



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

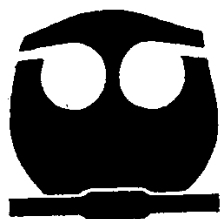
---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**MODELADO MATEMÁTICO DE LA  
POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN  
UTILIZANDO MEDIDAS EXPERIMENTALES  
Y SUS DERIVADAS.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :  
INGENIERO QUÍMICO  
P R E S E N T A :  
JOSÉ ESTEBAN LÓPEZ AGUILAR**



**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. Alma Rosa Griselda Zetina Vélez.  
Vocal Prof. Francisco López-Serrano Ramos.  
Secretario Prof. Rafael Herrera Nájera.  
1er. Suplente Prof. Martha Imelda Moreno Bravo.  
2do. Suplente Prof. Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva.

Tema desarrollado en la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Conjunto E, Edificio de Ingeniería Química.

Asesor del tema:

Dr. Francisco López-Serrano Ramos \_\_\_\_\_

Sustentante:

José Esteban López Aguilar \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTOS.**

Dedico este trabajo a mis padres, Esteban y Guadalupe, personas a quienes debo lo que soy y que me han brindado el apoyo, la paciencia y la orientación incondicionales a lo largo de toda mi vida. También va dedicado a mis hermanos y sobrinos Guadalupe, Manuel, Paulina, Alejandro, Diana, José Luis, Angélica, José Luis y Ana Karen, personas fundamentales en mi vida.

Extiendo la dedicatoria a mi abuelo, Miguel Aguilar Nieto, que ha sido un gran ejemplo a seguir, y a toda la familia Aguilar, quienes han formado parte de mi desarrollo.

Agradezco a mi asesor, el Dr. Francisco López-Serrano Ramos, por apoyarme en la realización de este trabajo.

Por sus observaciones y comentarios, a la Profesora Alma Rosa Zetina Vélez, al Dr. Rafael Herrera Nájera y al Dr. Enrique Chávez Castellanos.

Y la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser una institución que nos da la oportunidad de desarrollarnos en todos los ámbitos de la vida.

## ÍNDICE.

ÍNDICE	4
ABREVIATURAS	5
I. ANTECEDENTES.	9
Polimerización en microemulsión. Generalidades.	9
Avances en el modelado de la MEP.	16
II. OBJETIVO Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO.	25
III. MODELO MATEMÁTICO.	27
IV. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	31
V. PROPUESTA DE RESOLUCIÓN AL PROBLEMA.	33
La técnica integro-diferencial	33
Pasos de la técnica integro-diferencial	35
Datos experimentales.	38
VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS.	40
Caso 1. Metacrilato de hexilo (C <sub>6</sub> MA).	40
Caso 2. Metacrilato de butilo (nC <sub>4</sub> MA).	49
Caso 3. Estireno (STY).	55
VII. CONCLUSIONES.	63
VIII. TRABAJO FUTURO.	66
IX. REFERENCIAS.	67
APÉNDICE A. MODELOS MATEMÁTICOS PREVIOS.	70
APÉNDICE B. ECUACIONES EMPÍRICAS PARA EL AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES	77

## ABREVIATURAS.

$A$	Cantidad definida en el modelo mecanístico que contiene a $N_1$ y representa la derivada de la conversión calculada por el modelo, $s^{-1}$ .
$A_c$	Constante que contiene características del sistema analizado, modelo mecanístico, $s^{-1}$ .
$A_e$	Derivada que proviene del ajuste de datos experimentales de conversión contra tiempo, $s^{-1}$ .
$B$	Cantidad definida en el modelo mecanístico que contiene a $N_0$ , $s^{-1}$ .
$b$	Parámetro exponencial de de Vries et al. (2001).
$C_{mon}^{part}$	Concentración de monómero en las partícula del modelo de Guo et al. (1992b).
$C_{mon0}^{part}$	Concentración inicial de monómero en las partícula del modelo de Guo et al. (1992b).
$C_m$