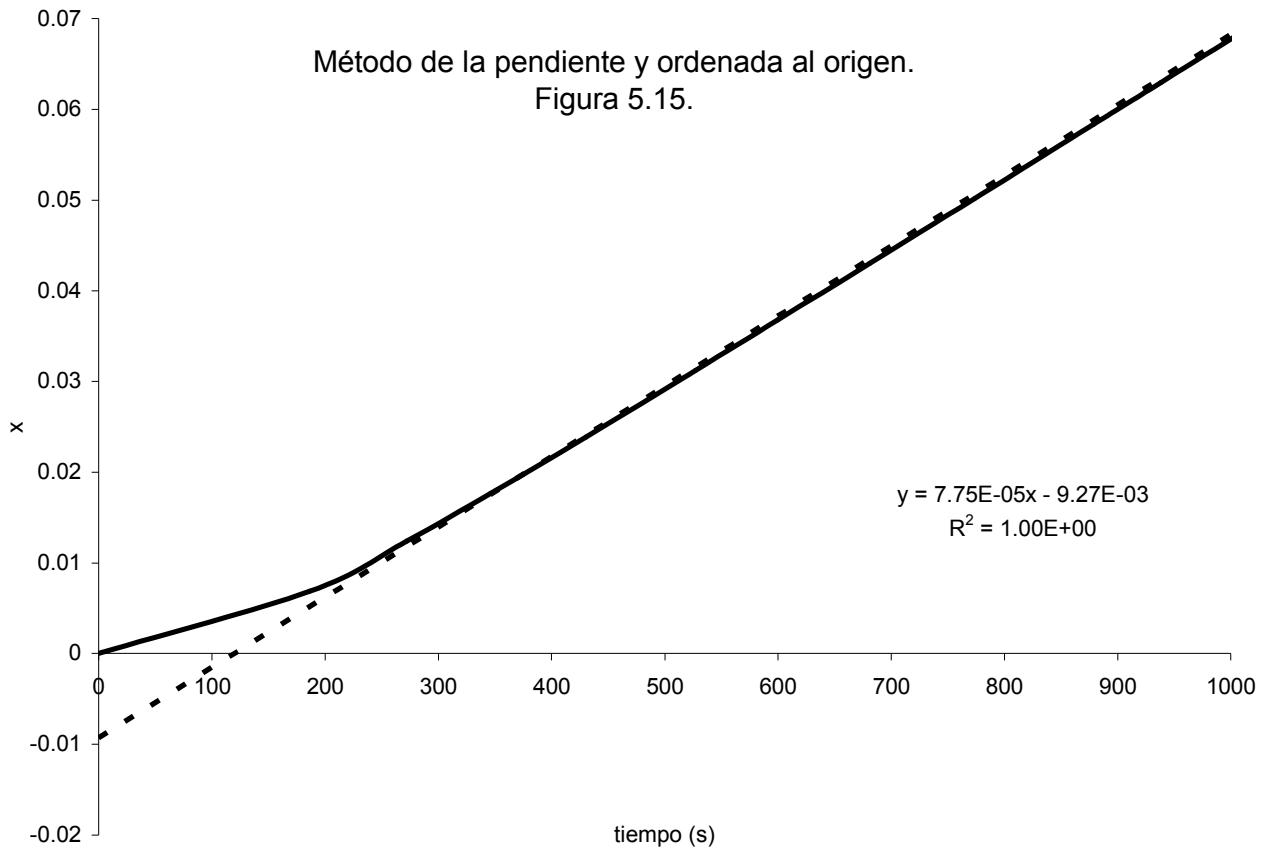
$$\rho = -\frac{a^2}{Ab} \tag{7}$$

$$k = -\frac{a(A - 2a)}{Ab}$$

Para este ejercicio, se retomaron los datos experimentales recopilados previamente para las tres curvas analizadas. Cada una de ellas fue exportada a una hoja de "Microsoft Office Excel (2003)" y a partir de ahí se obtuvo la ecuación de la recta que mejor describiera los datos ignorando la zona de inducción previa al intervalo de rapidez de polimerización constante.

Con la pendiente (a) y la ordenada al origen (b) se calculó el coeficiente de entrada y salida para las tres curvas.

La figura 10 representa la gráfica obtenida para la curva (15), las gráficas para los otros dos experimentos son similares.



**Fig 10.** Método pendiente y Ordenada al Origen. Curva (15).

El *Modelo II* arroja una solución más compleja pero también tiene un comportamiento lineal cuando  $t \rightarrow \infty$ :

$$\frac{x}{A} = \frac{(p - \lambda)}{\gamma} \ln \left\{ \frac{1 - \delta \exp(-\gamma t)}{1 - \delta} \right\} + pt$$

donde:

$$w = -2\alpha k$$

$$g = -2\rho - (1 - \alpha)k$$

$$p = \frac{-g - \gamma}{2w}; \quad \lambda = \frac{-g + \gamma}{2w}; \quad \gamma^2 = g^2 - 4w\rho; \quad \delta = \frac{p - n_{t=0}}{\lambda - n_{t=0}}$$

con  $\alpha=1$ , de manera que es posible obtener los coeficientes de entrada y salida como:

$$k = \frac{A \ln F}{2\alpha b}$$
$$\rho = Gk$$

donde:

$$G = \frac{2\alpha a^2 + A(1 - \alpha)a}{A(A - 2a)}$$
$$F = 0.5 + \frac{2G + (1 - \alpha) + 4\alpha N_1(t = 0)}{2\sqrt{4G^2 + (\alpha - 1)^2 + 4G(\alpha + 1)}}$$

Los coeficientes obtenidos a partir de las gráficas correspondientes y ambos modelos se muestran en la tabla 4:

**Tabla 4.** Método de pendiente y Ordenada al Origen. Comparación entre modelos.

	<i>Modelo I</i>	<i>Modelo II</i>
<b>Curva 15</b>		
$\rho / (10^{-3})$	3.4	3.1
$k / (10^{-3})$	1.6	1.8
<b>Curva 20</b>		
$\rho / (10^{-3})$	1.4	1.2
$k / (10^{-3})$	2.2	3.3
<b>Curva 27</b>		
$\rho / (10^{-3})$	0.7	0.6
$k / (10^{-3})$	1.8	3.1

El *Método de la Pendiente y Ordenada al Origen* propuesto por Hawkett [Hawkett y col., 1980] permite determinar los coeficientes de entrada y salida únicamente utilizando 2 parámetros (pendiente y ordenada al origen) para la determinación. Los principales problemas asociados con el método de la pendiente y la ordenada al origen son que presenta grandes incertidumbres intrínsecamente asociadas a la naturaleza gráfica del método y que no permite discriminación entre modelos. Actualmente, éste es un método que sigue siendo utilizado en múltiples investigaciones [Cheong, 1999].

Los resultados obtenidos a partir de las dos metodologías descritas no son suficientes para discriminar entre los modelos propuestos, de forma que se requiere de otra

herramienta con la capacidad de estimación de parámetros y de discriminación entre modelos. En los siguientes capítulos se mostrará como el *Método Integrodiferencial* permite realizar dichas tareas.



#### IV. ESTABLECIMIENTO DEL PROBLEMA

Como se presentó en el capítulo anterior, con el *Método Integral (regresión)* no fue posible discriminar entre los dos modelos presentados que diferían en la propuesta de salida de radicales de las partículas. Por esta razón se propone utilizar el *Método Integrodiferencial* para intentar avanzar en este complejo problema, abordado desde hace varios años. Por esta razón en este capítulo se establece claramente el problema a resolver.

Nuestro problema consiste en, dado el siguiente modelo, que representa la polimerización en emulsión en masa durante el Intervalo II,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p N_C C_M}{n_M^0 N_A} n \equiv An$$

$$\frac{dn}{dt} = \rho - (2\rho + k)n$$

en donde  $A$ ,  $\rho$  y  $k$  son parámetros determinar (a partir de mediciones de conversión contra tiempo) establecer:

- 1) para qué parámetros ( $A$ ,  $\rho$  y  $k$ ) pueden ser determinadas, con unicidad, sus dependencias con conversión (o tiempo)
- 2) durante que sub-intervalo de conversión puede esto ser realizado
- 3) el grado de certidumbre de dichos estimados y

- 4) la comparación de los resultados obtenidos con los métodos pendiente y ordenada al origen y de regresión.

Para resolver este problema se utilizará el *Método Integrodiferencial* (López-Serrano y col., 2004).

## V. METODO INTEGRO DIFERENCIAL

En este capítulo se estiman los coeficientes de entrada y salida interpartículas a partir de datos experimentales de conversión contra tiempo. La selección de estos datos cobró particular importancia en el caso del *Método Integrodiferencial*, por lo que fue necesario realizar una extensa búsqueda bibliográfica, la cuál arrojó únicamente tres curvas experimentales útiles para este ejercicio [Hawkett y col., 1980]. Estos datos se escogieron debido a que muestran la evolución de la conversión respecto al tiempo durante los primeros minutos de la polimerización y esta es una zona rica en información como se verá más adelante en este capítulo. Los datos fueron analizados en el capítulo anterior llamado “*Enfoques previos*”, pero en ese momento no fue posible llegar a ninguna conclusión acerca de la validez de los modelos propuestos de manera que ahora esta tarea se aborda nuevamente mediante una aproximación diferente.

El *Método Integrodiferencial* es una herramienta [López Serrano y col., 2004] que permite saber cuántos parámetros pueden ser determinados con unicidad, durante que intervalo experimental, su trayectoria a lo largo del intervalo observable y además permite evaluar la propagación del error de la medición sobre los estimados (certidumbre). Es un método que recopila las ventajas que ofrece el *Método Diferencial* (capacidad de discriminación) y el *Método Integral* (robustez). El *Método Integrodiferencial* requiere de los siguientes pasos:

- 1) Suavizar los datos experimentales de conversión contra tiempo mediante una expresión matemática. Puede ser algebraica y/o diferencial.

- 2) Con la expresión obtenida en el punto 1 es posible obtener  $m$  derivadas independientes.
- 3) Dado el número de derivadas independientes es posible obtener, con unicidad, la trayectoria de  $m$  parámetros.
- 4) La unicidad es verificada calculando el determinante del Jacobiano del sistema resultante.
- 5) Con el modelo candidato y las medidas experimentales y sus derivadas suavizadas se obtiene la trayectoria de los parámetros a estimar ( $\rho$  y  $k$  en nuestro caso).
- 6) Observar el comportamiento de los parámetros y su incertidumbre. Si éstos son razonablemente constantes el modelo es adecuado, en caso contrario, basados en primeros principios, proponer modificaciones al modelo.

En el presente trabajo, a partir de medidas de conversión contra tiempo y sus derivadas, se determina la evolución de los coeficientes de entrada ( $\rho$ ) y salida ( $k$ ) hacia y de las partículas ( $s^{-1}$ ), respectivamente mediante la utilización del *Método Integrodiferencial*, y se comparan los resultados obtenidos a partir de diferentes métodos.

#### i) SUAVIZADO DE LOS DATOS

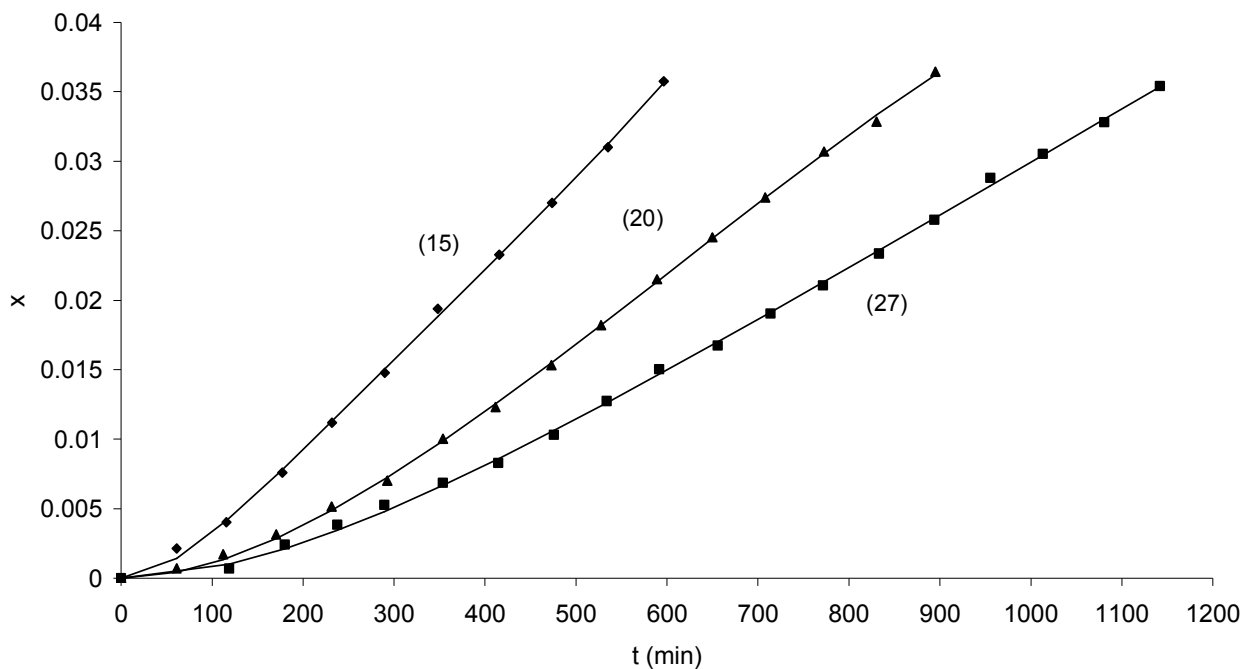
Suavizar los datos significa obtener una expresión algebraica o diferencial que describa correctamente los datos experimentales y que además sea continua durante el tiempo. Dicha expresión generalmente carece de significado físico y su única función es ajustarse a los datos experimentales, por lo que no brinda información alguna acerca de los modelos que describen el sistema.

Sin embargo, la importancia de la función de suavizado de datos es que puede derivarse y obtener así, medidas virtuales de otros parámetros que no fueron medidos directamente durante la experimentación. De esta manera, la función de suavizado de datos de las curvas analizadas en este trabajo, permitió obtener medidas virtuales del número promedio de radicales por partícula, y eventualmente de los coeficientes de entrada y salida.

Las funciones utilizadas para el suavizado de los datos de conversión se reportan en el *Apéndice 2 “Funciones para el suavizado de datos”*.

La figura 13 muestra el resultado del suavizado de datos en comparación con los datos experimentales reportados originalmente, se observa que el ajuste logrado es adecuado para los tres experimentos.

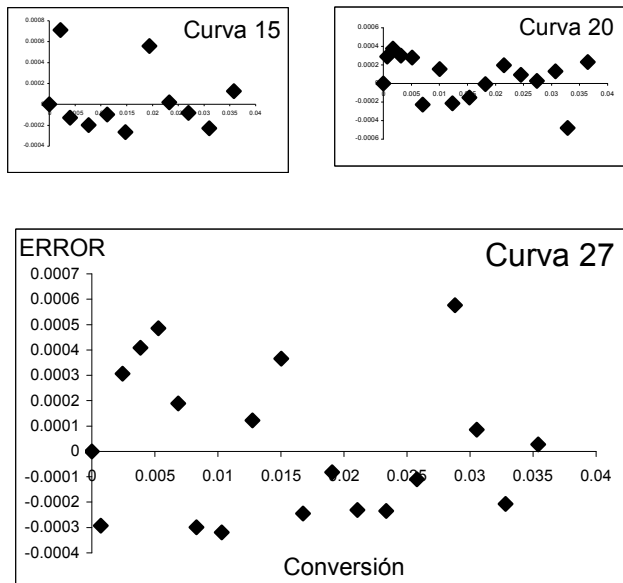
Evolución de la conversión respecto al tiempo.



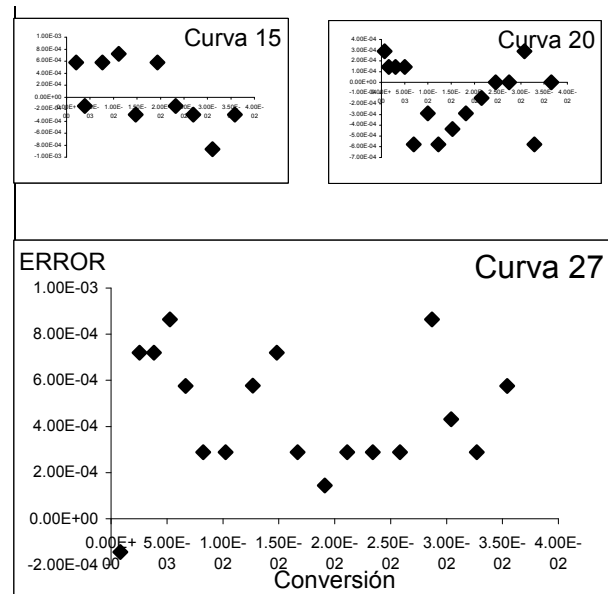
**Fig 13.** Curvas (continuas) obtenidas a partir del suavizado de datos.

El valor de coeficiente de correlación  $R^2 \rightarrow 1$  para cada ajuste proporciona una referencia de la calidad del ajuste de la función de suavizado. Las  $R^2$  obtenidas para la curva 15, 20 y 27 son 0.9998, 0.9999 y 0.9998, respectivamente. Otra medida cualitativa de la calidad del ajuste se obtiene a partir de una gráfica del error ( $x_{\text{exp}} - x_{\text{calc}}$ ) en función de la conversión experimental. Los datos experimentales deben mostrar un comportamiento aleatorio a lo largo de la función de ajuste, datos de error por debajo del cero indican que el valor de conversión calculado con la función de suavizado es mayor al experimental, datos de error mayores a cero indican lo contrario. Si todos los datos de error son positivos o si todos ellos son negativos, la gráfica sugiere que el ajuste nunca coincidió con los datos experimentales y que todas las conversiones calculadas son menores (o mayores según sea el caso) a las conversiones experimentales.

Las figuras 14 y 15 muestran respectivamente las gráficas de error en función de la conversión para el ajuste realizado en este trabajo y aquel reportado en el artículo [Hawckett y col., 1980]. Utilizando exclusivamente esta técnica se puede afirmar que el ajuste realizado para la curva 27 en este trabajo es mejor que aquel reportado en el trabajo original.



**Fig 14.** Gráficas de errores utilizando la función de suavizado.



**Fig 15.** Gráficas de errores reportados en el artículo. [Hawckett y col., 1980].

En la figura 15, en la gráfica correspondiente a la curva 27, se observa que todos los datos a excepción del primero son positivos, es decir, el ajuste reportado anteriormente pasó casi siempre por debajo de los datos experimentales. Una comparación de ambos ajustes se puede observar en la figura 16, donde se observa que el ajuste de Hawckett siempre

subestima (a excepción del primer punto), en cambio la curva obtenida a partir de la función de suavizado de datos en este trabajo se ajusta mejor a los datos experimentales.

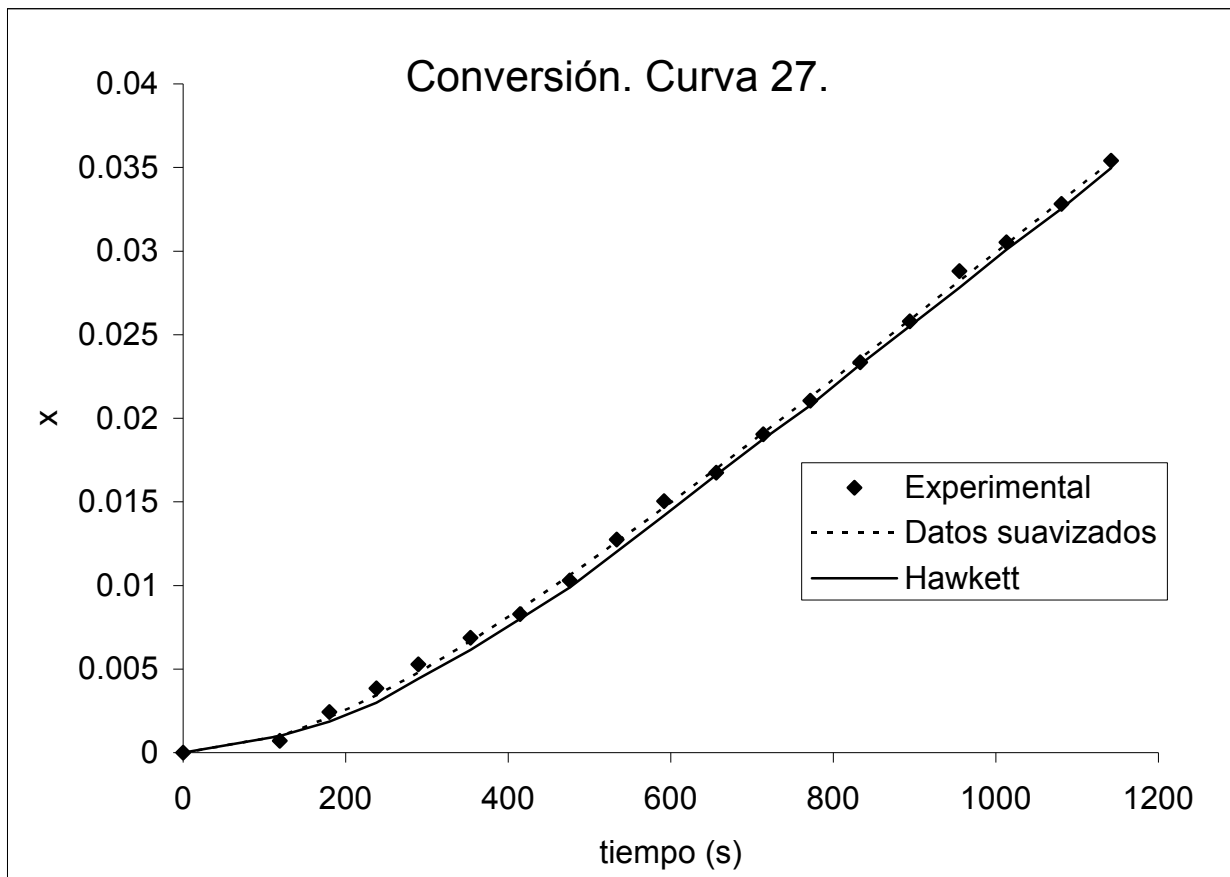


Fig 16. Comparación ajuste suavizado de datos y Hawkett.

## ii) OBTENCIÓN DE $m$ DERIVADAS INDEPENDIENTES

Es posible estimar  $m$  parámetros con unicidad a partir de  $m$  derivadas independientes.

Para determinar el valor de  $m$  se realizó el siguiente desarrollo matemático con base en el



modelo candidato de polimerización, que en este caso fue nuevamente, el *Modelo I*, descrito en capítulos previos.

La rapidez de polimerización en términos de la conversión  $x$ , esta dada por la expresión:

$$\dot{x} = An \quad (1)$$

Si derivamos esta expresión obtenemos la primera derivada independiente que es:

$$\ddot{x} = A \frac{dn}{dt} = A\dot{n} \quad (8)$$

Es posible sustituir la derivada de  $n$  respecto al tiempo por la segunda expresión del *Modelo I*:

$$\ddot{x} = A [\rho - (2\rho + k)n] \quad (9)$$

Esta ecuación se puede derivar nuevamente para obtener la segunda derivada independiente:

$$\ddot{\ddot{x}} = A\dot{n} = A[-(2\rho + k)\dot{n}] \quad (10)$$

Es importante señalar que el resultado de derivar una vez más la ecuación (10) ya no es una ecuación independiente, lo que significa que no es posible obtener más de dos parámetros con unicidad. El resultado de la siguiente derivada sería:

$$\overset{\dots}{\ddot{x}} = A[-(2\rho + k)\dot{n}] \quad \text{ecuación dependiente de la ecuación (10)}$$

El determinante del Jacobiano del sistema es una prueba de la dependencia o independencia funcional de las ecuaciones, siendo éstas dependientes si el determinante es nulo e independientes si el determinante es distinto que cero. Si se calcula el determinante del Jacobiano del sistema considerando la tercera derivada del modelo, es decir, la cuarta derivada respecto a la conversión; el resultado de esta operación es igual a cero, lo que indica que no es posible obtener 3 parámetros con unicidad ( $A$ ,  $\rho$  y  $k$ ) a partir de las tres subsecuentes derivadas del modelo ( $\ddot{x}$ ,  $\ddot{\ddot{x}}$  y  $\overset{\dots}{\ddot{\ddot{x}}}$ ).

Sin embargo, con base en el desarrollo descrito previamente, se puede demostrar que a partir de dos derivadas independientes,  $\ddot{x}$  (ec. 9) y  $\ddot{\ddot{x}}$  (ec. 10), es posible obtener (únicamente) dos parámetros con unicidad  $\rho$  y  $k$ . El valor de  $A$  utilizado para las tres curvas fue entonces:  $A = 0.00019085 \text{ s}^{-1}$ . El procedimiento para la obtención de dicho parámetro se reporta en el *Apéndice 1 "Determinación de A"*.

### iii) ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS.

Las expresiones de los dos parámetros se obtuvieron de la siguiente manera:

Despejando n de (1) tenemos que:

$$n = \frac{\dot{x}}{A} \quad (11)$$

Sustituyendo (11) en (9):

$$\frac{\ddot{x}}{A} = \rho - (2\rho + k) \frac{\dot{x}}{A} \quad (12)$$

Derivando (12):

$$\frac{\ddot{x}}{A} = -(2\rho + k) \frac{\ddot{x}}{A} \Rightarrow -(2\rho + k) = \frac{\ddot{x}}{\dot{x}} \quad (13)$$

Despejando (13):

$$k = -\left(\frac{\ddot{x}}{\dot{x}} + 2\rho\right) \quad (14)$$

Sustituyendo (13) en (12):

$$\frac{\ddot{x}}{A} = \rho + \frac{\ddot{x} \dot{x}}{A \ddot{x}} \Rightarrow \rho = \frac{(\ddot{x})^2 - \dot{x} \ddot{x}}{A \dot{x}} \quad (15)$$

Se observa que para obtener los valores de los coeficientes de entrada y salida a partir de datos de conversión, es necesario calcular hasta la tercera derivada de conversión respecto al tiempo,  $\ddot{x}$ .

La función de suavizado de datos permite el cálculo de dichas derivadas. La obtención de las derivadas analíticas se realizó utilizando software apropiado para dicho propósito, el software elegido fue el programa “Mathematica 5.1. (2004 by Wolfram Research)”. Las derivadas obtenidas se reportan en el *Apéndice 3 “Derivadas de la función de suavizado”*.

#### iv) VERIFICAR UNICIDAD

Es posible verificar la unicidad de la solución calculando el determinante del Jacobiano del sistema. Si es distinto de cero significa que las ecuaciones son independientes, lo que indica que existe una solución única. Si el determinante está cercano a cero significa que existe una gran propagación del error y los estimados (de los parámetros en este caso) tienen mucha incertidumbre. Nuevamente, este ejercicio se realizó en Mathematica.

El sistema esta definido por los estados:

$$z_0 = x$$

$$z_1 = \dot{x} = An$$

$$z_2 = \ddot{x} = A[\rho - (2\rho + k)n]$$

$$z_3 = \ddot{x} = A[-(2\rho + k)(\rho - (2\rho + k)n)]$$

El Jacobiano es entonces:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial z_0}{\partial x} & \frac{\partial z_0}{\partial n} & \frac{\partial z_0}{\partial \rho} & \frac{\partial z_0}{\partial k} \\ \frac{\partial z_1}{\partial x} & \frac{\partial z_1}{\partial n} & \frac{\partial z_1}{\partial \rho} & \frac{\partial z_1}{\partial k} \\ \frac{\partial z_2}{\partial x} & \frac{\partial z_2}{\partial n} & \frac{\partial z_2}{\partial \rho} & \frac{\partial z_2}{\partial k} \\ \frac{\partial z_3}{\partial x} & \frac{\partial z_3}{\partial n} & \frac{\partial z_3}{\partial \rho} & \frac{\partial z_3}{\partial k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 & 0 \\ 0 & -A(k+2\rho) & A(1-2n) & -An \\ 0 & A(k+2\rho)^2 & A(-k+4n-4\rho+8n\rho) & A(2kn+(-1+4n)\rho) \end{bmatrix}$$

El determinante del Jacobiano es:

$$|J| = A^3 (kn + (-1 + 2n)\rho) \neq 0 \quad ?$$

Se obtiene que el sistema deja de ser observable cuando:

$$n = \frac{\rho}{(2\rho + k)}$$

Como  $n = N_1(t) = \frac{\rho - \rho \exp\{-(2\rho + k)t\}}{2\rho + k}$ , un valor de  $n = \frac{\rho}{(2\rho + k)}$  significa que  $t \rightarrow \infty$ , es

decir, el sistema no es observable una vez que ha alcanzado el estado estacionario, o sea, cuando existe una rapidez de polimerización constante.

## v) TRAYECTORIA DE LOS PARÁMETROS A ESTIMAR

Las ecuaciones que describen la evolución de los coeficientes de entrada y salida respecto al tiempo son:

$$\rho = \frac{(\ddot{x})^2 - \dot{x} \ddot{x}}{A \ddot{x}} \quad k = -\left(\frac{\ddot{x}}{\dot{x}} + 2\rho\right)$$

Donde las derivadas de conversión contra tiempo fueron previamente obtenidas a partir de la función de suavizado y  $A$  es un parámetro fijo.

Se programaron las expresiones correspondientes en Scientist y se realizaron todos los cálculos necesarios para la obtención de los coeficientes. Posteriormente se graficaron los resultados y se analizaron con el fin de validar el modelo en caso de obtener coeficientes de entrada y salida razonablemente constantes durante el intervalo de tiempo.

Finalmente se calcularon las incertidumbres de los resultados y se graficó la banda de error de los coeficientes calculados.

## vi) INCERTIDUMBRE

La desviación estándar de los resultados se calculó a partir de la Ley de Propagación de Errores:

$$\Sigma = J^{-1} R (J^{-1})^T$$

donde J es la matriz Jacobiana del sistema y R es la matriz de covarianzas de entrada del sistema, en la cual las varianzas asociadas a las derivadas de conversión figuran en la diagonal principal y las covarianzas fuera de ella, la matriz R es una matriz simétrica ya que  $\sigma_{i,j} = \sigma_{j,i}$ .

$$R = \begin{bmatrix} \sigma_{z_0}^2 & \sigma_{z_0,z_1} & \sigma_{z_0,z_2} & \sigma_{z_0,z_3} \\ \sigma_{z_1,z_0} & \sigma_{z_1}^2 & \sigma_{z_1,z_2} & \sigma_{z_1,z_3} \\ \sigma_{z_2,z_0} & \sigma_{z_2,z_1} & \sigma_{z_2}^2 & \sigma_{z_2,z_3} \\ \sigma_{z_3,z_1} & \sigma_{z_3,z_2} & \sigma_{z_3,z_3} & \sigma_{z_3}^2 \end{bmatrix}$$

Además, si se supone que los errores no están correlacionados, entonces:

$$\sigma_{i,j} = 0 \quad \text{para} \quad \begin{cases} i = z_1, z_2, z_3, z_4 \\ j = z_1, z_2, z_3, z_4 \\ i \neq j \end{cases}$$

Entonces, la matriz R es:

$$R = \begin{bmatrix} \sigma_{z_0}^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{z_1}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{z_2}^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma_{z_3}^2 \end{bmatrix}$$

En este caso,  $\sigma_{z_0}^2$  es conocida y se obtuvo a partir del ajuste de la función de suavizado respecto a los datos experimentales de conversión. Las varianzas respectivas se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6.** Desviaciones estándar de cada suavizado.

<b>Curva</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>27</b>
$\sigma_{z_0}$	0.000306	0.000236	0.000284
$\sigma_{z_0}^2$	9.34E-08	5.56E-08	8.05E-08

Es válido afirmar que la desviación estándar de  $x$  es mayor a la desviación estándar de  $\dot{x}$  ya que mientras los primeros datos se obtuvieron experimentalmente, los segundos fueron obtenidos a partir de la derivada de la de la función continua de suavizado, que como su nombre lo indica, arroja datos suaves y menos ásperos; de manera que  $\sigma_{z_0}^2 > \sigma_{z_1}^2$ .

Se puede suponer que [Kwakernaak, H., 1972, Papoulis A., 1965] :

$$\sigma_{z_1}^2 = \frac{\sigma_{z_0}^2}{1000}$$

De manera análoga se puede suponer que:



$$\sigma_{z_2}^2 = \frac{\sigma_{z_1}^2}{1000} \quad ; \quad \sigma_{z_3}^2 = \frac{\sigma_{z_2}^2}{1000}$$

La matriz simétrica  $\Sigma$  es la matriz de covarianzas de salida resultante:

$$\Sigma = \begin{bmatrix} \omega_x^2 & \omega_{xn} & \omega_{xp} & \omega_{xk} \\ \omega_{nx} & \omega_n^2 & \omega_{np} & \omega_{nk} \\ \omega_{px} & \omega_{pn} & \omega_p^2 & \omega_{pk} \\ \omega_{kx} & \omega_{kn} & \omega_{kp} & \omega_k^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \omega_x^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_n^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_p^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_k^2 \end{bmatrix}$$

Las varianzas de los coeficientes de entrada y salida son  $\omega_p^2$  y  $\omega_k^2$  respectivamente. De forma que las desviaciones estándar respectivas son:

$$\sqrt{\omega_p^2} \quad ; \quad \sqrt{\omega_k^2}$$

El comportamiento de los coeficientes de entrada y salida, así como las incertidumbres asociadas y la comparación entre los diferentes métodos se reportan en el siguiente capítulo de esta tesis.

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los coeficientes de entrada obtenidos usando el *Método Integrodiferencial*. Además se presentan las incertidumbres asociadas a cada uno de ellos y se comparan los resultados obtenidos con el *Método de la Pendiente y Ordenada al Origen* y con el *Método de Regresión* tradicional.

Todos los resultados fueron obtenidos a partir del *Modelo I* de polimerización en emulsión descrito en los capítulos previos.

El *Método Integrodiferencial* permitió obtener dos parámetros con unicidad a partir de dos derivadas independientes. El cálculo del número de derivadas independientes se presentó en el capítulo "*Método Integrodiferencial*" en el segundo apartado.

Entonces, como los parámetros a determinar mediante el *Método Integrodiferencial* son dos y las incógnitas en el *Modelo I* son tres: coeficiente de entrada ( $\rho$ ), coeficiente de salida ( $k$ ) y factor de conversión ( $A$ ), fue necesario la determinación del factor de conversión (*Apéndice 1*). Este factor contiene información acerca de las condiciones experimentales bajo las cuales se llevó la polimerización tales como: concentración de monómero dentro de las partículas de látex, número de partículas de látex y número de moles iniciales de monómero; así como información del monómero utilizado como su constante de propagación. La dependencia de los resultados obtenidos respecto al factor de conversión es, por lo tanto, significativa y todos los métodos presentados en los capítulos previos son fuertemente sensibles a este valor.

Es posible, después de realizar el álgebra correspondiente, obtener las expresiones que describen el comportamiento de los coeficientes de entrada y salida a partir de derivadas de conversión respecto al tiempo, dichas expresiones fueron las siguientes:

$$\rho = \frac{(\frac{dx}{dt})^2 - k_1 x}{A \frac{dx}{dt}}$$

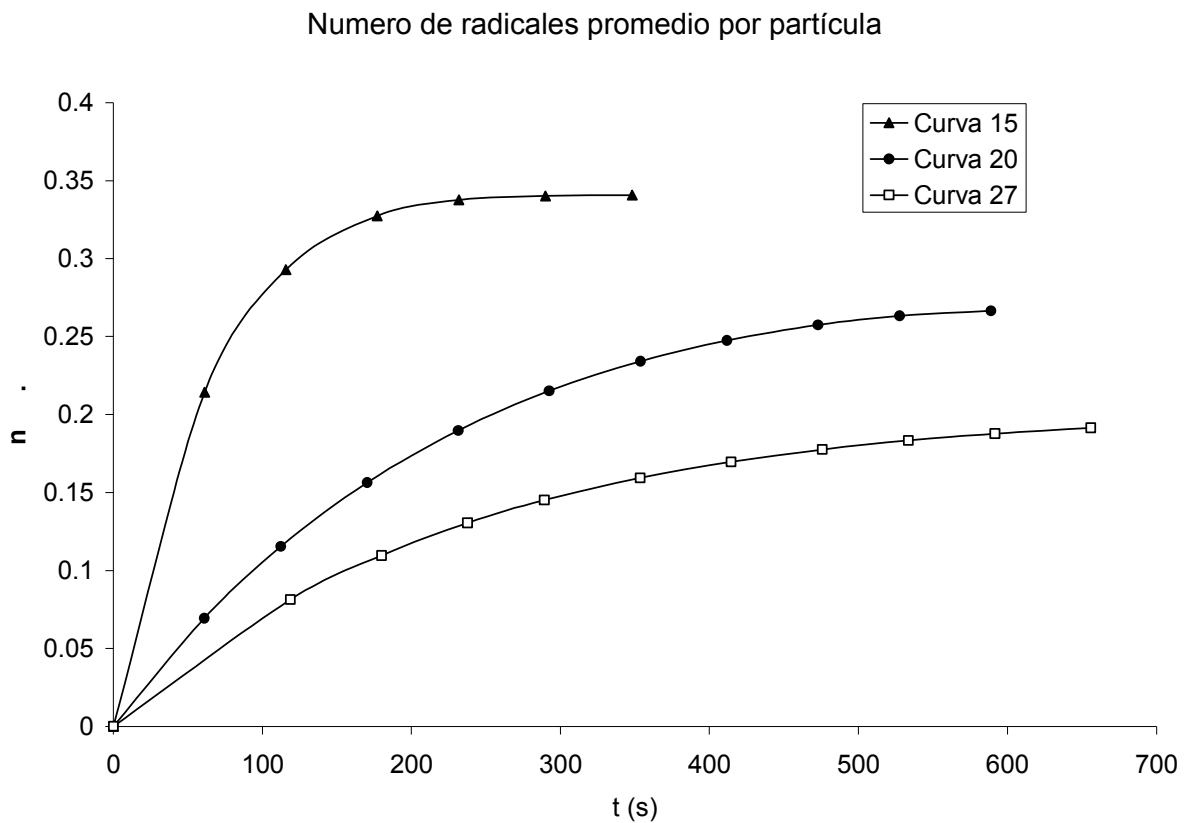
$$k = -\left(\frac{\frac{dx}{dt}}{x} + 2\rho\right)$$

A primera vista se puede notar que los resultados quedan indeterminados cuando  $\frac{dx}{dt} = 0$ , es decir, cuando la variación de la conversión respecto al tiempo es constante,  $\frac{dx}{dt} = \text{cte}$ , esta situación se presenta cuando el sistema alcanza el estado estacionario. Un análisis más riguroso se puede realizar calculando el determinante del Jacobiano del sistema, y obteniendo bajo que condiciones éste se hace cero.

Dicho análisis se presentó en la cuarta sección del capítulo “*Método Integrodiferencial*” y se llegaron a conclusiones idénticas respecto a la zona observable de los resultados. Por este motivo, las gráficas presentadas a continuación sólo muestran los resultados en la zona observable que para el caso de la curva (15), fue de 0 a 200 segundos, para la curva (20) de 0 a 400 segundos y para la curva (27) de 0 a 600 segundos aproximadamente.

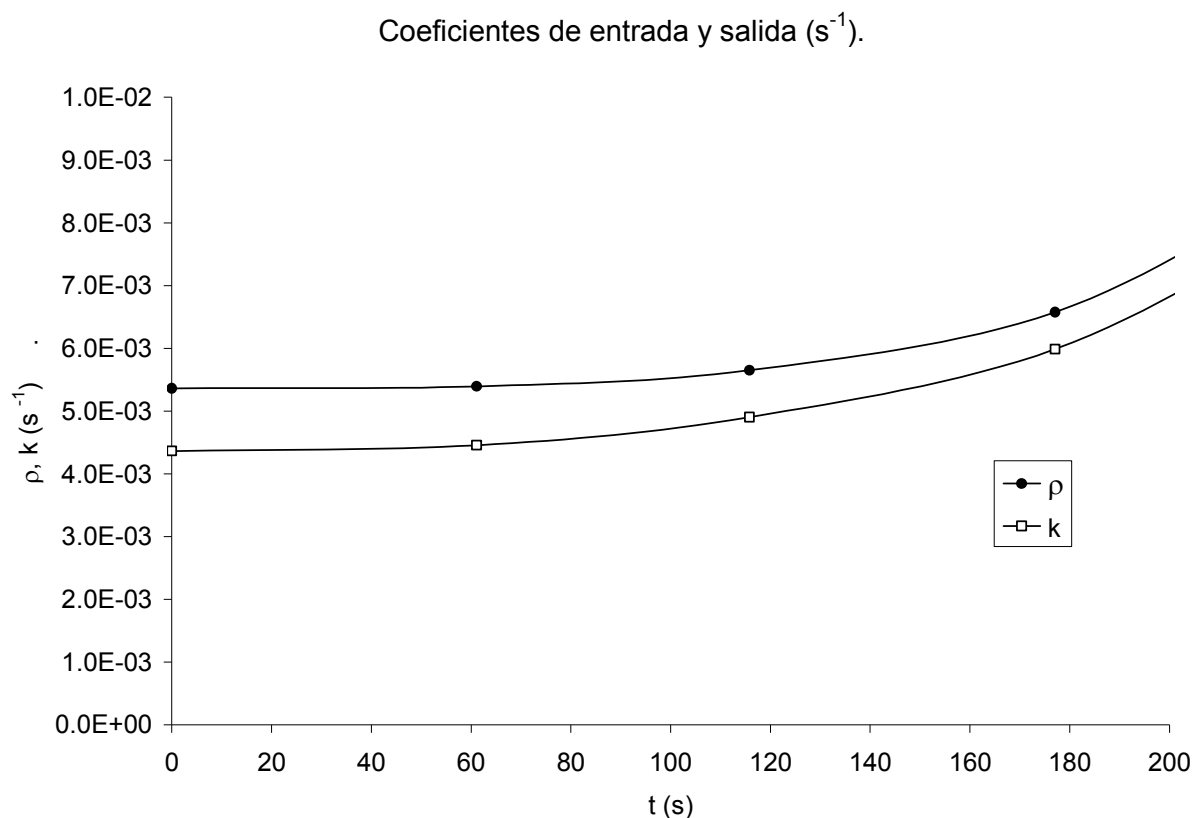
Esta zona observable se puede determinar fácilmente observando la figura 17, donde se muestra la evolución del número de radicales promedio por partícula respecto al tiempo

para los tres experimentos. Las curvas alcanzan la zona de rapidez de polimerización constante durante los primeros minutos del experimento, por lo que los datos experimentales útiles para el cálculo de los coeficientes son aquellos en esta zona. Sin embargo, vale la pena recordar, que como los datos de conversión utilizados se refieren a experimentos de polimerización asemillados, todos estos representan el Intervalo II, por lo que no debe confundirse la primera zona de inducción del experimento con el fenómeno de nucleación *in situ*.



**Fig 17.** Número promedio de radicales por partícula.

Los coeficientes de entrada y salida obtenidos para las curvas (15), (20) y (27) se muestran en las figuras 18, 19 y 20 respectivamente.

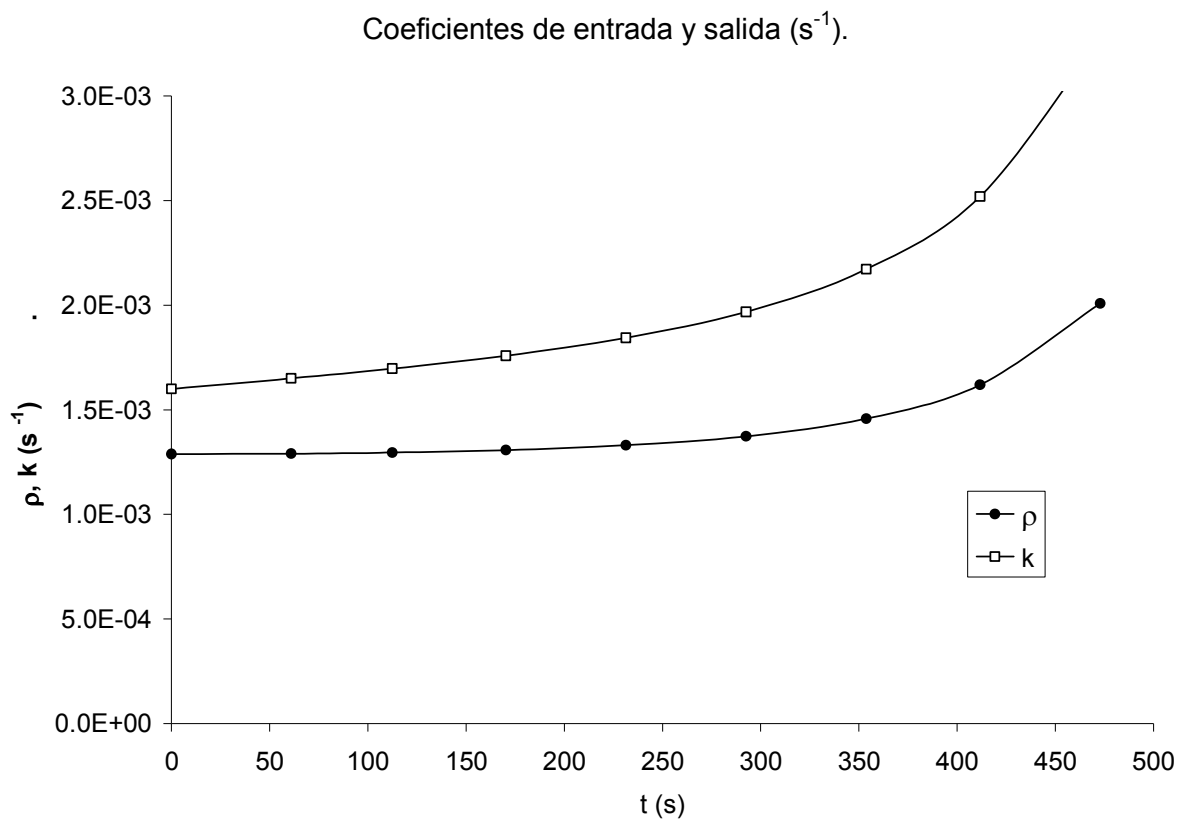


**Fig 18.** Coeficientes de entrada y salida. Curva 15.

Se observa en la figura 18 que los coeficientes de entrada y salida tienen un comportamiento aproximadamente constante sólo en los primeros segundos del experimento, siendo el primero un poco más constante que el segundo. Los valores iniciales de los coeficientes son:  $5.4 \times 10^{-3} s^{-1}$  para el caso de la entrada de radicales a las partículas y  $4.4 \times 10^{-3} s^{-1}$  para el caso de salida de radicales.

Sin embargo, se puede notar que ambos coeficientes aumentan con el tiempo, aún en la zona observable del experimento. Este comportamiento sugiere que el *Modelo 1* no describe correctamente los datos de conversión obtenidos en este experimento.

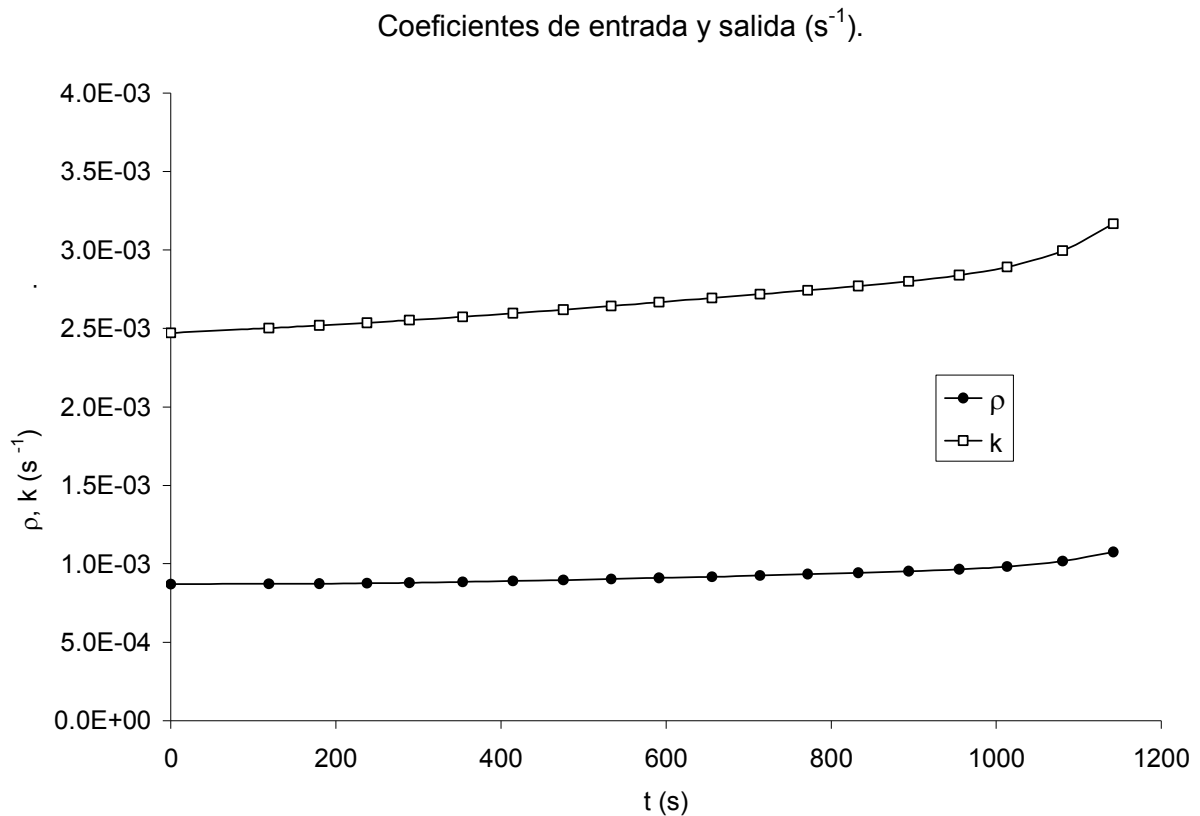
Las figuras 19 y 20 muestran el mismo comportamiento de los coeficientes de los experimentos (20) y (27) a lo largo del tiempo.



**Fig 19.** Coeficientes de entrada y salida. Curva 20.

.Los valores iniciales de los coeficientes de entrada y salida para la curva 20 son:  $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y  $1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  respectivamente. Nuevamente, se observan las desviaciones de éstos durante el tiempo, siendo dicho comportamiento más claro en el caso del coeficiente de salida.

En la figura 20 se observa el comportamiento de los coeficientes de entrada y salida para la curva 27. Se puede notar un comportamiento menos brusco que en los casos anteriores pero con una tendencia similar. Los valores iniciales de los coeficientes de entrada y salida son  $0.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y  $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  respectivamente.



**Fig 20.** Coeficientes de entrada y salida. Curva 27.

En la tabla 8 se muestran las incertidumbres de los resultados obtenidos durante los primeros segundos de los experimentos, siendo las incertidumbres del coeficiente de salida mayores que las de la entrada en casi todos los casos. Dichas incertidumbres fueron calculadas a partir del cálculo de la matriz de covarianzas de salida del sistema. Este ejercicio fue descrito en el capítulo anterior “*Método Integrodiferencial*”.

**Tabla 8. Método Integrodiferencial.**

	Coeficiente	Desviación estándar
<b>Curva 15</b>		
$\rho / (10^{-3})$	5.4	0.8
$k / (10^{-3})$	4.4	1.5
<b>Curva 20</b>		
$\rho / (10^{-3})$	1.3	0.2
$k / (10^{-3})$	1.6	0.3
<b>Curva 27</b>		
$\rho / (10^{-3})$	0.9	0.2
$k / (10^{-3})$	2.5	0.4

Es claro que las incertidumbres son grandes, pues éstas toman valores de entre 13%-35% respecto al valor del coeficiente reportado. Estas incertidumbres son función de la propagación del error en las subsecuentes derivadas de conversión ( $\sigma_{z_1}$ ,  $\sigma_{z_2}$ ,  $\sigma_{z_3}$ ) pero su valor exacto es incierto, por lo que es posible escoger entre diversas aproximaciones que supuestamente describen la manera en la que se propaga el error. Una aproximación

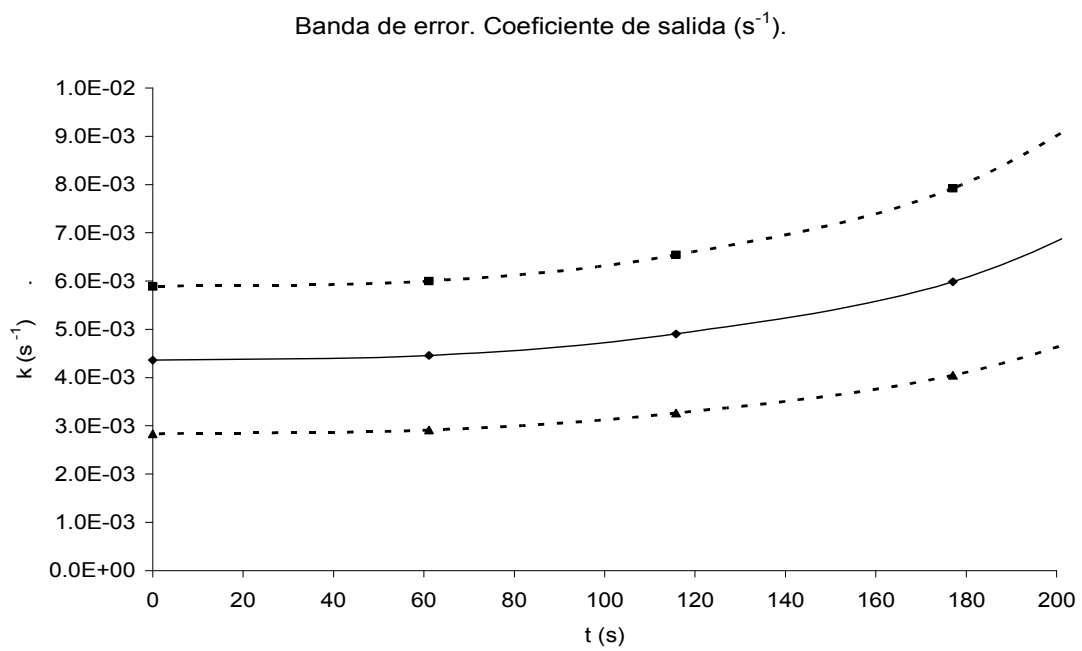
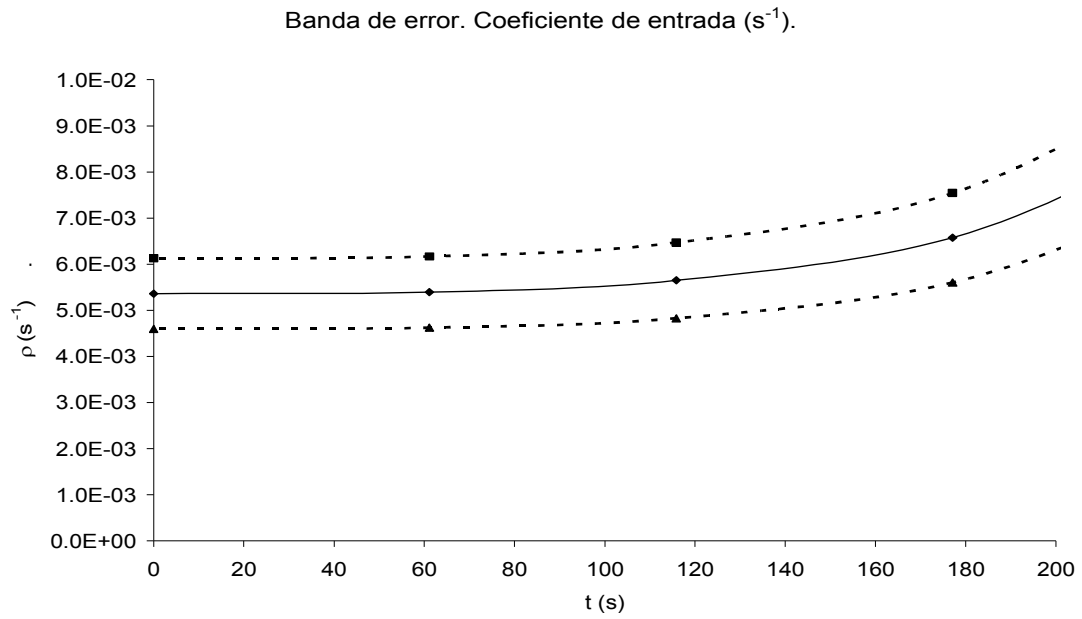


para el caso de ruido máximo es cuando se considera  $\sigma_{z_0} = \sigma_{z_1} = \sigma_{z_2} = \sigma_{z_3}$ , en cuyo caso las incertidumbres se maximizan, mientras que otra aproximación típica es aquella en la cual  $\sigma_{z_q} = (\sigma_{z_0})^q$ , en cuyo caso la incertidumbre es mínima. La relación utilizada en este trabajo fue:

$$\sigma_{z_q}^2 = \frac{\sigma_{z_0}^2}{(1000)^q}; \quad \text{donde } q \text{ pertenece al conjunto de números enteros positivos}$$

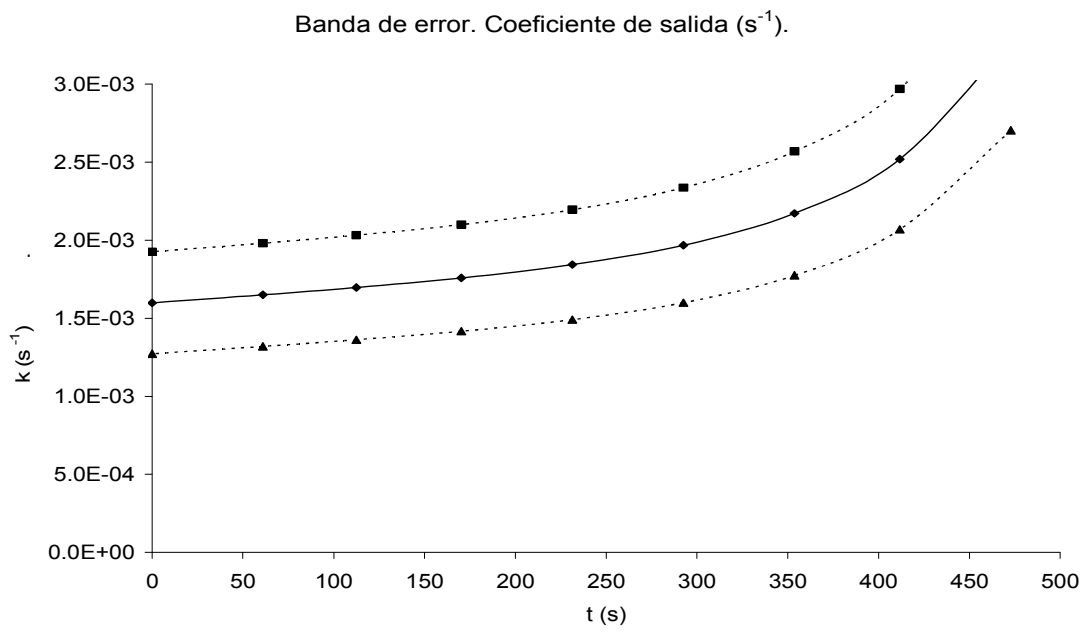
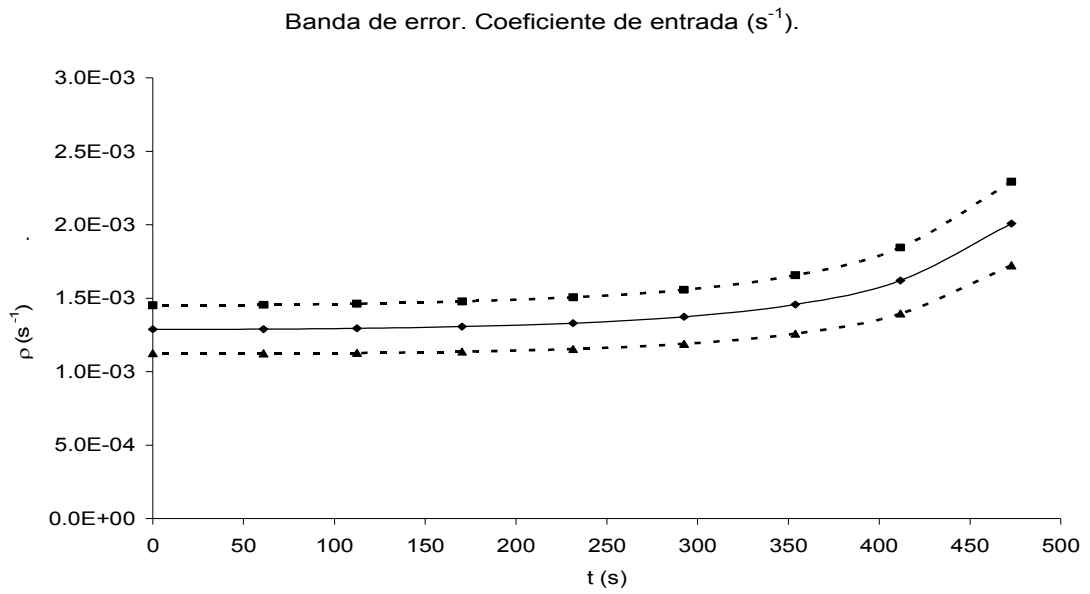
y entrega resultados con incertidumbre intermedias entre los dos límites descritos, pero la validez de la misma queda aún por confirmar.

A continuación se muestra la evolución de la banda de error asociada a los valores de los coeficientes de entrada y salida durante el tiempo. Las figuras 21, 22 y 23 representan respectivamente las curvas (15), (20) y (27).



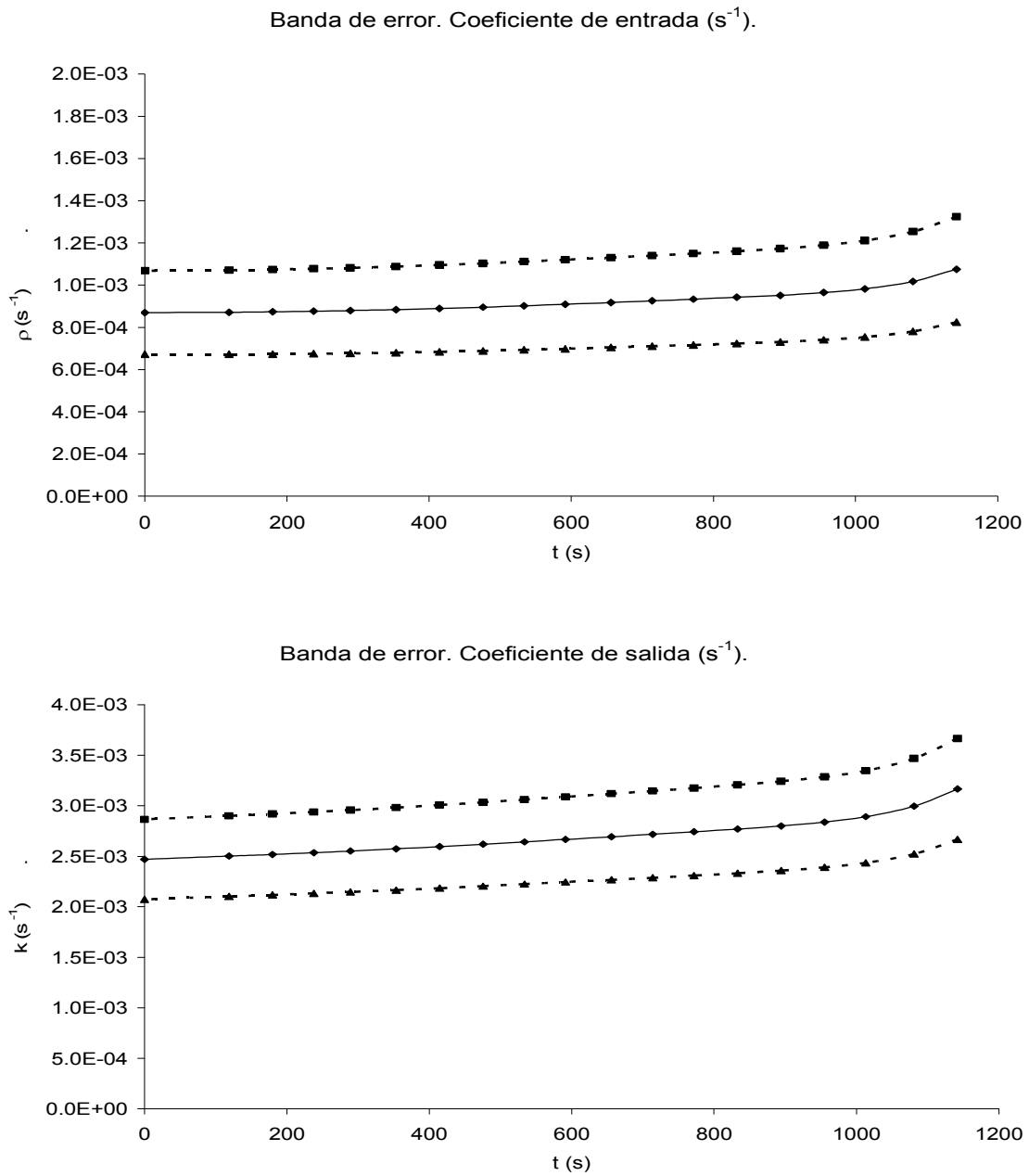
**Fig 21.** Banda de error. Curva 15.

En la figura 21 se observa que la banda de error del coeficiente de salida es mayor que la del coeficiente de entrada siendo la primera prácticamente el doble que la segunda.



**Fig 22.** Banda de error. Curva 20.

En el caso de la figura 22 se observa que la banda de error del coeficiente de salida también es mayor que la del coeficiente de entrada, siendo la primera específicamente 1.5 veces mayor que la segunda.



**Fig 23.** Banda de error. Curva 27.

En el caso de la curva 27 la banda de error del coeficiente de salida es dos veces mayor que la del coeficiente de entrada, como se puede observar en la figura 23.

Los resultados previos indican que el coeficiente de salida es más sensible a la propagación del error que el coeficiente de entrada. La varianza asociada a los coeficientes depende de dos características principales: la calidad de los datos experimentales y las propiedades intrínsecas del modelo, es decir, la forma del modelo y por ende de sus derivadas.

Los coeficientes de entrada y salida calculados debieran ser entonces, constantes durante la zona observable para poder validar el modelo, pues precisamente, este modelo fue planteado con base en aquel supuesto. Sin embargo, los resultados obtenidos sugieren lo contrario ya que en todos los casos los coeficientes variaron respecto al tiempo, siendo este fenómeno especialmente notable en el caso de los coeficientes de salida, donde ni aún considerando la incertidumbre en los casos con mayor banda de error (coeficiente de salida, curva 15) se observa un comportamiento constante durante la zona observable del experimento. Con base en este comportamiento se rechaza la suposición de que el *Modelo 1* de polimerización en emulsión describe adecuadamente los experimentos estudiados.

El aumento de los coeficientes de salida respecto al tiempo hace sospechar que los experimentos se ajustan mejor a un modelo del tipo:

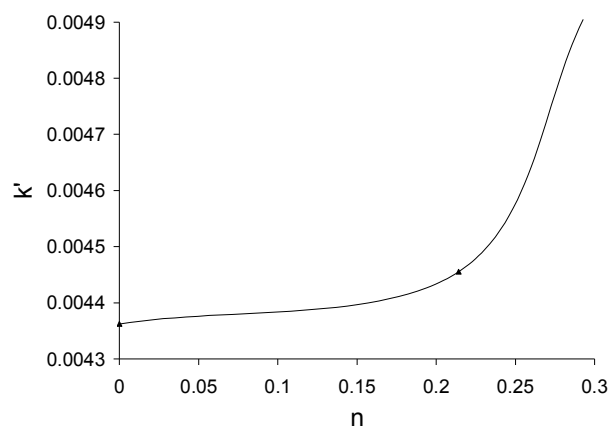
$$\frac{dx}{dt} = An$$

$$\frac{dn}{dt} = \rho - (2\rho + \mathbf{k}')n$$

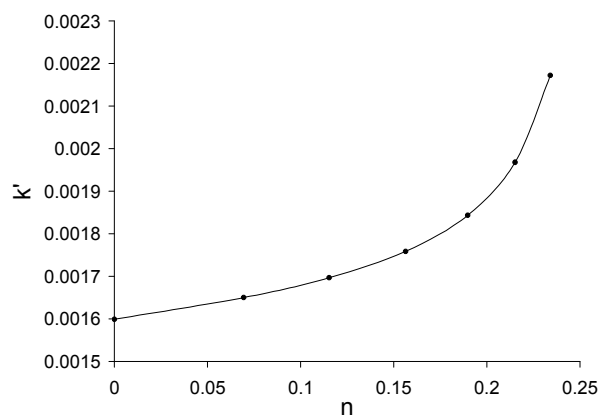
en donde el coeficiente de salida tiene una dependencia respecto al número promedio de radicales por partícula de la siguiente forma:

$$\mathbf{k}' = kn^{\nu} + \mu$$

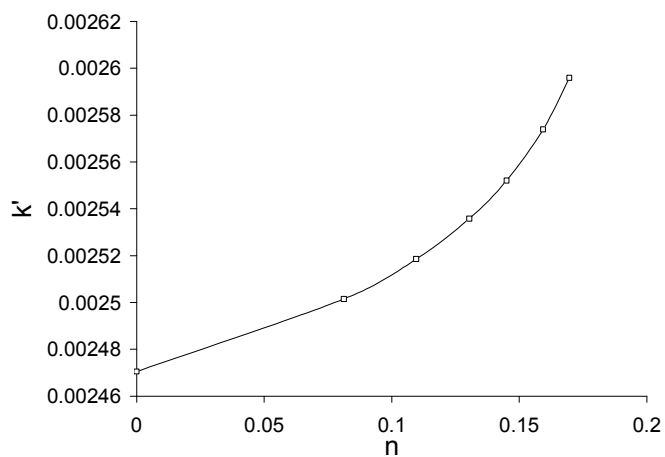
Donde  $\nu$  y  $\mu$  pueden tomar el valor de cualquier número real mayor que cero tal que la ecuación describa una curva exponencial con origen diferente de cero e igual a  $\mu$ . Los valores de  $\nu$  y  $\mu$  quedan aún por determinar, pero la dependencia exponencial se observa en la figura 24:



Curva 15.



Curva 20.



Curva 27.

Fig 24. Evolución del coeficiente de salida respecto a n.

La figura 24 sugiere que un modelo con dependencia exponencial del coeficiente de salida respecto al número de radicales promedio por partícula describiría mejor los datos de estos experimentos. Sin embargo, vale la pena recordar que al realizar la búsqueda bibliográfica, sólo se encontraron tres curvas experimentales útiles para este trabajo, por lo que los resultados dependen fuertemente de las condiciones específicas de dichos experimentos, y de las variaciones en las mismas que pudieran haberse presentado durante la experimentación, variaciones que para nosotros son desconocidas.

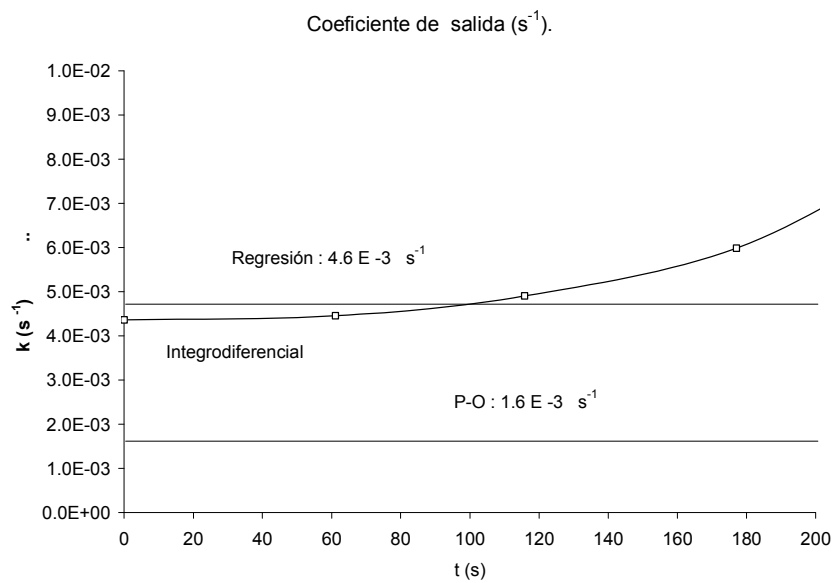
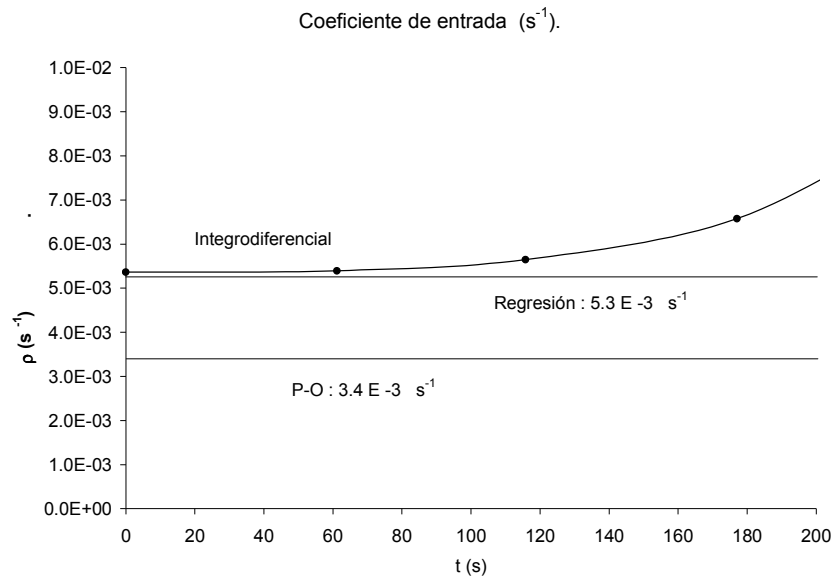
Ningún tipo de discriminación entre modelos fue posible con los métodos de *Regresión* tradicional o *Pendiente y Ordenada al Origen*.

En el *Método de Regresión* tradicional, los coeficientes fueron calculados para el *Modelo I* y el *Modelo II* y los resultados fueron diferentes. En este caso, el único valor estadístico que es posible obtener y comparar es el coeficiente de correlación  $R^2$ . Sin embargo, la diferencia de este valor entre ambos modelos fue siempre menor al 0.005%, por lo tanto es estadísticamente equivalente y no permite discriminar entre estos.

En el caso del *Método de Pendiente y Ordenada al Origen*, no existe ningún parámetro que permita diferenciar entre los modelos. La linealización de los datos de conversión es idéntica para ambos casos y por lo tanto, no proporciona ninguna información acerca de cuál es el modelo correcto. El cálculo de los coeficientes de entrada y salida para ambos modelos es posible, sin embargo los resultados son diferentes y no es posible validarlos de ninguna manera.



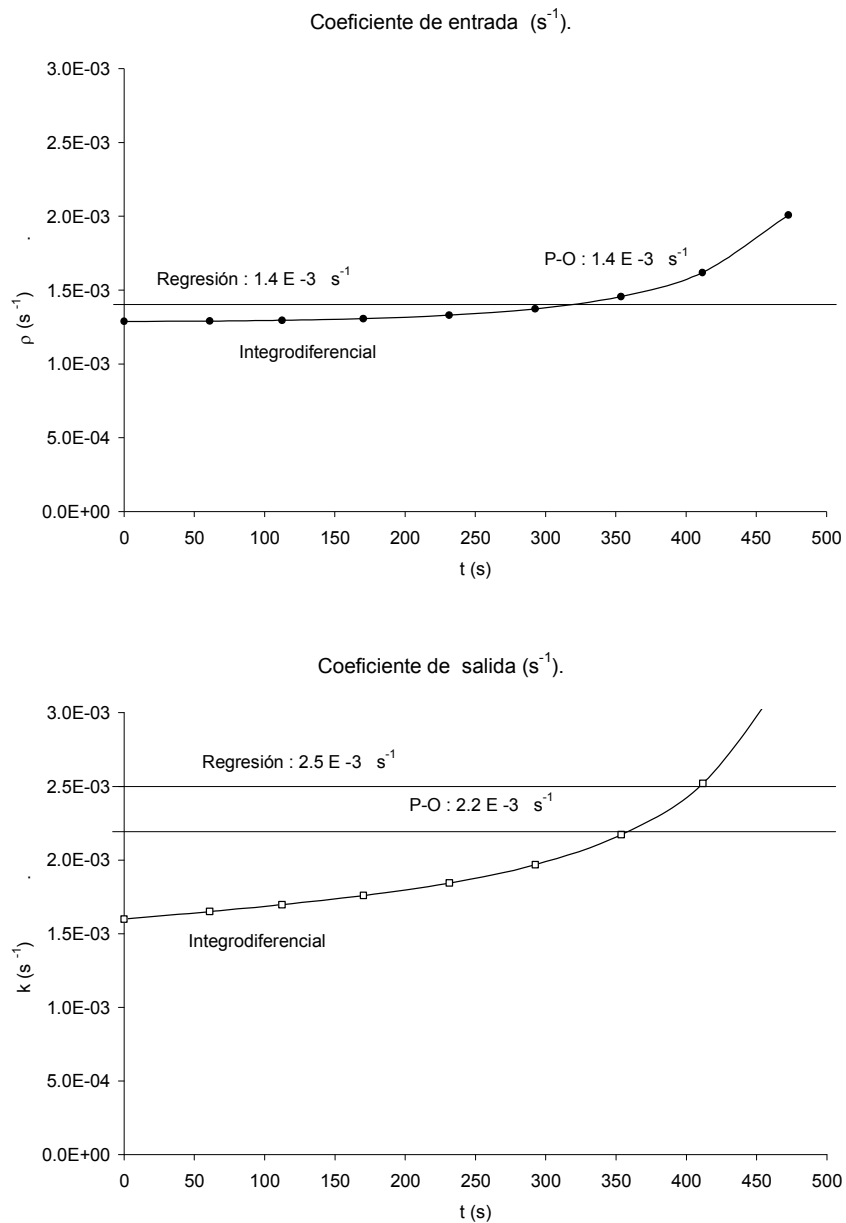
La tabla 7 muestra de manera condensada los coeficientes de entrada y salida obtenidos para el *Modelo I* a partir de los tres métodos. Gráficamente la comparación se muestra en en las figuras 25-27.



**Fig 25.** Comparación entre métodos. Curva 15.

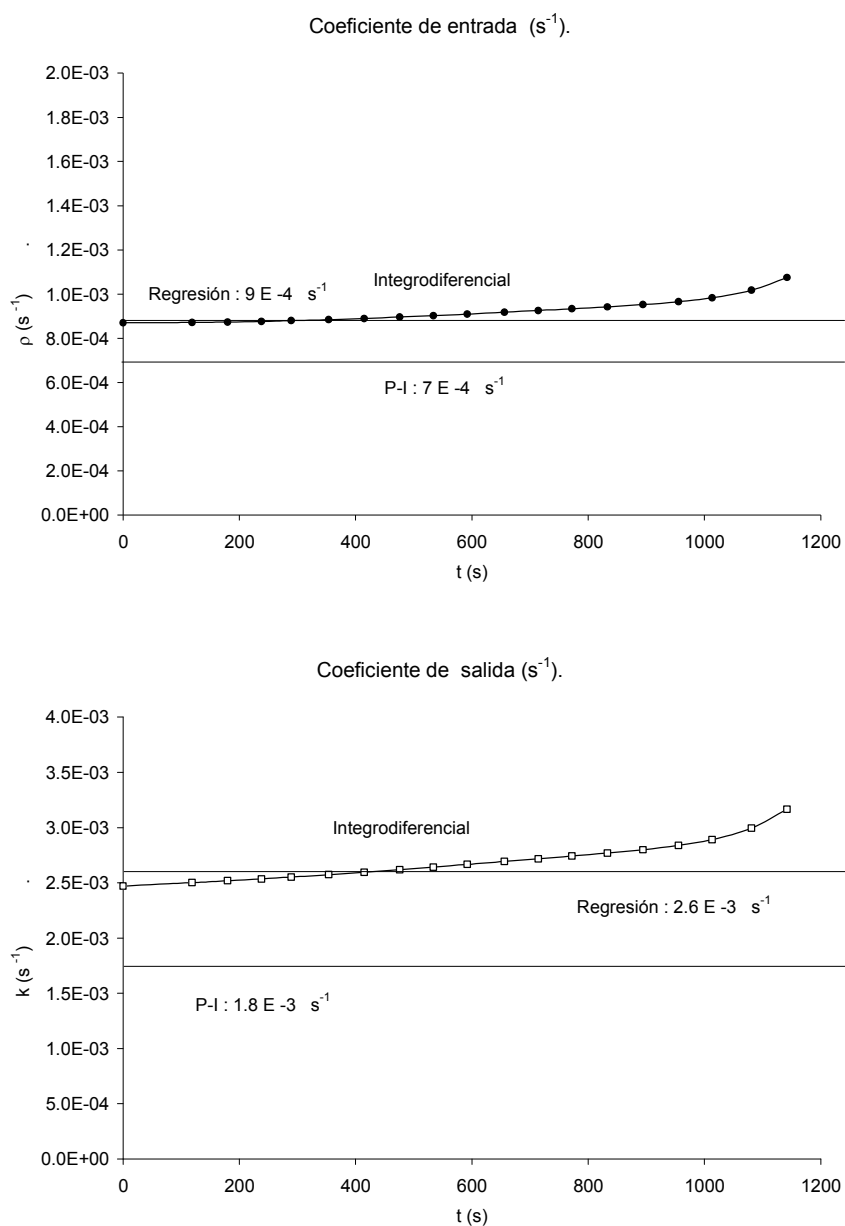
La figura 25 muestra que los coeficientes de entrada y salida calculados con el *Método Integrodiferencial* son muy parecidos a aquellos calculados con el *Método de Regresión*. Sin embargo, también se observan diferencias enormes en el caso del coeficiente de

salida calculado con el *Método Integrodiferencial* y con *Pendiente y Ordenada al Origen*, en cuyo caso, los resultados varían en casi el 200%.



**Fig 26.** Comparación entre métodos. Curva 20.

En la figura 26 se muestran comparativamente los coeficientes obtenidos para la curva 20. En el caso del coeficiente de entrada, la semejanza entre los coeficientes obtenidos a partir de los diferentes métodos es notable, donde la diferencia máxima entre los resultados obtenidos es menor al 8%.



**Fig 27.** Comparación entre métodos. Curva 27.

En la figura 27 se observa que la concordancia entre los coeficientes de entrada y salida calculados con el *Método Integrodiferencial* y *Regresión* para la curva 27 es alta. De hecho, este comportamiento es común para todas las curvas y en general los resultados obtenidos con el *Método Integrodiferencial* concuerdan mejor con aquellos obtenidos con el *Método de Regresión* (~12% variación entre resultados) que con los resultados obtenidos con el *Método de la Pendiente y Ordenada al Origen* (~58% variación entre resultados).

La tabla 7 muestra los coeficientes obtenidos para las 3 curvas a partir de los tres métodos desarrollados:

**Tabla 7.** Coeficientes de entrada y salida. Comparación entre métodos.

	<b>Regresión</b>	<b>Pendiente-Ordenada</b>	<b>Integrodiferencial*</b>
<b>Curva 15</b>			
$\rho / (10^{-3})$	5.3	3.4	5.4
$k / (10^{-3})$	4.6	1.6	4.4
<b>Curva 20</b>			
$\rho / (10^{-3})$	1.4	1.4	1.3
$k / (10^{-3})$	2.5	2.2	1.6
<b>Curva 27</b>			
$\rho / (10^{-3})$	0.9	0.7	0.9
$k / (10^{-3})$	2.6	1.8	2.5

\* Valores iniciales de los coeficientes

En el siguiente capítulo se plantean las conclusiones principales que se obtienen de los resultados descritos previamente.

## VII. CONCLUSIONES

Dos modelos diferentes fueron probados con los *Métodos de Regresión* tradicional y de *Pendiente y Ordenada al Origen*. Estos modelos difieren en su propuesta de cinética de salida de radicales de las partículas de látex, siendo ésta de primer orden respecto al número promedio de radicales por partícula en el caso del *Modelo I* y de segundo orden para el *Modelo II*. No fue posible discriminar entre ambos modelos con el *Método de Regresión* debido a que los dos modelos fueron estadísticamente equivalentes. En el caso del *Método de la Pendiente y Ordenada al Origen* no existe ningún parámetro que nos permita hacer una comparación entre ambos por lo que nuevamente fue imposible escoger el modelo más adecuado.

Una extensa búsqueda bibliográfica arrojó únicamente tres curvas de conversión contra tiempo útiles para el cálculo de los coeficientes de entrada y salida usando el *Método Integrodiferencial*. El criterio de selección se basó en la cantidad de datos experimentales reportados durante los primeros minutos de la polimerización. El artículo escogido se refiere a un sistema de polimerización en emulsión en lotes de estireno durante el Intervalo II [Hawket y col., 1980].

Se desarrollaron los pasos principales del *Método Integrodiferencial* aplicado al *Modelo I* de polimerización en emulsión con el propósito de corregir las deficiencias exhibidas con los *Métodos de Regresión* tradicional y de *Pendiente y Ordenada al Origen*. Se ajustó una función de suavizado y se obtuvieron las expresiones matemáticas de los coeficientes de entrada y salida. Además se determinó la zona observable de los resultados y se concluyó

que la región inicial de las curvas de conversión contra tiempo era rica en información para los cálculos de los coeficientes. Se planteó la matriz de covarianzas y se calculó la incertidumbre de los resultados obtenidos a partir de una relación empírica de la propagación del error en las subsecuentes derivadas de conversión contra tiempo.

Se obtuvieron los coeficientes de entrada y salida a partir del *Método Integrodiferencial* para el *Modelo I* de polimerización en emulsión. Dicho modelo supone que los coeficientes son independientes del tiempo y del número de radicales por partícula, por lo que la variación de los coeficientes respecto al primero durante la zona observable de los experimentos, nos orilla a rechazar el modelo. En particular, se observó que los coeficientes siempre aumentaban respecto al tiempo, fenómeno especialmente notable en el caso del coeficiente de salida. Así mismo, se observó aumento en los coeficientes de salida al graficarlos en contra del número de radicales promedio por partícula, lo que nos hizo sospechar acerca de la posibilidad de una dependencia mayor del coeficiente de salida respecto a  $n$  (recordar la naturaleza creciente de  $n$  respecto al tiempo).

Se propuso una dependencia de tipo exponencial del coeficiente de salida respecto al número promedio de radicales por partícula, sin embargo se recalcó la sensibilidad de los resultados a datos experimentales confiables, lo que significa que no es posible concluir tajantemente en este sentido si se carece de información conocida de las condiciones específicas con las que se llevó a cabo la polimerización. En el caso de este trabajo, la ausencia de experimentación propia limitó la confiabilidad de los resultados.



## VIII. TRABAJO FUTURO

Es indispensable contar con un conjunto confiable de datos experimentales, así como un modelo que los describa adecuadamente. Estas dos características trabajan mancomunadamente y son de gran importancia en cualquier determinación que se realice con el *Método Integrodiferencial*.

Aunque los experimentos de polimerización pueden ser difíciles de controlar y son sumamente sensibles a pequeños cambios en la temperatura, la polimerización en emulsión permite tener un mejor control en estas variaciones, sin embargo, esta clase de polimerización no está exenta de estos efectos. Por este motivo es necesario tener un estricto cuidado durante la experimentación y conocimiento pleno de cualquier desviación presentada. Lamentablemente, éste no fue el caso en las curvas de conversión utilizadas en este trabajo y este tipo de información no fue documentada, de manera que experimentación propia y meticulosa es altamente recomendable.

Además, se demostró la importancia de contar con datos experimentales de la zona de inducción previa al estado estacionario. Estos datos se refieren a un intervalo muy corto de conversión y abarcan únicamente los primeros minutos de la polimerización, siendo éstos raramente reportados en estudios previos. Se reitera entonces la necesidad de llevar a cabo trabajo en el laboratorio con el propósito de recabar la mayor cantidad posible de datos de conversión durante ese intervalo de tiempo.

Por otro lado, el modelo de polimerización utilizado también es fundamental y ni aún los datos experimentales más confiables remedian los defectos de un modelo desafortunado. Debido a esto y a que no se obtuvo el comportamiento esperado con el modelo utilizado en este trabajo (*Modelo I*), es recomendable plantear modificaciones a éste con base en principios fundamentales. El modelo propuesto debe ser manejable y descriptivo, de forma que permita ser relacionado tanto con el experimento como con la teoría y/o cinética del proceso. En este trabajo, se propuso una dependencia exponencial del coeficiente de salida respecto al número promedio de radicales por partícula, cuya validez queda aún por demostrar.

Finalmente, quedan también por justificar las relaciones que describen la propagación del error en las subsecuentes derivadas de la conversión respecto al tiempo. Dichas relaciones tienen una influencia muy importante en las incertidumbres de los resultados obtenidos.

## IX. REFERENCIAS

- ANDERSON, C., Daniels, E. *Rapra Review Report* (2003) Vol. **14**, No. 4, Reporte 160.
- ARSHADY, R., *Colloid & Polymer Science*. (1992) Vol. **270**, No. 8, pp. 717-732.
- CASEY, B. S., Morrison, B. R., Maxwell, I. A., Gilbert, R. G. y Napper, D. H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* (1994) **32**, 605.
- CHEONG I-W., y Kim, J-H. *Colloids And Surfaces, A: Physiochemical And Engineering Aspects* (1999) **153**, 137-142.
- FANG, S., Wang K., y Pan Z. *Polymer* (2003) **44**, 1385-1390.
- GARDON, J. *J. Polym. Sci. Part A-1*, (1968) **6**, 623.
- GILBERT, R. G., Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach, Academic Press, Londres, 1995.
- HANSEN, F.K., y Ugelstad, J. *J Polym Sci, Polym Chem*. (1978) Ed **16**, p. 1953.
- HARADA, M., Nombra, M., Kojima, H., Eguchi, W., y Nagata, S. *J Appl Polym Sci* (1972) **16**:811.
- HAWKETT, B., Napper, D., y Gilbert, R. *J. S. C. Faraday I*, (1980) **76**, 1323-1343.
- KWAKERNAAK, H. y Sivan R. Linear Optimal Control Systems, Wiley, Nueva York, 1972.
- KUHN, I., y Tañer K. *Macromolecules* (1995) **28**, 8122-8128
- LANSDOWNE, S., Gilbert, R., y Napper, D. *J.C.S. Faraday I*, (1980), **76**, 1344-1355.
- LESLIE, G., Napper, D., y Gilbert, R. *Aust J Chem*. (1992) **45**:2057.
- LICHTI, G., Gilbert, R., y Napper, D. *J Polym Sci Chem*. (1983) **21**:269.
- LOPEZ DE ARBINA, L., Barandiaran, M. J., Gugliotta L. M., y Asua J. M. *Polymer* (1996) Vol. **37** No. 26, pp. 5907-5916.
- LOPEZ-SERRANO, F., Puig, J.E., y Alvarez, J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2004) **43**, 23, 7361 – 7372.

- LOPEZ-SERRANO, F., Puig, J. E., y Alvarez, J. *Aiche Journal*, (2004) Vol. **50**, No. 9, 2246-2257
- MAXWELL, L., Morrison, B., Napper, D., y Gilbert, R. *Macromolecules*. (1991) **24**:1629.
- MORRISON B. R., Casey B. S., Lacik I., Leslie G. L., Sangster D. F., Gilbert R. G., y Napper D. H., *J. Polym. Sci.: Part A., Polym. Chem.* (1994), Vol. **32**, No. 4, pp. 631-649
- NOMURA, M. Emulsion Polymerization. Academic Press; New York, 1982. pp.189–237.
- NOMURA, M., Tobita, H., Suzuki, K. *Advanced Polymer Science* (2005) **175**, 1-128.
- ODIAN, George G. Principles Of Polymerization. 4ta ed. Wiley, New York, 2004.
- PAPOULIS A. Probability, Random Variables, and Stochastic Processes Mc Graw-Hill, Nueva York, 1965
- SANTOS R. M. y Forcada, J. *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*. (2001) Vol. **12**, No. 2 , 173-180.
- SESTÁK J. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry* (1979) Vol. **16**, No. 2 , 503-520.
- SMITH, W. V., y Ewart, R. H. *J. Chem. Phys.*, (1948), **16**, 592, 592-599.
- UGELSTAD, J., y Hansen F. *Rubber Chem Technol* (1976) **49**:536.
- WHANG, B., Napper, D., Ballard, M., y Gilbert, R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. (1982).

## APÉNDICE 1. DETERMINACIÓN A.

El valor del factor de conversión  $A$  es crítico en la determinación de todos los parámetros calculados en este trabajo.

Resulta útil realizar un análisis dimensional para obtener las dimensiones adecuadas de  $A$  y de los coeficientes de entrada y salida que se obtienen a continuación.

$$A = \frac{k_p C_p N_C}{n_M^0 N_A} [=] \left( \frac{L}{\text{mols}} \right) \left( \frac{\text{mol}}{L} \right) \left( \frac{\text{no.part}}{L} \right) \left( \frac{L}{\text{mol}} \right) \left( \frac{\text{mol}}{\text{no.part}} \right) [=] \text{s}^{-1} \quad (1)$$

$$k_p [=] \frac{L}{\text{mols}} \quad \text{Constante de propagación}$$

$$C_p [=] \frac{\text{mol}}{L} \quad \text{Concentración monómero dentro de partículas de látex}$$

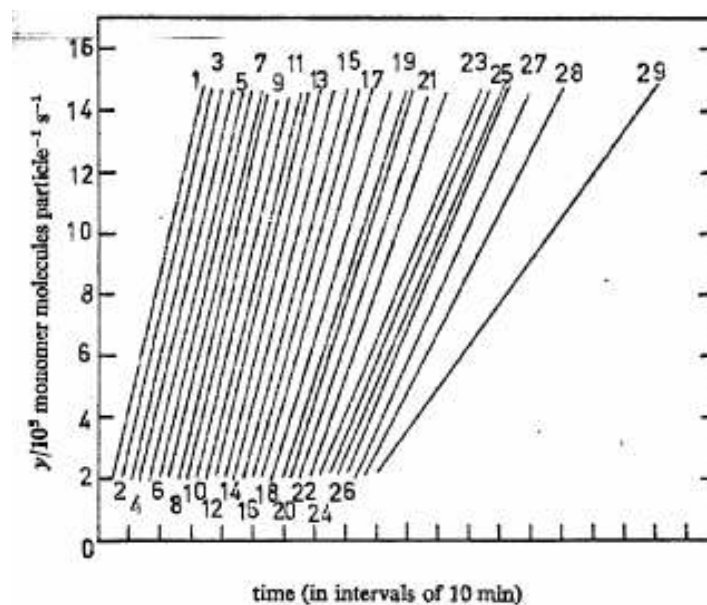
$$N_C [=] \frac{\text{no.partic.látex}}{L \text{ agua}} \quad \text{Número de semillas partículas de látex}$$

$$n_M^0 [=] \frac{\text{mol}}{L} \quad \text{Número de moles iniciales de monómero}$$

$$N_A [=] \frac{\text{no.partic.}}{\text{mol}} \quad \text{Número de Avogadro}$$

El procedimiento utilizado para el cálculo del factor de conversión  $A$  (que relaciona la rapidez de conversión con el número promedio de radicales por partícula de látex de polímero) fue el siguiente:

Se recopilaron los datos reportados en la figura 2 del artículo de Hawket y col. utilizando el programa GetData. La figura 2 de dicho artículo [Hawket y col., 1980] representa la variación del parámetro “ $y$ ” en función del tiempo. Las curvas que se muestran fueron desplazadas a lo largo del eje “ $x$ ” con el propósito de evitar hacinamiento.



**Fig 11.** Evolución de “ $y$ ” respecto al tiempo utilizados. [Hawket, y col., 1980].

La cantidad “ $y$ ” se define como el número promedio de moléculas de monómero convertidas a polímero por semilla de partícula de látex y es, por tanto, esencialmente equivalente a la conversión.

Si  $n_M^0$  es la concentración inicial de monómero  $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$ , entonces  $n_M^0 N_A$  es el número inicial de partículas de monómero  $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)\left(\frac{\text{part}}{\text{mol}}\right) = \left(\frac{\text{part}}{\text{L}}\right)$  y  $x n_M^0 N_A$  es el número de partículas de monómero convertidas a polímero. Como  $N_C$  es el número de partículas de látex, entonces:

$$y = \frac{N_A n_M^0 x}{N_C} \quad \text{Número promedio de moléculas de monómero convertidas a polímero por semilla de partícula de látex}$$

“y” es entonces una cantidad adimensional:

$$y = \frac{N_A n_M^0}{N_C} x \left[ \left( \frac{\text{no.part}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \left( \frac{\text{L}}{\text{no.part}} \right) \right] \text{ a dimensional} \quad (16)$$

Durante el Intervalo II de polimerización, cuando la rapidez de polimerización es constante, “y” al igual que la conversión, tiene un comportamiento lineal a lo largo del tiempo. Es decir:

$$y = at + b \quad \text{donde} \quad a[=]s^{-1}; \quad t[=]s; \quad b[=]-$$

El comportamiento lineal de la conversión a tiempos largos, se obtiene a partir de la resolución del conjunto de ecuaciones (3) y (4) usando los valores propios o característicos (Eigenvalues) para obtener la dependencia de  $N_0$  y  $N_1$  en función del tiempo.

Integrando la ecuación:

$$x = A \int_0^t n(t) dt$$

Si  $n = \sum rN_r = N_1$  y  $N_1(t) = [\rho - \rho \exp\{-(2\rho + k)t\}] / (k + 2\rho)$ , sustituyendo  $N_1$  en la integral y resolviéndola:

$$\frac{x}{A} = \rho \left[ \frac{(k + 2\rho)t + \exp\{-(k + 2\rho)t\} - 1}{(k + 2\rho)^2} \right] \quad (6)$$

La ecuación anterior exhibe linealidad cuando  $t \rightarrow \infty$ :

$$\frac{x}{A} = \frac{\rho}{(k + 2\rho)} t - \frac{\rho}{(k + 2\rho)^2} \quad \frac{x}{A} = at + b$$

Despejando de la ecuación (5) se obtiene que el número promedio de radicales por partícula al alcanzar el estado estacionario es:

$$n_{ss} = \frac{\rho}{k + 2\rho} \quad \text{entonces:} \quad \frac{x}{A} = n_{ss} t - \frac{n_{ss}^2}{\rho}$$



De (1) y (16):

$$A = k_p C_M \frac{x}{y} \quad (17) \quad \text{por lo que:}$$

$$\frac{x}{A} = \frac{xy}{k_p C_M x} = \frac{y}{k_p C_M} = n_{SS} t - \frac{n_{SS}^2}{\rho}; \quad \text{despejando "y":}$$

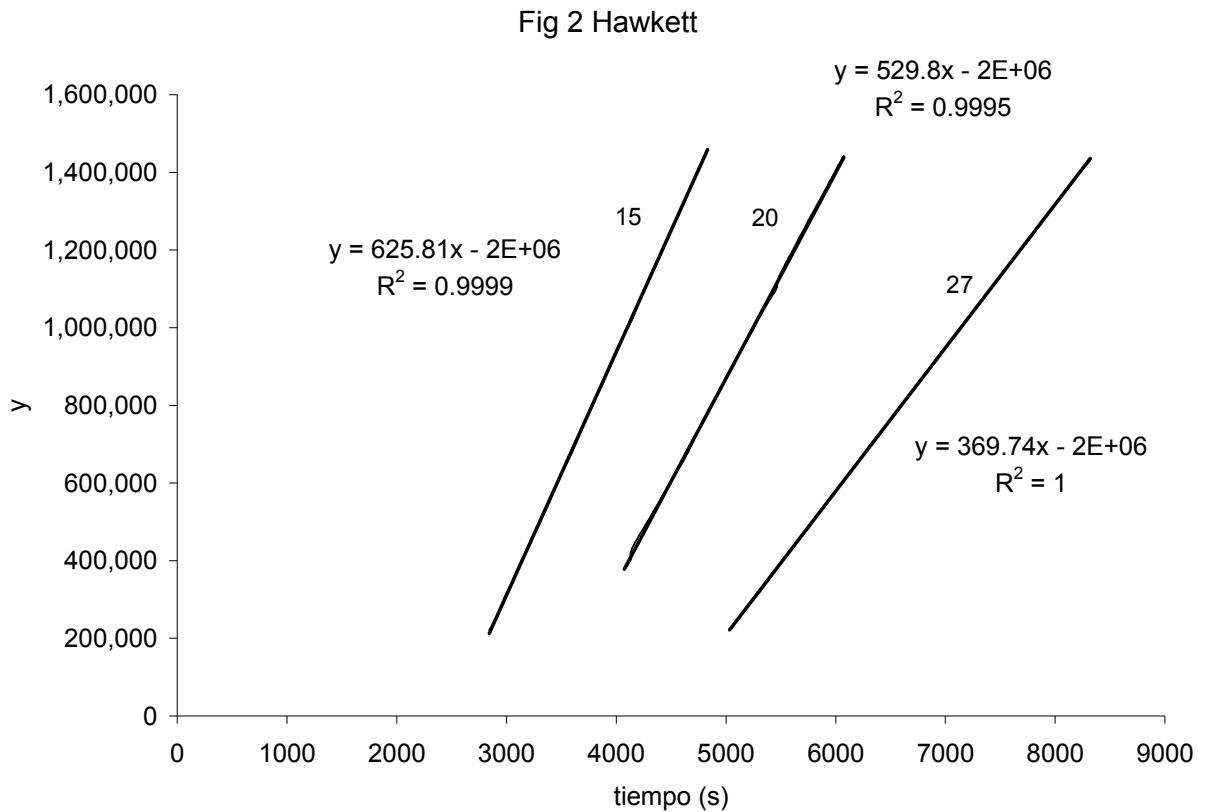
$$\boxed{y = k_p C_M n_{SS} t - \frac{k_p C_M n_{SS}^2}{\rho}} \quad (18)$$

donde:

$$a = k_p C_M n_{SS} \left[ \left( \frac{L}{\text{mol s}} \right) \left( \frac{\text{mol}}{L} \right) \right] \text{[=]} \text{s}^{-1}$$

$$b = - \frac{k_p C_M n_{SS}^2}{\rho} \left[ \left( \frac{L}{\text{mol s}} \right) \left( \frac{\text{mol}}{L} \right) (\text{s}) \right] \text{[=]} - \text{ a dimensional}$$

De los datos extraídos de la figura 2 del artículo [Hawkett y col., 1980], los valores obtenidos de  $a$  para las curvas 15, 20 y 27 son: 626, 530 y 370  $\text{s}^{-1}$  respectivamente.



**Fig 12.** Determinación gráfica *a*.

Las *a* calculadas utilizando la  $n_{ss}$  reportada por Hawkett y col. para cada curva,  $k_p \cong 258$  L/mol s y  $C_M \cong 5.85$  mol/L\* para la figura 15, 20 y 27 son: 634, 558 y 377 s<sup>-1</sup> respectivamente.

La pendiente *a* reportada por Hawkett y col. se encuentra en la columna “Steady state rate / molecules particle<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>” de la tabla 2 del artículo [Hawkett y col., 1980] y son 631, 545 y 378 s<sup>-1</sup> para las curvas 15, 20 y 27 respectivamente.

---

\* Hawkett y col. reportan que  $C_M$  varía con la conversión de forma lineal:  $C_M(\text{mol/L}) = 6.24 - 3.9x$ ; por lo tanto se utilizó una  $C_M$  promedio ya que  $C_M(x=0) = 6.24$  mol/L y  $C_M(x=0.2) = 5.46$  mol/L

Como  $A = k_p C_M \frac{x}{y}$ , se necesita conocer  $k_p C_M$ ,  $x$  y “ $y$ ” a un tiempo dado.

- $k_p C_M$ :

$k_p C_M = \frac{a}{n_{SS}}$  se calcula con los datos reportados en la tabla 2 del artículo.

- $x$ :

A partir de los coeficientes de entrada y salida reportados en el artículo se ajustó la  $A$  que mejor describiera los datos experimentales (Scientist), con los parámetros  $\rho$ ,  $k$  y  $A$  se calcularon 100 datos de conversión a diferentes tiempos (Polymath). La conversión a cierto tiempo dado se obtuvo por interpolación (Excel) de los datos previamente calculados.

- $y$ :

No se pueden leer los valores de “ $y$ ” directamente de la figura 2 pues ésta no tiene explícita la escala del eje de tiempo, por lo que entonces se utilizó la ecuación (6), ya que

$$A = k_p C_M \frac{x}{y} \Rightarrow y = \frac{x}{A} k_p C_M.$$

El valor de  $A$  se obtiene entonces como  $A = k_p C_M \frac{x}{y}$ , este valor se comprueba como:

$$A = \frac{x}{(x/A)_{\text{obtenido conec.6}}}$$

Se puede encontrar la escala real del eje “x” de la figura 2, conociendo el valor de “y” a cualquier tiempo dado.

Las A obtenidas para las curvas 15, 20 y 27 son 0.00019085, 0.00015326 y 0.00020557 s<sup>-1</sup>. Se consideró que las mismas condiciones experimentales fueron utilizadas para todas las corridas, y se escogió un único valor de A para hacer todos nuestros cálculos. **A=0.00019085 s<sup>-1</sup>.**

## APÉNDICE 2. FUNCIONES PARA EL SUAVIZADO DE DATOS.

Las funciones utilizadas para el suavizado de los datos fueron:

$$cte1 = ka + e^{kdt} kc + kb t$$

$$\dot{x} = cte1 * w = w (ka + e^{kdt} kc + kb t)$$

$$\dot{w} = e^{kft} ke + w (kg + kh t)$$

La estimación de los parámetros ka, kb, ... , kh, fue realizada en Scientist y los resultados se muestran en la tabla 5 para las curvas 15, 20 y 27, reportadas con esta nomenclatura en el trabajo original.

**Tabla 5.** Valores ajustados de los parámetros de la función de suavizado.

	Curva		
	15	20	27
<b>KA</b>	-3.21683	25.86174	-1.60213
<b>KB</b>	-0.00384	0.013372	-0.00109
<b>KC</b>	5.013492	-2.91653	2.449553
<b>KD</b>	0.001397	0.002313	0.000565
<b>KE</b>	5.7E-07	1.07E-08	1.96E-07
<b>KF</b>	-0.00513	-0.00327	-0.00074
<b>KG</b>	-0.01348	-0.00149	-0.00416
<b>KH</b>	1.76E-05	2.52E-06	-5.9E-07

### APÉNDICE 3. DERIVADAS DE LA FUNCIÓN DE SUAVIZADO.

Las expresiones analíticas obtenidas para las derivadas subsecuentes de la función de suavizado de los datos experimentales de conversión son:

$$cte1 = ka + e^{kdt} kc + kb t$$

$$\dot{x} = cte1 * w = w (ka + e^{kdt} kc + kb t)$$

$$\dot{w} = e^{kft} ke + w (kg + kh t)$$

$$\ddot{x} = (kb + e^{kdt} kc kd)w + (ka + e^{kdt} kc + kb t)(e^{kft} ke + w (kg + kh t))$$

$$\begin{aligned} \ddot{\ddot{x}} = & e^{kdt} kc kd^2 w + 2 (kb + e^{kdt} kc kd)(e^{kft} ke + w (kg + kh t)) \\ & + (ka + e^{kdt} kc + kb t)(e^{kft} ke (kf + kg + kh t) + w (kh + (kg + kh t)^2)) \end{aligned}$$

## APÉNDICE 4. NOMENCLATURA.

$\Sigma$	Matriz de covarianzas de salida del sistema
$\alpha$	Parámetro de la solución del método de la pendiente y ordenada al origen para modelos de polimerización en emulsión con orden mayor que 1 del coeficiente de salida respecto al número promedio de radicales por partícula
$\delta$	Parámetro de la solución del método de la pendiente y ordenada al origen para modelos de polimerización en emulsión con orden mayor que 1 del coeficiente de salida respecto al número promedio de radicales por partícula
$\gamma$	Parámetro de la solución del método de la pendiente y ordenada al origen para modelos de polimerización en emulsión con orden mayor que 1 del coeficiente de salida respecto al número promedio de radicales por partícula
$\lambda$	Parámetro de la solución del método de la pendiente y ordenada al origen para modelos de polimerización en emulsión con orden mayor que 1 del coeficiente de salida respecto al número promedio de radicales por partícula
$\mu$	Parámetro de descripción de una curva exponencial con origen distinto a cero
$\rho$	Coefficiente de entrada
$\rho_w$	Producción de radicales activos en la fase acuosa
$\sigma$	Desviación estándar
$\sigma_{i,j}$	Covarianza de entrada de i respecto a j
$\upsilon$	Parámetro de descripción de una curva exponencial con origen distinto a cero
$\omega_{i,j}$	Covarianza de salida de i respecto a j
A	Factor de conversión
a	Pendiente de línea recta
b	Ordenada al origen de línea recta
c	Coefficiente de terminación bimolecular
$C_M$	Concentración de monómero dentro de las partículas de polímero
CMC	Concentración Micelar Crítica
F	Parámetro de la solución del método de la pendiente y ordenada al origen para modelos de polimerización en emulsión con orden mayor que 1 del coeficiente de salida respecto al número promedio de radicales por partícula
g	Parámetro de la solución del método de la pendiente y ordenada al origen para modelos de polimerización en emulsión con orden mayor que 1 del coeficiente de salida respecto al número promedio de radicales por partícula
G	Parámetro de la solución del método de la pendiente y ordenada al origen para modelos de polimerización en emulsión con orden mayor que 1 del coeficiente de salida respecto al número promedio de radicales por partícula
I	Iniciador
[I]	Concentración de iniciador
I <sup>•</sup>	Radical activo derivado de iniciador
J	Matriz Jacobiana del sistema
k	Coefficiente de salida
k'	Coefficiente de salida modificado a un modelo con dependencia mayor que 1 del coeficiente de salida respecto al número promedio de radicales por partícula
ka	Parámetro de la función de suavizado
kb	Parámetro de la función de suavizado

$k_c$	Parámetro de la función de suavizado
$k_d$	Parámetro de la función de suavizado
$k_e$	Parámetro de la función de suavizado
$k_f$	Parámetro de la función de suavizado
$k_g$	Parámetro de la función de suavizado
$k_h$	Parámetro de la función de suavizado
$k_p$	Constante de propagación
$M$	Partícula de monómero
$M^\cdot$	Monómero activo
$n$	Número de radicales promedio por partícula
$N_0$	Número de partículas que no tienen ningún radical
$N_1$	Número de partículas que tienen un radical
$N_A$	Número de Avogadro
$N_C$	Número de partículas de polímero
$N_M^0$	Número de moles iniciales de monómero
$N_r$	Número de partículas de polímero con $r$ radicales en su interior
$N_r$	Número de partículas de polímero que albergan a $r$ radicales
$n_{ss}$	Número promedio de radicales por partícula en el estado estacionario
$n_{t=0}$	Número de radicales promedio por partícula al inicio de la reacción
$N_{TOT}$	Número total de partículas que tienen cero o un radical
$p$	Parámetro de la solución del método de la pendiente y ordenada al origen para modelos de polimerización en emulsión con orden mayor que 1 del coeficiente de salida respecto al número promedio de radicales por partícula
$P$	Partícula de polímero
$P-O$	Pendiente y Ordenada al Origen
$R$	Matriz de covarianzas de entrada del sistema
$r$	Número de radicales dentro de la partícula de polímero
$R^\cdot$	Radical activo
$R^2$	Coefficiente de correlación
$s$	Grado de polimerización crítico
$t$	Tiempo
$w$	Parámetro de la función de suavizado
$w$	Parámetro de la solución del método de la pendiente y ordenada al origen para modelos de polimerización en emulsión con orden mayor que 1 del coeficiente de salida respecto al número promedio de radicales por partícula
$\frac{dw}{dt}$	Derivada respecto al tiempo del parámetro de la función de suavizado
$x$	Conversión
$x_{calc}$	Datos calculados de conversión
$x_{exp}$	Datos experimentales de conversión
$\frac{dx}{dt}$	Primera derivada de la conversión respecto al tiempo
$\frac{d^2x}{dt^2}$	Segunda derivada de la conversión respecto al tiempo
$\frac{d^3x}{dt^3}$	Tercera derivada de la conversión respecto al tiempo
$\dots$	
$\frac{d^4x}{dt^4}$	Cuarta derivada de la conversión respecto al tiempo
$y$	número promedio de moléculas de monómero convertidas a polímero por semilla de partícula de látex



$z$	Grado de polimerización mínimo
$z_0$	Estado de sistema de ecuaciones
$z_1$	Estado de sistema de ecuaciones
$z_2$	Estado de sistema de ecuaciones
$z_3$	Estado de sistema de ecuaciones

**APÉNDICE 5.**

**Artículo: Seeded Emulsion Polymerization of Styrene. Hawket., S. y col.**

## Seeded Emulsion Polymerization of Styrene

BY BRIAN S. HAWKETT, DONALD H. NAPPER AND ROBERT G. GILBERT\*

Departments of Physical and Theoretical Chemistry,  
The University of Sydney, New South Wales 2006, Australia

Received 19th June, 1979

The kinetics of the seeded emulsion polymerization of styrene, with the swollen radii of the seed ranging from 44 to 79 nm, have been measured dilatometrically. The conversion against time curves displayed an increase in the instantaneous rate of polymerization, followed by an apparent steady state domain. These measurements permitted for the first time the direct evaluation of the kinetic parameters that govern both the entry of free radicals into the latex particles and the first-order loss of free radicals from the particles. The latter rate coefficient was found to vary with the inverse square of the swollen particle radius, as expected for the diffusion controlled exit of free radicals from the particles. The magnitudes of the observed entry rate coefficients, when coupled with their dependence upon the initiator concentration, suggest that free radical capture by the seed particles was relatively inefficient. The capture efficiency increased significantly, however, with decreasing initiator concentration if the number of seed latex particles was held constant. The results obtained show clearly that the average number of free radicals per particle can be  $< \frac{1}{2}$  for styrene emulsion polymerizations under suitable conditions (*e.g.*, low initiator concentrations and/or small particle sizes). Thus styrene can follow Smith-Ewart case 1 kinetics.

The validity of the interpretation of the data is strongly supported by the excellent agreement with literature values obtained for various kinetic parameters.

A background initiation process that causes the emulsion polymerization of styrene to proceed in the absence of added initiator was detected. This appears to be the emulsion polymerization analogue of the thermally induced bulk polymerization of styrene.

---

The emulsion polymerization of styrene represents one of the reference systems against which the predictions of the different theories of emulsion polymerization have commonly been tested.<sup>1-4</sup> The time evolution of such a system may be subdivided into three intervals. Interval I (the period covering the formation of latex particles), interval II (wherein polymerization occurs within the latex particles in the presence of monomer-containing emulsion droplets but without further particle nucleation) and interval III (which commences once the monomer droplets are completely exhausted and proceeds by the polymerization of the monomer that swells the particles).

A constant rate of polymerization is often observed in interval II.<sup>1-3</sup> This is usually taken to be indicative of the presence of a constant number of latex particles within which polymerization is maintained by diffusion of monomer from the emulsion droplets. The constant rate observed for styrene often appears to correspond to an average number of free radicals per particle ( $\bar{n}$ ) of  $\frac{1}{2}$ . This is the value predicted by the Smith-Ewart case 2 theory of emulsion polymerization for which the mutual termination of free radicals within the particles is extremely rapid.<sup>5</sup>

Other studies<sup>4, 6</sup> have suggested, however, that under suitable conditions (*e.g.*, large particle sizes) termination can no longer be considered to be instantaneous. In such cases, the values of  $\bar{n}$  in interval II may be  $> \frac{1}{2}$ . Gardon<sup>7</sup> has treated

extensively the case where no exit occurs but where the other kinetic parameters may vary with particle size. He showed that under these circumstances  $\bar{n}$  is always equal to or greater than  $\frac{1}{2}$ , the equality being predicted to apply to low initiator concentrations and small particles. Gardon's treatment is thus applicable if styrene obeys either Smith-Ewart cases 2 or 3 kinetics.

Smith and Ewart's categorizing of the behaviour of monomers in interval II into three limiting cases ( $\bar{n} < \frac{1}{2}$ ,  $\bar{n} = \frac{1}{2}$  and  $\bar{n} > \frac{1}{2}$ ) was made purely for mathematical convenience. It would not therefore be expected that any particular monomer would be confined exclusively to any particular case(s). Rather, we might expect styrene, generally assigned to case 2, to obey case 1 ( $\bar{n} < \frac{1}{2}$ ) kinetics under suitable conditions. What is required for  $\bar{n}$  to be  $< \frac{1}{2}$  in interval II is the existence of a radical loss process that is first-order (or pseudo-first-order) with respect to the free radical concentration in the particles.<sup>8</sup> Such a process might be, *e.g.*, the transfer of free radical activity from a growing chain to a monomer molecule; this transfer is followed by the diffusion of the monomeric free radical out of the particle into the aqueous phase (exit).<sup>1-4</sup> Radiolysis relaxation studies<sup>9, 10</sup> on styrene have suggested that free radicals polymerizing in latex particles may indeed be subjected to just such processes. Accordingly, it should be possible to demonstrate experimentally the existence of steady states for the emulsion polymerization of styrene for which  $\bar{n}$  is  $< \frac{1}{2}$ .

In addition to demonstrating the existence of steady state values for  $\bar{n}$  of  $< \frac{1}{2}$ , it should also be possible to observe the approach to the steady state. We have presented previously<sup>8</sup> theoretical analyses for interval II of this approach to the steady state that does not confine the kinetics to any of Smith-Ewart cases 1, 2 and 3, *i.e.*, the solution allows for simultaneous non-zero values of the rate coefficients for entry, exit and termination.

The experimental work in the present paper was carried out on systems that were designed to optimize conditions for observing  $\bar{n} < \frac{1}{2}$ . All the studies were performed on seeded (rather than *ab initio*) systems, *i.e.*, with latex particles present prior to the commencement of polymerization. The use of seed particles in these studies obviates the difficulties associated with nucleation in interval I. Moreover, seeded systems permit the approach to the steady state to be followed, an advantage that has not been exploited hitherto.

In what follows, we show that styrene can indeed obey Smith-Ewart case 1 kinetics, *i.e.*, where  $\bar{n} < \frac{1}{2}$ . This is especially evident at low initiator concentrations. Moreover, measurements of the rate of approach to the steady state permit the direct evaluation for the first time of reliable kinetic parameters for the entry of free radicals into the particles and for the first-order loss (exit) process.

The analysis of our data is presented in several stages of increasing complexity. We first demonstrate that free radical loss from the particles must be taken into account in the interpretation of our experimental results. We next analyse the data with due allowance for exit, while assuming that all rate coefficients and the monomer concentration within the particles are independent of particle size and that free radical re-entry can be neglected. This interpretation is then elaborated to take full account of variations of the kinetic parameters and monomer concentration with particle size.

## EXPERIMENTAL

### REAGENTS

Styrene (Merck A.R. grade) was distilled under reduced pressure (b.p. = 41°C) immediately prior to each run. Aerosol MA 80 (sodium dioctyl sulphosuccinate, Cyanamid industrial grade) and sodium dodecyl sulphate (SDS) (Pierce Chemicals, 99 % purity grade)

were used without further purification. Beef catalase crystals were supplied by Polaron. All other reagents were A.R. grade. Unless otherwise stated, all glassware was cleaned with chromic acid, then rinsed with distilled water 10-15 times, followed by drying with the aid of A.R. acetone. Nitrogen gas was boiled from liquid nitrogen. Water was doubly distilled, the second distillation being from alkaline permanganate solution.

#### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SEED LATICES

Three monodisperse polystyrene latices were prepared by emulsion polymerization at 90°C, using Aerosol MA 80 as surfactant and potassium peroxydisulphate as initiator; these conditions were found empirically to generate monodisperse latices. When polymerization was complete, the latices were dialysed at 40°C for 1 month with twice daily changes of distilled water.

TABLE 1.—COMPARISON OF SEED LATEX PARTICLES SIZES

seed latex	unswollen particle radius/nm		coeff. of var./%	<sup>a</sup> swollen radius/nm
	ultracentrifugation	electron microscopy		
R12/150	47.2	46.5	5	79
R12/171	37.2	36.0	11	62
R12/68	—	24.9	—	44

<sup>a</sup> Calculated from eqn (27) and (28) with  $x = 0$ .

Latex particle sizes were determined using a Philips Model 201 electron microscope, over 1000 particles being measured. Beef catalase crystals, with a known line spacing of  $8.60 \pm 0.22$  nm, were employed as an internal primary standard.<sup>11</sup> The electron microscope sizes were checked by sedimentation velocity measurements (*e.g.*, for latex R12/150, we used 0.3 % solids in 97:3 methanol+water mixture) using a Spinco model E analytical ultracentrifuge. The results of the size determinations are shown in table 1 where it is seen that the agreement between electron microscopy and ultracentrifugation measurements is very good (better than 4 %). Note that in table 1 the electron microscopic radii ( $r$ ) are volume average ( $r^3$ ) values whereas those from centrifugation are an  $r^2$  average; the good agreement between these two different averages confirms the essential monodispersity of the latices. Electron microscopy of the latices showed their coefficients of variation were relatively small (see table 1).

#### RATE MEASUREMENTS

All measurements of rates were performed dilatometrically at 50°C. A typical charge in the dilatometer was monomer ( $6.00 \pm 0.02$  g), seed particles ( $2.00 \pm 0.02$  g), water ( $83.00 \pm 0.15$  g) and surfactant ( $0.350 \pm 0.005$  g), where the precision with which the component was weighed is indicated. Cathetometer readings of the height of the liquid in the capillary were taken at intervals of 1 min.

One feature of this work was the stringent control of the extent of deoxygenation of the monomer, water and surfactant prior to their transfer to the dilatometer and emulsification ultrasonically. This was achieved by out-gassing on a vacuum line. It was not possible to remove oxygen completely from the system because thermal polymerization of styrene would have proceeded during the equilibration of the seed latex particles with the emulsion.

However, these residual traces of oxygen had no observable effects on the measured polymerization kinetics, apart from lengthening the induction period. This was established by observing the kinetics of a series of runs differing only in their extent of deoxygenation. Although the induction periods varied from  $< 1$  to 214 min, the measured kinetics in the steady state showed no significant differences. In addition, the approach to the steady state was found to be independent of the induction period in the range 5-214 min, accurate measurements not being possible when the induction period was  $< 5$  min.

All systems were checked by electron microscopy for the occurrence of nucleation of new particles on completion of the run. None was detected for the runs reported herein, even when the size distribution of the grown seed latex was determined by measuring some 4000 particles.

An estimate for the volume contraction factor needed to convert the decrease in capillary height into percent conversion was obtained by allowing a polymerization to go to completion at  $50^\circ\text{C}$ . The result,  $0.175 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , was in reasonable agreement with the value ( $0.181 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) calculated from the difference in densities of the polymer and monomer.<sup>12</sup> Note that the method of treating data used in this paper is such that the values for the rate coefficients for entry and first-order loss are independent of the value adopted for the contraction factor; the values reported for the concentration of monomer in the particles and for the propagation rate coefficient are, however, dependent upon the value of the contraction factor. Note that all runs were carried out with approximately the same concentration of latex particles, *viz.*  $4.9 \times 10^{16} \text{ particles dm}^{-3}$ .

### THEORETICAL TREATMENT OF THE EXPERIMENTAL DATA

A general description of the time evolution of  $N_n$ , the populations of particles containing  $n$  free radicals in a monodisperse emulsion polymerization system, is given by the Smith-Ewart equations:<sup>5, 8</sup>

$$\begin{aligned} dN_n/dt = \rho[N_{n-1} - N_n] + k[(n+1)N_{n+1} - nN_n] \\ + c[(n+2)(n+1)N_{n+2} - n(n-1)N_n], \end{aligned} \quad (1)$$

where  $n = 0, 1, 2, \dots$  and terms with negative subscripts are ignored. The rate coefficients  $\rho$ ,  $k$  and  $c$  refer, respectively, to the processes of entry of free radicals from the aqueous phase into the particles, the first-order loss of free radicals from the particles (exit) and the bimolecular termination rate within the particles.

In the most general case,  $\rho$ ,  $k$  and  $c$  may be functions of time or of  $N_n$ . Moreover,  $\rho$  may contain terms arising from thermal and chemical sources and from re-entry of free radicals that have diffused from the particles. The last contribution would imply a dependence of  $\rho$  upon  $k$  and  $\bar{n}$ .<sup>3</sup> In addition, all parameters may depend upon the volume of the particles and upon the monomer concentration within the particles.

In the simplest approximation, which will be found to provide a good first-order description of our data, we assume that  $\rho$ ,  $k$  and  $c$  are all independent of both time and of all  $N_n$ . Furthermore, because of the small particle sizes used in our experiments, it may safely be assumed that  $c \gg \rho, k$ , so that termination may be considered to be essentially instantaneous. This is confirmed by calculation of the value of  $c (= k_t/N_A V_s$ , where  $k_t$  = bimolecular termination rate constant,  $N_A$  = Avogadro's constant and  $V_s$  = swollen volume of the particle) from the bulk  $k_t$  value<sup>13</sup> to be of order  $1 \text{ s}^{-1}$ . This is very much greater than the value of  $\rho$  (of order  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) that is calculated from Gardon's formula<sup>7</sup> for the production of free radicals in peroxydisulphate solutions of moderate concentrations. As will be shown below, the inequality was confirmed for all concentrations studied by the measured values of  $\rho (< 5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1})$ . Values of  $k$  are correspondingly less than the values of  $\rho$ .

Given the foregoing discussion, the approximation that only particles containing zero or one free radical need be considered should prove adequate. With this simplification eqn (1) may be written in matrix form as:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_0 \\ N_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\rho & \rho+k \\ \rho & -\rho-k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_0 \\ N_1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

This result follows formally from eqn (1) by setting  $N_n = 0, n > 2$ , making the steady state approximation in  $dN_2/dt$  and ignoring terms of order  $(\rho/c)$  and  $(k/c)$ . These equations may be solved by standard means, such as the eigenvalue procedures used previously in this context.<sup>8</sup> Given that, for a seeded system, all particles initially contain no free radicals [ $N_1(t=0) = 0$ ], the result is

$$N_0(t) = [k + \rho + \rho \exp \{-(2\rho+k)t\}] / (k+2\rho), \quad (3)$$

$$N_1(t) = [\rho - \rho \exp \{-(2\rho+k)t\}] / (k+2\rho). \quad (4)$$

Moreover,  $\bar{n} = \sum n N_n = N_1$ . Consequently, the steady state achieved at long time ( $t \rightarrow \infty$ ) is simply  $\bar{n} = N_1 = \rho / (k+2\rho) \lesssim \frac{1}{2}$ , *i.e.*, under conditions of instantaneous termination,  $\bar{n}$  is always less than or equal to  $\frac{1}{2}$ . The latter is achieved in the limit  $\rho \gg k$  (*i.e.*, at high initiator concentrations).

The fraction of monomer converted to polymer in an emulsion polymerization containing a constant number of seed particles, swollen with a constant monomer concentration, is given by<sup>8</sup>

$$x = A \int_0^t \bar{n}(t) dt, \quad (5)$$

where  $A = k_p N_c C_M / n_0^M N_A$ . Here  $k_p$  = propagation rate coefficient,  $N_c$  = number of seed latex particles,  $C_M$  = concentration of monomer within particles and  $n_0^M$  = number of moles of monomer initially present. Substitution of eqn (4) into eqn (5) yields on integration:

$$x/A = \rho [(k+2\rho)t + \exp \{-(k+2\rho)t\} - 1] / (k+2\rho)^2. \quad (6)$$

Eqn (6) exhibits linearity in  $t$  at long times. Specifically

$$x = at + b \quad (7)$$

where  $a/b = -(k+2\rho)$ . Moreover, the ratio  $a/A$  is the steady state (SS) value of  $\bar{n}$ :

$$\bar{n}_{ss} = a/A = \rho / (k+2\rho), \quad (8)$$

which, as will be seen, can be evaluated directly from experiment.

The preceding theoretical treatment indicates how the experimental data can lead to values for both  $\rho$  and  $k$ . Thus the measurement of  $a$  and  $b$  (the slope and intercept, respectively, of a plot of  $x$  against time at long times), together with the steady state value for  $\bar{n}$ , yields  $\rho$  and  $k$  directly:

$$\rho = -a^2 / Ab = -a \bar{n}_{ss} / b, \quad (9)$$

$$k = -a(A - 2a) / Ab = -a(1 - 2\bar{n}_{ss}) / b. \quad (10)$$

## RESULTS

Some characteristic plots of the fractional conversion ( $x$ ) of monomer to polymer as a function of time for seed latex R12/171 are shown in fig. 1. The curves display an increase in the rate of polymerization with time until an apparent steady state was

reached. The rate of approach to the steady state was clearly dependent upon the initiator concentration. This increase in rate prior to the attainment of a steady state should not be confused with the increase in polymerization rate observed in interval I of an unseeded (*ab initio*) system. In an *ab initio* emulsion polymerization, the initial increase in rate is conventionally regarded as being associated with the formation of new particles.<sup>1-4</sup> In contrast, for these seeded systems, nucleation was absent and the approach to the steady state, which does not appear to have been measured previously, reflects the time taken for the competing kinetic events to reach a steady state.

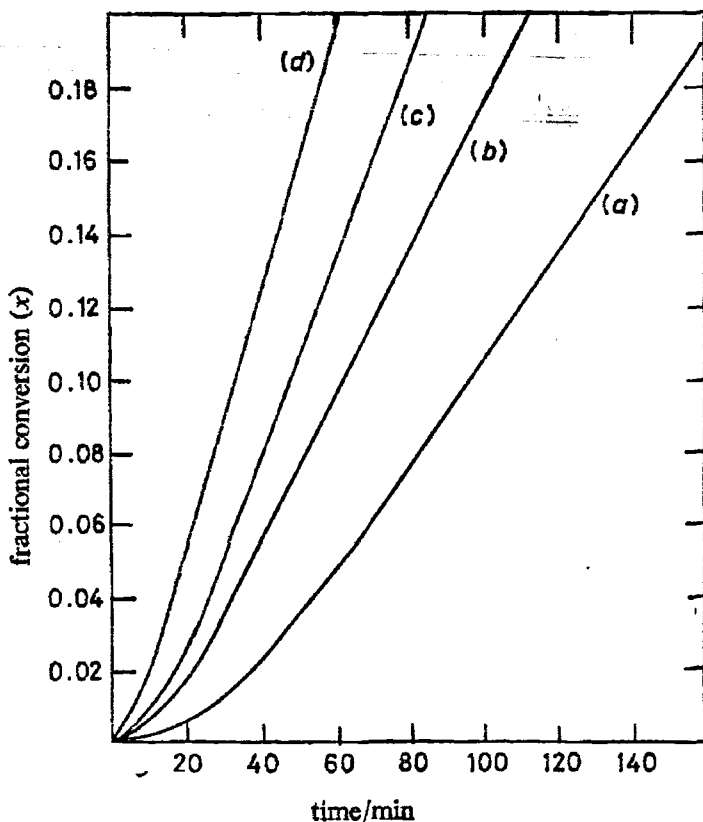


FIG. 1.—Plots of fractional conversion ( $x$ ) as a function of time for the following initiator concentrations:  $[I] = (a) 0, (b) 2 \times 10^{-5}, (c) 6 \times 10^{-5}$  and  $(d) 3 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>.

Some typical plots of a quantity  $y$ , defined as the average number of monomer molecules converted to polymer per seed latex (R12/171) particle as a function of time, are presented in fig. 2. These results span the initiator concentration range from no added initiator through to  $8.33 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>. The ordinate values are plotted in this way to eliminate the small known variations in the initial amounts of monomer and polymer used in each run. They were obtained from the fractional conversion  $x$  as follows:

$$y = xN_A n_0^M / N_c \quad (11)$$

and so are essentially equivalent to  $x$ . To avoid overcrowding in fig. 2, the build-up to the steady state at early times has been omitted and the curves translated incrementally along the time axis. Curves are ranked according to initiator concentration, the magnitude of which decreases on passing from left to right. The numbers assigned to the curves relate to the initiator concentrations listed in table 2. Individual points are not shown because the precision of the data points lies within the



thickness of the straight line drawn through the points, which usually numbered between 40 and 100. The standard deviation of the points from the straight line was typically 0.2 % for low initiator concentrations, increasing to  $\approx 1\%$  at the highest initiator concentrations. These results indicate reasonable obedience to the linearity predicted by eqn (7).

It is clear from fig. 2 that the rate of polymerization was essentially independent of the initiator concentration at high concentrations (say,  $> 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ). At lower concentrations, however, the average rate per particle in the steady state clearly decreased with decreasing initiator concentration, as is seen from the numerical data listed in table 2.

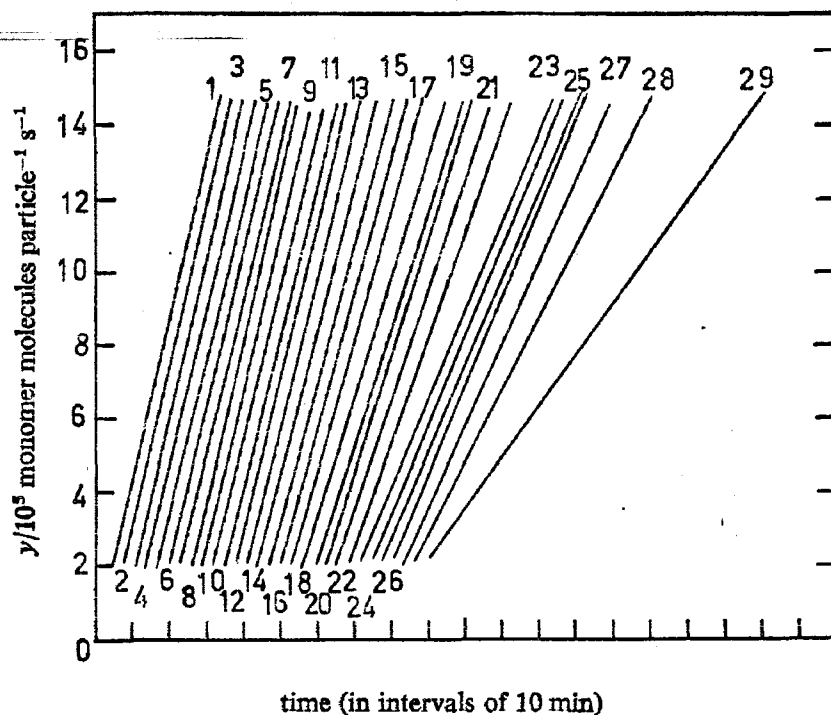


FIG. 2.—Plots of the number of monomer molecules converted to polymer per seed latex, as a function of time for seed latex R12/171. The initiator concentration decreases on going from left to right. The number designation specifies the initiator concentration listed in table 2. To avoid overcrowding, the curves have been displaced along the time axis and the build-up to the steady state omitted.

#### THERMAL EMULSION POLYMERIZATION

The foregoing studies included runs at very low initiator concentrations. Investigations of the amount of background polymerization in the absence of added initiator were therefore undertaken (see fig. 1). For our standard seeded system (R12/171), the steady state background rate of polymerization was some 350 times the measured initial bulk thermal polymerization rate at  $50^\circ\text{C}$ . This corresponds to a rate of initiation equivalent to  $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  potassium peroxydisulphate. The background rate was found to be quite reproducible.

To ensure that the background polymerization was not an artifact associated with the presence of adventitious impurities in the system, a systematic study was undertaken to check on possible sources of contamination. The purified styrene used in these studies thermally polymerized at  $50^\circ\text{C}$  in the bulk at a rate of  $0.042\% \text{ h}^{-1}$ .

This is within 5 % of the literature value.<sup>13, 14</sup> This suggests that the monomer was not a primary source of contamination, if such a source existed.

To check on the water as a source of possible impurities, the doubly-distilled water used in our standard recipe was replaced by water purified by ion exchange. The background polymerization rate was the same as that observed with doubly-distilled water. Atomic absorption spectroscopy, with a limit of detection of better than  $10^{-8}$  mol dm<sup>-3</sup>, was unable to detect the presence of iron, manganese, copper or chromium in the doubly-distilled water.

Another possible source of impurities was the sodium dodecyl sulphate. This was replaced by industrial grade Aerosol MA 80 in the standard recipe. The rate of polymerization observed in the absence of added initiator was comparable to (but not identical with) that observed with SDS. These results do not exclude the possibility that the background initiation arose from a chemical interaction between styrene and the surfactant (*e.g.*, hydrogen abstraction).

Different methods of cleaning the dilatometer between runs (*e.g.*, treatment by chromic acid followed by washing, first with water and then with acetone or, alternatively, treatment with hot cyclohexane followed by washing with acetone) resulted in essentially identical background polymerization rates.

The preceding experiments suggest that the observed rate of polymerization in the absence of added initiator arose from effects inherent in, and inseparable from, our emulsion polymerization system, rather than resulting from some impurity. This conclusion is reinforced by the excellent reproducibility of the background polymerization rate and the fact that any impurities would need to produce a constant flux of free radicals equivalent to  $10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> potassium peroxydisulphate. In addition,  $\gamma$ -radiolysis relaxation studies exhibited the same background polymerization rate at long times after the radiation source was removed from the system.<sup>15</sup>

To check on the role of the seed latex particles in the background polymerization, an *ab initio* emulsion polymerization was performed in the absence of added initiator and under the same conditions as used in the seeded studies. This resulted in a latex being produced. The final steady state rate observed was  $\approx 50$  times the thermal bulk rate. The production of a latex in the absence of seed particles provides strong evidence for the existence of a free radical producing reaction in the aqueous phase that is thermally induced. An additional argument in favour of the production of free radicals in the aqueous phase is that, as shown by Haward,<sup>16</sup> compartmentalization in a system that produces free radicals two at a time (such as would occur if free radicals were generated within the particles) would result in a reduced rate compared with that for bulk polymerization. The opposite behaviour was observed in our system.

The foregoing experiments all suggest that the observed background polymerization was a genuine effect. It appeared to result from a thermally induced free radical generation mechanism that occurs in the aqueous phase, analogous to the thermally induced polymerization of styrene in the bulk phase.<sup>13, 14, 17</sup>

## DISCUSSION

### EXISTENCE OF A FIRST-ORDER LOSS PROCESS

We first proceed to show that a significant free-radical loss process (exit) was occurring in the system under consideration. This follows directly from the observed dependence of the apparent steady state rate of polymerization on the initiator concentration.

STEADY STATE VALUES OF  $\bar{n}$ 

The results displayed in fig. 2 show that at high initiator concentrations the steady state rate was independent of the initiator concentration. All current theories<sup>1-4</sup> predict such behaviour in the steady state only if  $\bar{n} = \frac{1}{2}$ . This is also what would be expected from eqn (4) if  $\rho \gg k$ , i.e.,  $\bar{n}_{SS} = \frac{1}{2}$ . The rate is independent of the initiator concentration because the particles are polymerizing, on average, for half the time. Although the average time for which the particles are polymerizing increases with decreasing initiator concentration, any increase in the period of polymerization is exactly counterbalanced by a corresponding increase in the period for which polymerization is "switched off".

If  $\bar{n}_{SS} = \frac{1}{2}$  at higher initiator concentrations, then the results displayed in fig. 2 show that the value of  $\bar{n}_{SS}$  must be less than  $\frac{1}{2}$  for the lower initiator concentrations. The values obtained for  $\bar{n}_{SS}$  at the lower initiator concentrations by setting  $\bar{n}_{SS} = \frac{1}{2}$  at high initiator concentrations are presented in table 2. The experimental results for  $\bar{n}_{SS}$  as a function of the initiator concentration are plotted in fig. 3. Values for  $\bar{n}_{SS}$  as small as 0.16 were observed for the thermally induced emulsion polymerization

TABLE 2.—KINETIC RESULTS FOR SEED LATEX R12/171 AT 50°C AT A PARTICLE CONCENTRATION OF  $4.9 \times 10^{16} \text{ dm}^{-3}$

fig. 2 no.	[I] /mol dm <sup>-3</sup>	steady state rate /molecules particle <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$\bar{n}_{SS}$	$\rho/10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$k/10^{-3} \text{ s}^{-1}$	capture efficiency/%
1	$8.33 \times 10^{-2}$	737	0.50	383	—	1
2	$5.41 \times 10^{-2}$	743	0.50	295	—	2
3	$3.49 \times 10^{-2}$	738	0.50	227	—	2
4	$2.70 \times 10^{-2}$	722	0.48	168	—	2
5	$2.20 \times 10^{-2}$	710	0.48	112	—	2
6	$1.60 \times 10^{-2}$	716	0.48	135	—	3
7	$1.30 \times 10^{-2}$	720	0.48	149	—	3
8	$1.26 \times 10^{-2}$	731	0.49	262	—	3
9	$1.10 \times 10^{-2}$	719	0.48	149	—	3
10	$6.90 \times 10^{-3}$	719	0.48	117	—	4
11	$5.46 \times 10^{-3}$	685	0.46	64	—	4
12	$4.80 \times 10^{-3}$	713	0.48	122	—	4
13	$3.94 \times 10^{-3}$	679	0.45	58	—	5
14	$2.00 \times 10^{-3}$	662	0.44	46	—	6
15	$1.30 \times 10^{-3}$	631	0.42	32	1.47	8
16	$9.5 \times 10^{-4}$	617	0.41	28	1.06	9
17	$6.4 \times 10^{-4}$	603	0.40	25	0.91	10
18	$5.8 \times 10^{-4}$	550	0.37	16	0.95	10
19	$3.1 \times 10^{-4}$	525	0.35	14	1.09	13
20	$2.4 \times 10^{-4}$	545	0.37	16	1.34	15
21	$1.5 \times 10^{-4}$	506	0.34	12	1.14	18
22	$9.7 \times 10^{-5}$	476	0.32	10	—	21
23	$8.3 \times 10^{-5}$	405	0.27	7.0	1.24	23
24	$6.5 \times 10^{-5}$	408	0.27	7.1	0.68	25
25	$3.7 \times 10^{-5}$	408	0.27	7.1	—	31
26	$2.4 \times 10^{-5}$	407	0.27	7.0	1.48	37
27	$1.6 \times 10^{-5}$	378	0.25	6.0	1.59	44
28	$1.6 \times 10^{-5}$	330	0.22	4.7	0.75	44
29	0	233	0.16	2.6	—	—

with seed latex R12/171. Even smaller values were observed for thermally induced polymerization with the smaller seed particles: the thermal  $\bar{n}_{SS}$  was 0.075 and 0.018 for latices R12/150 and R12/78, respectively. Clearly, styrene is not confined in its emulsion polymerization behaviour to the Smith-Ewart cases 2 and 3. Rather, at low initiator concentrations and at the particle sizes and particle concentrations used here, it displays case 1 behaviour with  $\bar{n}$  values  $< \frac{1}{2}$ .

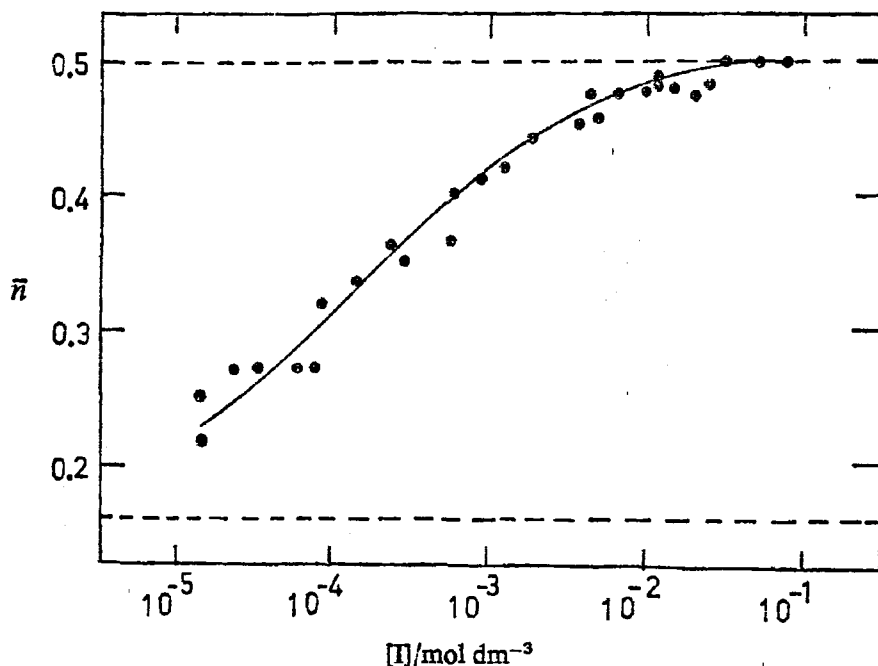


FIG. 3.—Plot of the average number of free radicals per particle as a function of the initiator concentration  $[I]$  for seed latex R12/171.

#### ENTRY AND FIRST-ORDER LOSS RATE COEFFICIENTS

The rate of approach to the apparent steady state could be measured for the lower initiator concentrations. The long-time slope and intercept method outlined above was then used to determine  $\rho$  and  $k$  [eqn (9) and (10)]. The results are presented in table 2.

The values of  $k$  so obtained are apparently randomly distributed about their mean value and exhibit no systematic variation with the initiator concentration  $[I]$ . This supports our assumption that  $k$  is in fact independent of  $[I]$ , within experimental error, for a given seed latex. The average value determined for latex R12/171 at 50°C was  $k = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . This appears to provide the first accurate measurement of the first-order loss rate coefficient for any emulsion polymerization system.

The values for the rate coefficients for entry calculated from eqn (9) show an inevitable scatter due to experimental uncertainties. Some of this scatter can be eliminated by assigning a constant value to  $k$  and combining this with the value of  $\bar{n}_{SS}$ , calculated as outlined above, to yield  $\rho$  since from eqn (9) and (10)

$$\rho = \bar{n}_{SS}k / (1 - 2\bar{n}_{SS}). \quad (12)$$

These values are presented in table 2. Again, they appear to provide the first direct, accurate measurements of the entry rate coefficient in emulsion polymerization systems.

As shown in fig. 4, it was found that  $\rho$  could be fitted accurately by the relation:

$$\rho = \rho_0 + 0.17[I]^{0.60}, \quad (13)$$

with  $\rho$  expressed in  $s^{-1}$  and  $[I]$  in  $\text{mol dm}^{-3}$ . The thermal entry rate coefficient  $\rho_0$  at  $50^\circ\text{C}$  was estimated from runs without added initiator to be  $2.6 \times 10^{-4} s^{-1}$ .

The observed dependence of  $\rho$  on  $[I]^{0.60}$ , rather than  $[I]^{1.0}$ , suggests that the radical capture efficiency must have been  $< 100\%$ . Actual capture efficiencies were estimated by calculating the rate of production of free radicals using the empirical formula of Gardon;<sup>7</sup> because the experimental values of  $\rho$  displayed considerable scatter, the values of  $(\rho - \rho_0)$  given by eqn (13) were used in these calculations. At constant numbers of seed particles, the capture efficiency decreased from  $\approx 50\%$  at the lower initiator concentrations studied to  $< 5\%$  at the higher values for  $[I]$  (see table 2). Note that the absolute values so obtained depend critically upon the

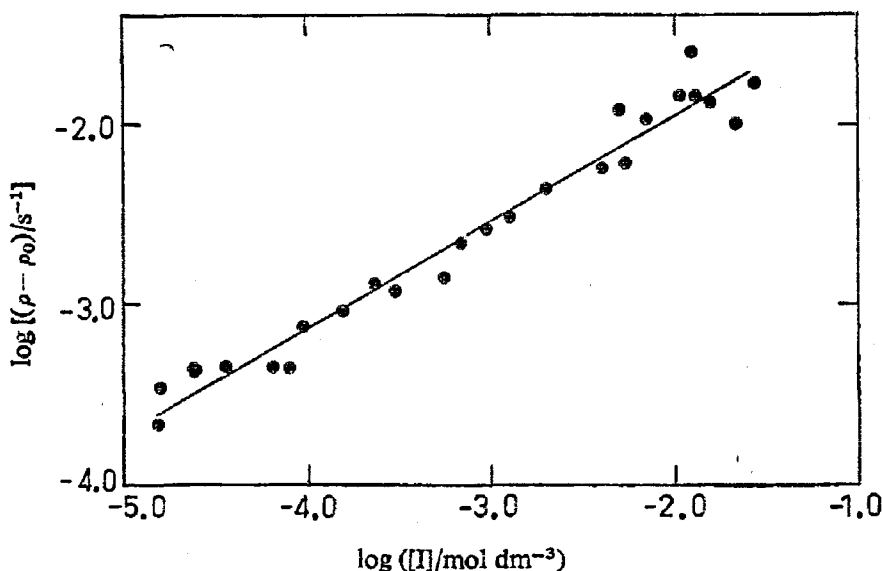


FIG. 4.—Plot of the rate of entry of free radicals due to initiator as a function of the initiator concentration  $[I]$ .

rectitude of Gardon's formula. Moreover, the values at lower initiator concentrations are likely to be underestimates because we have ignored the contribution from thermal initiation. The decrease in the efficiency of radical capture by the particles is consistent with a significant increase in the mutual termination of oligomeric free radicals in the aqueous phase as the initiator concentration increases. This would be expected because more free radicals are generated per unit time at higher initiator concentrations. Consequently, at constant particle numbers there is a greater probability of a particular free radical undergoing bimolecular termination in the aqueous phase rather than being captured by a particle, as the initiator concentration increases. Further support for this hypothesis is obtained when it is realized that the entry of oligomeric free radicals derived from the primary sulphate anion free radicals will be retarded by Coulombic repulsion, since the particles are also negatively charged.

The evaluation of  $\rho$  and  $k$  using eqn (9) and (10) permits the functional form predicted by eqn (6) to be tested. The comparison between theory and experiment is shown in fig. 5 for the first 3% of conversion of monomer to polymer. The theoretical curves predicted by eqn (6) are clearly in excellent accord with the experimental data. We conclude that the experimental results for seeded emulsion polymerization

of styrene can be adequately accounted for by a model that incorporates a constant rate of entry of free radicals into the particles, coupled with first-order (or pseudo-first-order) loss of free radicals and rapid bimolecular termination within the particles.

If the observed first-order loss process is exit, then it is surprising that our data can be successfully interpreted without invoking re-entry of the free radicals that have diffused from the particles. This is further emphasized by the fact that such free radicals are likely to be uncharged and thus to be unimpeded in their re-entry by any repulsive Coulombic interactions. Re-entry can be incorporated into the formulation given above by replacing  $\rho$  by  $\rho + f\bar{n}k$ , where  $f(0 \leq f \leq 1)$  is the efficiency of re-entry. If we employ the values of  $\bar{n}_{ss}$ ,  $\rho$  and  $k$  given in table 2 (computed ignoring re-entry), we find that at the lowest initiator concentrations employed here

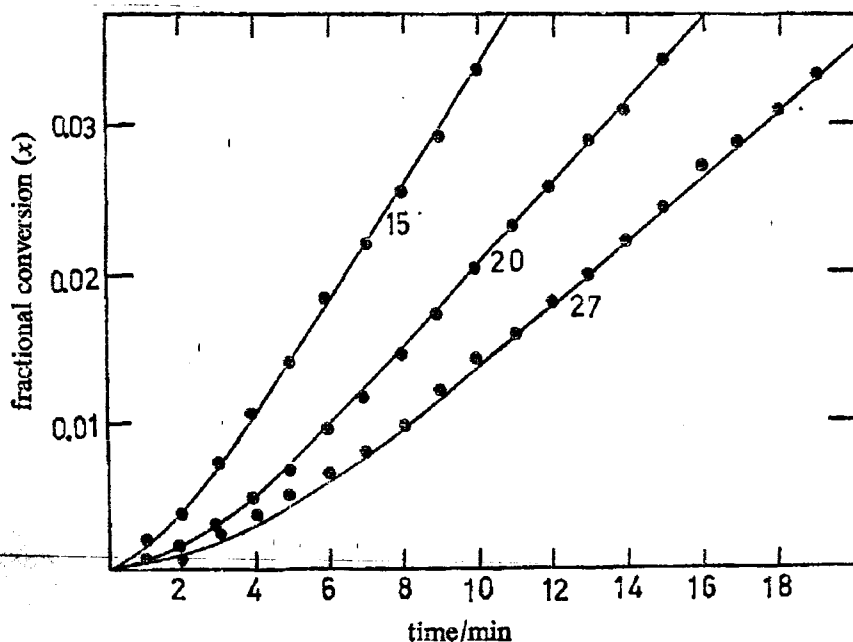


FIG. 5.—Plots of fractional conversion ( $x$ ) against time for latex R12/171. The points are experimental whereas the full lines were calculated using eqn (6). Identifying run numbers are given in table 2.

the value of  $\bar{n}k$  is comparable to  $\rho$  (e.g., for run 28,  $\rho = 4.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $\bar{n}_{ss}k = 2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) whereas for the higher  $[I]$ ,  $\rho \gg \bar{n}k$  (e.g., for run 1,  $\rho = 3.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  and  $\bar{n}_{ss}k = 5.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Two alternative inferences may be drawn from our observed good agreement between theory and experiment displayed in fig. 5: either our kinetic data are insensitive to re-entry (e.g., there may be some kinetic mechanism that adventitiously cancels the effects of re-entry) or the re-entry efficiency parameter  $f$  is very small. In the latter case, the radicals that diffuse from the particles must be terminated either in the aqueous phase or on the surface of the latex particles.

A cogent argument supporting the basic concepts detailed here is the excellent agreement obtained between the value of  $k = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  derived from a  $\gamma$ -radiation relaxation study<sup>15</sup> and that  $[(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}]$  measured in these quite independent studies on exactly the same seed latex.

The values of  $\rho$  and  $k$  reported herein, when coupled with the rate constant for free radical transfer to monomer,<sup>18</sup> allow the nature of the molecular weight distribution of the polymer formed in the steady state of interval II to be specified. If we take an intermediate concentration of initiator, say  $\approx 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

(run 16 in table 2), then the value of  $\rho$  ( $\approx 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) implies that on average a free radical enters a particle every 6 min. An exit rate constant of  $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  implies the occurrence of an exit event every 15 min. The free radical transfer to monomer rate constant ( $k_{tr,M} = 1.4 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),<sup>18</sup> when coupled with the average value for  $C_M$  of  $5.8 \text{ mol dm}^{-3}$ , gives a transfer to monomer event every 12 s. Thus transfer to monomer occurs approximately 30 times between the entry of free radicals. In addition, exit occurs only after some 75 transfer events, *i.e.*, only about 1 % of the free radicals generated in the latex particles actually escape from the particle.

Diffusion theory<sup>19</sup> predicts that the collision rate of monomer molecules that swell the latex particles with the surface of the particles is  $3D/r^2$ , where  $r$  is the particle radius and  $D$  the diffusion coefficient of the monomer. We assume that only monomeric free radicals can escape from the particles. Of the free radicals, only a fraction  $k_{tr,M}/k_p$  (where  $k_p$  = propagation rate coefficient for a monomeric free radical) are monomeric, since such free radicals are created by transfer to monomer but destroyed by propagation. Therefore, the rate coefficient for collision of monomeric free radicals with the surface is  $3Dk_{tr,M}/k_p r^2$ . If we set  $k_p$  equal to the propagation rate coefficient for styrene (see below) and set, *e.g.*,  $D = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , then this formula predicts 10 collisions with the surface per second. As the exit rate constant for this particle size is only  $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , this calculation implies that only, say, 1 collision in 10 000 of the monomeric free radicals with the surface actually results in exit.

Two conclusions follow from the above calculations: firstly, the molecular weight distribution of the polymer produced should be that relevant to a process dominated by transfer to monomer (*i.e.*, an exponential distribution function<sup>20</sup> with  $\langle M_w \rangle / \langle M_n \rangle = 2.0$ ); secondly, the mobility of the monomeric styrene radical within the particle should ensure that, even if the entrant free radical is anchored to the interface, polymer will be generated in the entire domain of the particle, rather than just in the sub-surface regions.<sup>21</sup>—Note, however, that these calculations ignore transfer to polymer.

#### MORE GENERAL TREATMENT OF THE DATA

The treatment of the data up to this point has assumed that the system behaves "ideally", by which we mean that (i) re-entry can be neglected and bimolecular termination is instantaneous, (ii) the kinetic parameters  $\rho$  and  $k$  are independent of the swollen particle volume  $V_s$  and (iii) the monomer concentration  $C_M$  is likewise independent of  $V_s$ . We now lift some of these restrictions to interpret the finer details of our data. We carry this out in the first instance by assuming that  $\bar{n}$  is essentially independent of size so as to obtain approximate functional forms for the various parametric dependencies involved. The validity of these approximate functional forms is then checked by exact numerical solutions to the complete kinetic equations. We subsequently show that accurate agreement between theory and experiment can be achieved by permitting some slight variation in the various parameters.

#### DEPENDENCE OF $C_M$ ON $x$

The monomer concentration  $C_M$  within the particles is only weakly dependent upon the fractional conversion  $x$  (*i.e.*, on the particle volume  $V_s$ ).<sup>22</sup> This dependence arises, *e.g.*, from changes in the surface free energy of the particles with size. An expression for the variation of  $C_M$  with unswollen particle radius, and hence  $x$ , has

been given by Gardon.<sup>7</sup> Its application requires knowledge of a number of parameters which vary from latex to latex, such as the interfacial free energy and the surfactant concentration at the surface, and which are difficult to evaluate. We therefore adopt an alternative, more empirical approach.

Since  $C_M$  varies only slowly with particle size, we may assume empirically that  $C_M$  varies linearly with  $x$  over the apparent steady state region:

$$C_M = C_M^0(1 - \xi x), \quad (14)$$

where  $\xi$  is a constant and  $C_M^0$  is the value of  $C_M$  linearly extrapolated to  $x = 0$ . This variation must be incorporated into any differential equation for  $x$ . Replacing eqn (5), we now have:

$$\frac{dx}{dt} = \hat{A}C_M(x)\bar{n}_{ss}(x, t), \quad (15)$$

where  $\hat{A}(= k_p N_c / n_0^M N_A)$  is independent of  $x$  and  $t$ . Combining eqn (14) and (15), we obtain

$$dx/dt = \bar{n}_{ss}\hat{A}C_M^0(1 - \xi x). \quad (16)$$

Consider seeded emulsion polymerisations with high initiator concentrations. Under these conditions, re-entry is unquestionably negligible. Moreover,  $\bar{n}_{ss}$  can be set equal to  $\frac{1}{2}$  in eqn (15). The variation of  $C_M$  with  $x$  can then be found from a plot of  $dx/dt$  against  $x$ . This will be linear if eqn (14) is obeyed.

Some characteristic plots of  $dx/dt$  against  $x$  are shown in fig. 6. Note that the oscillations of the points inherent in these plots are artifacts of the numerical method used to differentiate the experimental data. At low initiator concentrations, the variation of  $dx/dt$  with  $x$  was negligible. At higher initiator concentrations, however, a decrease in the instantaneous rate of polymerization of up to 10% was evident over the interval II region. In conformity with eqn (16), the instantaneous rate decreased

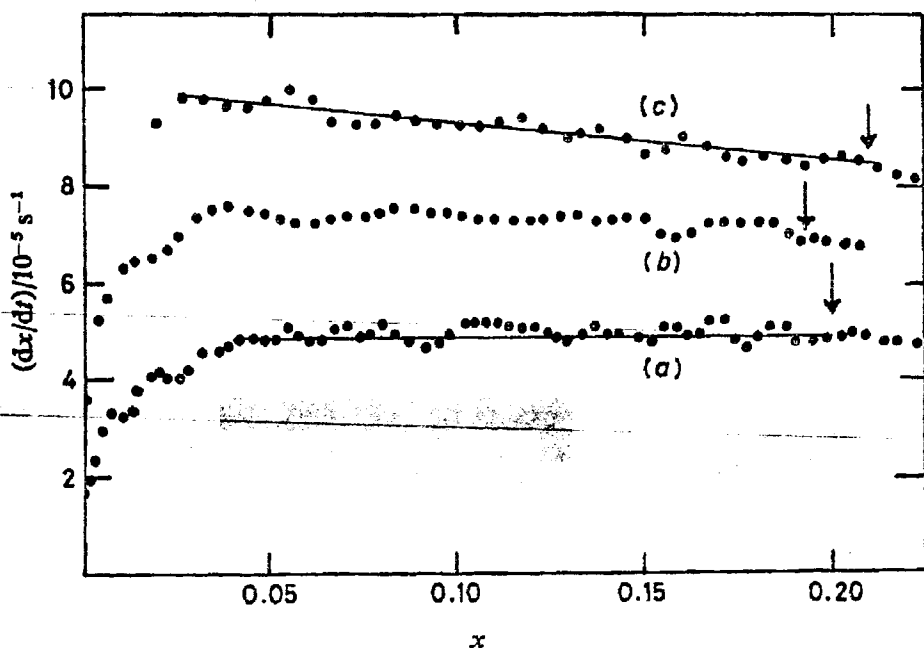


FIG. 6.—Instantaneous rate of polymerization ( $dx/dt$ ) as a function of the fractional conversion ( $x$ ). The arrows indicate the end of interval II.  $[I] = (a) 8.3 \times 10^{-5}$ ,  $(b) 9.5 \times 10^{-4}$  and  $(c) 5.4 \times 10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ .



linearly with  $x$ , except at small and large  $x$ . It is reasonable to assume that the sudden non-linearity in  $dx/dt$  that commenced at large  $x$  is due to the transition from interval II to interval III. Moreover, the rate increase apparent at small  $x$  corresponds to the approach to the approximate steady state (*i.e.*, when  $\bar{n} < \bar{n}_{ss}$ ).

The mean value obtained for  $\xi$  from the slopes and intercepts of plots of  $dx/dt$  against  $x$  for ten high initiator concentrations ( $[I] > 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) was  $0.63 \pm 0.18$ .

The value of  $C_M$  when the system undergoes transition from interval II to interval III ( $C_M^T$ ) can be found by estimating the value of  $x$  (denoted by  $x^T$ ) at which the plot of  $x$  against  $t$  undergoes a change of slope after the approximate steady state. The transitional value is related to  $C_M^0$  by

$$C_M^0 = C_M^T(1 - \xi x^T)^{-1}.$$

Fifteen determinations of  $C_M^0$  in this fashion yielded an average value of  $6.24 \pm 0.03 \text{ mol dm}^{-3}$ . Accordingly, at high initiator concentrations and in the apparent steady state domain, we may write for the R12/171 seeded system:

$$C_M/\text{mol dm}^{-3} = 6.24 - 3.9x$$

so that  $dC_M/dx = -3.9 \text{ mol dm}^{-3}$ . This may be compared with the value of approximately  $-5 \text{ mol dm}^{-3}$  obtained by van der Hoff<sup>22</sup> for a system that had a different surfactant, different surface charge density and different particle size, all of which would affect  $dC_M/dx$ .

#### PROPAGATION RATE CONSTANT $k_p$

We may now use the interval II steady state results to derive a value for  $k_p$  using eqn (16), together with the relation  $\hat{A} = k_p N_e / n^M N_A$ . The mean value so calculated from 10 runs was  $258 \pm 7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which is in good agreement with the value of  $240 \pm 90 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  reported for  $k_p$  in the Polymer Handbook<sup>18</sup> for styrene at  $50^\circ\text{C}$ . Such agreement provides strong confirmatory evidence of the correctness of our interpretation, especially for our assignment of  $\bar{n}_{ss} = \frac{1}{2}$  for high  $[I]$ .

#### VARIATION OF $k$ WITH PARTICLE SIZE

In order to determine how  $k$  varies with particle size, kinetic experiments were performed with seed latices R12/78 and R12/150, whose sizes differed from that of R12/171 reported above. Unfortunately, with these smaller particles it was not possible to perform runs with initiator concentrations sufficiently high to obtain  $\bar{n}$  values of  $\frac{1}{2}$ , since such initiator concentrations would have been in excess of the electrolyte concentration that coagulated the latex. Accurate values for  $C_M$  were therefore lacking for these seed particles. To overcome this problem, values for  $\bar{n}$  were determined from the interval III results for these systems<sup>23</sup> and the exit rate coefficients, relative to latex R12/171, calculated. This permitted the absolute values for  $k$  to be determined.

Diffusional theories<sup>3, 19, 24, 25</sup> suggest that the rate coefficient for exit of free radicals should be inversely proportional to the surface area of the swollen latex particles [calculated from eqn (27) and (28), with  $x = 0$ ; see below]. Smith and Ewart,<sup>5</sup> on the other hand, proposed an  $r^{-1}$  dependence,  $r$  being the swollen particle radius. It can be seen from fig. 7 that the experimental rate coefficients for first-order loss obeyed an  $r^{-2}$  dependence quite accurately, the straight line passing through the origin within the limits of experimental error. The slope of this plot is found to be  $6 \pm 1 \text{ s}^{-1} \text{ nm}^2$ . These results strongly suggest that the first-order loss process

is the exit of free radicals from the particles, rather than some pseudo-first-order step that results in non-propagating species.

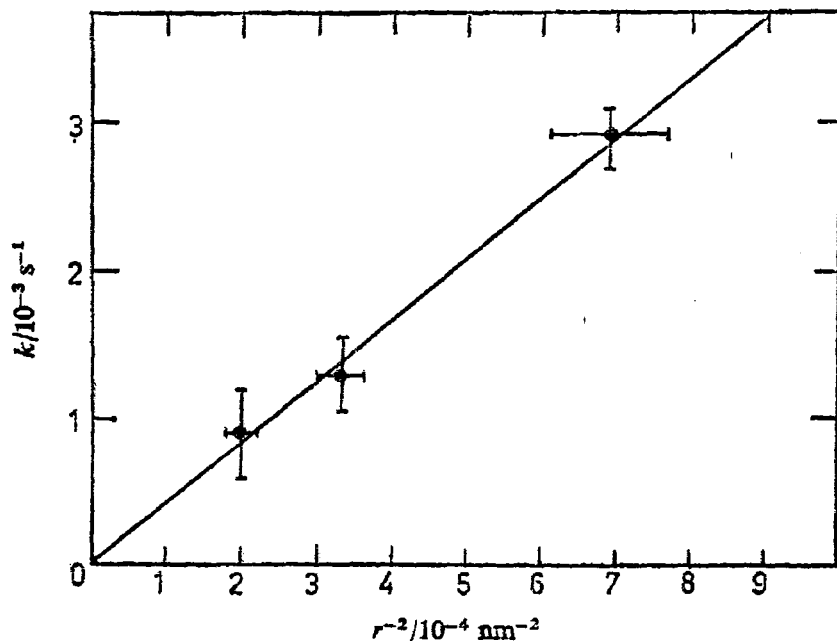


FIG. 7.—Exit rate constant ( $k$ ) as a function of the inverse square of the swollen particle radius ( $r$ ).

#### APPARENT STEADY STATE

The question of whether a true steady state is achieved in interval II of an emulsion polymerization is a complex matter. Both Gardon<sup>7</sup> and van der Hoff<sup>22</sup> have stressed that  $C_M$  is dependent upon the extent of conversion of monomer to polymer. Moreover, Ugelstad and Hansen<sup>3</sup> have noted that, unless  $\bar{n} = \frac{1}{2}$ , a steady state value for  $\bar{n}$  would not be achieved because of the size dependence of the rate coefficients. In what follows we incorporate these concepts into the discussion of the fine details of our results.

We firstly subject our data to a rigorous test to see if the apparent steady state shows any small but significant time variation. Fig. 6 shows that the rate of the seeded emulsion polymerization of styrene displayed a small (< 10 %) decrease in the apparent steady state region at high initiator concentrations. This decrease was not apparent at low initiator concentrations, however. The reasons for this seemingly contradictory behaviour can now be elaborated.

The apparent steady state value of  $\bar{n}$  is given by eqn (8) as  $\bar{n}_{ss} = \rho/(k+2\rho)$ . The preceding section showed that  $k$  decreased with increasing particle size and thus it should decrease with increasing fractional conversion  $x$ . The rate coefficient for entry  $\rho$  would likewise be expected to increase with increasing  $x$ , unless, of course, the efficiency of radical capture was 100 %, which was not so in these experiments. An increase in  $\rho$  would be expected in light of the increasing surface area of the particles. Because of the dependence of both  $\rho$  and  $k$  upon  $x$ ,  $\bar{n}_{ss}$ , if <  $\frac{1}{2}$ , would not be expected to be strictly constant with increasing  $x$  in the apparent steady state region. Rather, the foregoing discussion suggests that  $\bar{n}_{ss}$  should increase, albeit very slightly, with increasing particle size and thus increasing  $x$ . As noted by Ugelstad and Hansen,<sup>3</sup> a true steady state with regard to  $\bar{n}$  is therefore not strictly attained.

The exception to this behaviour occurs if  $\bar{n}_{ss} = \frac{1}{2}$  as a consequence of  $\rho \gg k$ , (*i.e.*, at high initiator concentrations) because  $\bar{n}_{ss}$  is independent of both  $\rho$  and  $k$  under these conditions. As a consequence, the small decrease in  $C_M$  with  $x$  manifests itself as a small decrease in the instantaneous rate of polymerization at high initiator concentrations. This is what was observed experimentally. Thus there exists a steady state in  $\bar{n}$ , even though the instantaneous rate decreases at high initiator concentrations.

In contrast, the apparently constant rate of polymerization observed for low initiator concentrations appears to arise from the balancing of two opposing effects:  $\bar{n}_{ss}$  increases with increasing  $x$  whereas  $C_M$  decreases. Paradoxically, therefore, the constant instantaneous rate of polymerization observed at low initiator concentrations occurs, even though a steady state is strictly not achieved, because  $\bar{n}$  is  $< \frac{1}{2}$ .

The validity of the foregoing concepts was verified by numerical calculations to be presented in the next section.

#### NUMERICAL SOLUTION OF THE COMPLETE NON-LINEAR KINETIC EQUATIONS

The detailed development presented previously assumed that the various rate coefficients and  $C_M$  were time (*i.e.*, volume) independent. We will now lift these restrictions by assuming that the functional forms developed above are correct and solve the complete, non-linear kinetics equations. The numerically exact solutions so obtained can be used to check the accuracy of our previous assumptions.

The complete equations for a monodisperse emulsion system describing interval II polymerization kinetics, allowing volume and monomer concentrations to vary, are as follows:

$$\frac{dN_0}{dt} = -\rho N_0 + kN_1 + 2cN_2, \quad (17)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho N_0 - (\rho + k)N_1 + (\rho + 2k)N_2, \quad (18)$$

$$\frac{dx}{dt} = \hat{A}C_M\bar{n}, \quad (19)$$

where the rate coefficients  $\rho$ ,  $k$ ,  $c$  and  $C_M$  will now be permitted to vary with the  $N_i$ , with  $x$  and with time. We include here the terms involving  $N_2$ , the fraction of particles containing two free radicals, in order to lift the restriction of instantaneous bimolecular termination. As we assume that the populations of particles containing more than two free radicals are negligible, we evaluate  $N_2$  from

$$N_2 = 1 - N_0 - N_1, \quad (20)$$

so that

$$\bar{n} = N_1 + 2N_2. \quad (21)$$

To allow the rate coefficients in eqn (17) and (18) to vary with the fractional conversion, we put

$$k = k^0/r^2 \quad (22)$$

$$c = k_t/(4\pi r^3/3)N_A, \quad (23)$$

$k_t$  being the bulk bimolecular termination rate coefficient.<sup>5</sup> To allow for the size dependence of  $C_M$ , we invoked eqn (14). The functional dependence of  $\rho$  upon  $r$  has not been established in these experiments. We postulate that:

$$\rho = \rho' r^\alpha \exp\{-\beta t\}, \quad (24)$$

where  $\beta$  is the rate coefficient for initiator decomposition and the exponent  $\alpha$  is unknown (simple surface area dependence would suggest  $\alpha = 2$ , which was the value adopted).

Finally, we can establish a relation between the particle radius  $r$  (or its swollen volume  $V_s = 4\pi r^3/3$ ) and the fraction conversion  $x$ , as follows. Since all polymer is present within the particles, we have:

$$g^p = g_0^p + xg_0^M \quad (25)$$

where  $g^p$  denotes the total mass of polymer and  $g_0^p$  and  $g_0^M$  the initial masses of polymer and monomer within the particles. If we assume that monomer and polymer behave ideally within the particles, we have the following relationship:

$$C_M = g^M m^{-1} / (g^p/d^p + g^M/d^M). \quad (26)$$

Here  $m$  is the molecular weight of monomer,  $g^M$  the mass of monomer present within the particles at any time and  $d^p$  and  $d^M$  the densities of polymer and monomer, respectively. This may be rearranged as follows:

$$g^M/g^p = d^M C_M m / (d^p d^M - C_M m d^p). \quad (27)$$

Finally, again assuming ideality, we have from eqn (25) the following relation between swollen volume  $V_s$  and fraction conversion:

$$V_s(x) = N_0^{-1} (g_0^p + xg_0^M) [(d^p)^{-1} + (g^M/g^p)(d^M)^{-1}] \quad (28)$$

where  $g^M/g^p$  is found from eqn (27).

Clearly eqn (14) and (17)-(28) are difficult to solve analytically. They can however, be solved numerically using the Gear algorithm<sup>26</sup> for the solution of stiffly coupled differential equations (the stiff coupling arising because one of the eigenvalues of the linearized equations corresponds to a very short time-scale).

Using the values for the various parameters set forth above, numerical solutions were obtained for values of  $\rho$  spanning the range of initiator concentrations employed

TABLE 3.—THEORETICAL VARIATIONS IN THE KINETIC PARAMETERS FOR RUN 23

time /min	$x$	$dx/dt$ / $10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$C_M$ /mol dm <sup>-3</sup>	$\bar{n}$	$\rho/10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$k/10^{-3} \text{ s}^{-1}$
0	0.000	—	6.24	0.000	—	—
5	0.005	2.70	6.22	0.138	6.62	1.25
10	0.015	3.94	6.18	0.203	6.68	1.23
15	0.028	4.51	6.13	0.234	6.75	1.22
20	0.042	4.78	6.08	0.250	6.81	1.21
25	0.056	4.90	6.02	0.259	6.88	1.20
30	0.071	4.95	5.96	0.264	6.95	1.18
35	0.086	4.97	5.91	0.268	7.01	1.17
40	0.101	4.97	5.85	0.271	7.07	1.16
45	0.116	4.97	5.79	0.273	7.13	1.15
50	0.131	4.96	5.73	0.276	7.18	1.14
55	0.145	4.94	5.67	0.278	7.23	1.14
65	0.175	4.91	5.56	0.281	7.32	1.12
75	0.204	4.81	5.40	0.284	7.34	1.12

$$\rho_{\text{calc}} = 7.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \quad \rho_{\text{exp}} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \quad k_{\text{calc}} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \quad k_{\text{exp}} = 1.24 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

in our experimental study. Table 3 shows typical variation in  $\rho$ ,  $k$ ,  $C_M$  and  $\bar{n}$ , both over the time required to reach the steady state and over the approximate steady state region itself. These variations are seen to be less than the experimental uncertainties detailed for these quantities in the previous sections under the assumption that the appropriate rate constants were time invariant.

The good agreement that can be achieved between the experimental results and the full theoretical analysis is illustrated in fig. 8. Plots of  $x$  against  $t$  are not sufficiently sensitive to exhibit the differences that arise from the size dependence of the kinetic parameters and  $C_M$  and it is necessary to resort to plots of  $dx/dt$  against  $t$  to display these differences. It is clear from fig. 8 that the theory accurately predicts the small decrease in instantaneous rate observed at high initiator concentrations, as well as the almost constant instantaneous rate found at low initiator concentrations. This confirms the ideas set forth in the preceding section.

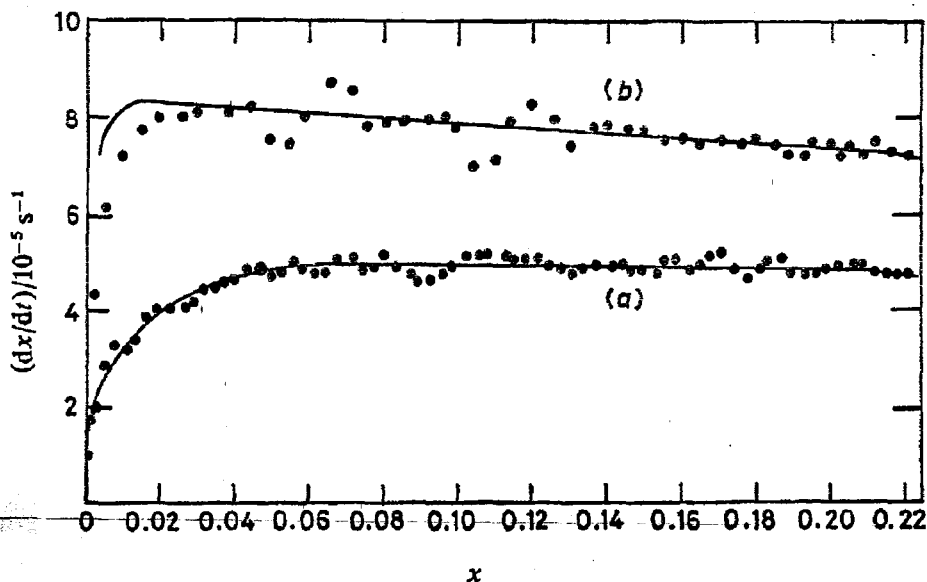


FIG. 8.—Plots of instantaneous rate ( $dx/dt$ ) as a function of the fraction conversion ( $x$ ). The points are experimental whereas the full lines are calculated from eqn (14) and (17)-(28). Identifying run numbers given in table 2.  $[I] = (a) 8.3 \times 10^{-3}$  and  $(b) 1.6 \times 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ .

The  $x$  against  $t$  data derived from numerical solutions such as these could be employed in two ways. The first is to "fine tune" the various parameters ( $C_M^0$ ,  $\zeta$ ,  $k^0$ ,  $\alpha$ , etc.) so as to bring about better agreement between theory and experiment. The calculations, however, were found to be quite insensitive to the values adopted for  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $c$ . Moreover, because the average values obtained by the slope and intercept method were not significantly different from those calculated from the full theory, variation of the various parameters was not considered justified in this study.

Secondly, it is possible to treat the numerical solutions of eqn (14) and (17)-(28) in the same manner as was the experimental data. The results obtained are shown in table 3 as  $\rho_{\text{calc}}$  and  $k_{\text{calc}}$ ; it can be seen that they lie very close to the values obtained from the actual experimental data (shown in the table as  $\rho_{\text{exp}}$  and  $k_{\text{exp}}$ ). Moreover, the values for these and the other parameters are also quite acceptably close to the actual mean values obtained from the numerical simulation, over the range examined. These numerically exact solutions, therefore, strongly suggest that the approximations made in our data treatment are justified to within our experimental accuracy.

## CONCLUSIONS

The studies reported here on the seeded emulsion polymerization of styrene have provided for the first time accurate values for the rate coefficients for first-order loss (exit) and free radical entry into the particles. This was achieved by measurement of both the apparent steady state and the approach to the steady state.

The results show clearly that for styrene emulsion polymerization, the average number of free radicals per particle in the steady state may have values significantly  $< \frac{1}{2}$  (i.e., styrene may follow Smith-Ewart case 1 kinetics) at lower initiator concentrations. This appears to be a consequence of a first-order free radical loss process. The rate coefficient for this process was found to be inversely proportional to the square of the swollen radius of the particle (i.e., to the particle surface area) over the range studied. This is consistent with the loss process being exit of free radicals from the particles. The dependence of the entry rate coefficient upon the initiator concentration suggests that radical capture was relatively inefficient in the systems studied. The efficiency of radical capture, however, increased with decreasing initiator concentration for a constant number of seed latex particles.

The existence of a background initiation process that causes polymerization to proceed in the absence of added initiator has been detected for styrene. This appears to be the emulsion polymerization analogue of the thermally induced bulk polymerization of styrene.

The validity of the assumptions involved in our treatment of the data is strongly supported by the excellent agreement obtained between the values reported here for the monomer concentration within the particles ( $C_M$ ) and also the rate coefficients for propagation ( $k_p$ ), background thermal entry ( $\rho_0$ ) and first-order loss ( $k$ ) and those reported elsewhere.

The work reported herein provides compelling evidence that in interval II styrene emulsion polymerization follows the general kinetic mechanisms detailed by Harkins<sup>27</sup> and by Smith and Ewart.<sup>5</sup>

The support of the Australian Research Grants Committee is gratefully acknowledged, as is the award of a Commonwealth Postgraduate Scholarship for B. S. H. The Electron Microscope Unit of the University of Sydney is thanked for its generous provision of facilities. Gottfried Lichti is also thanked for helpful discussion.

<sup>1</sup> D. C. Blackley, *Emulsion Polymerization* (Applied Science, London, 1975).

<sup>2</sup> J. W. Vanderhoff, in *Vinyl Polymerization*, ed. G. E. Hamm (Dekker, New York, 1969), vol. 1, part 2, chap. 1.

<sup>3</sup> J. Ugelstad and F. K. Hansen, *Rubber Chem. Technol.*, 1976, 49, 536.

<sup>4</sup> J. L. Gardon, in *High Polymers*, ed. C. E. Schildknecht and I. Skeist (Wiley, New York, 1977), vol. 29, chap. 6.

<sup>5</sup> W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 592.

<sup>6</sup> J. L. Gardon, *Rubber Chem. Tech.*, 1970, 43, 74.

<sup>7</sup> J. L. Gardon, *J. Polymer Sci. Part A-1, Polymer Chem*, 1968, 6, 623, 643, 665, 687, 2853, 2859; 1971, 9, 2763.

<sup>8</sup> B. S. Hawkeitt, D. H. Napper and R. G. Gilbert, *J.C.S. Faraday I*, 1975, 71, 2288; 1977, 73, 690.

<sup>9</sup> J. Romatowski and G. V. Schulz, *Makromol. Chem.*, 1965, 85, 187.

<sup>10</sup> G. J. M. Ley, C. Schneider and D. O. Hummel, *J. Polymer Sci. Part C, Polymer Symposia*, 1969, 27, 119.

<sup>11</sup> N. G. Wrigley, *J. Ultrastructure Res.*, 1968, 24, 454.

<sup>12</sup> W. Patnode and W. J. Scheiber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 3449.

<sup>13</sup> M. H. George, in *Vinyl Polymerization*, ed. G. E. Ham (Dekker, New York, 1967), vol. 1, part 1, chap. 3.

- <sup>14</sup> R. H. Boundy, R. F. Boyer and S. M. Stoesser, *Styrene: Its Polymers, Copolymers and Derivatives* (Reinhold, New York, 1962).
- <sup>15</sup> S. W. Lansdowne, R. G. Gilbert, D. H. Napper and D. F. Sangster, *J.C.S. Faraday I* 1980, 76, 1344.
- <sup>16</sup> R. M. Haward, *J. Polymer Sci.*, 1949, 4, 273.
- <sup>17</sup> P. E. M. Allen and C. R. Patrick, *Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions* (Horwood, Chichester, 1974), p. 406.
- <sup>18</sup> *Polymer Handbook*, ed. J. Bandrup and E. H. Immergut (Wiley, New York, 2nd edn, 1975).
- <sup>19</sup> E. A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry* (Pergamon, London, 1957), p. 1173.
- <sup>20</sup> G. Lichti, R. G. Gilbert and D. H. Napper, *J. Polymer Sci. Chem. Ed.*, accepted for publication.
- <sup>21</sup> D. H. Napper, *J. Polymer Sci. Part A-1, Polymer Chem.*, 1971, 9, 2089.
- <sup>22</sup> B. M. E. van der Hoff, in *Polymerization and Polycondensation Processes* (American Chemical Society Advances in Chemistry Series, New York, 1962), 34, 1.
- <sup>23</sup> B. S. Hawkett, D. H. Napper and R. G. Gilbert, to be published.
- <sup>24</sup> M. Harada, M. Nomura, W. Eguchi and S. Nagata, *J. Chem. Eng. Japan*, 1971, 4, 54.
- <sup>25</sup> J. Ugelstad and P. C. Mork, *Brit. Polymer J.*, 1970, 2, 31.
- <sup>26</sup> C. W. Gear, *Numerical Initial Boundary Problems in Ordinary Differential Equations* (Prentice-Hall, New York, 1971).
- <sup>27</sup> W. D. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, 69, 1428; *J. Polymer Sci.*, 1947, 5, 217.

(PAPER 9/945)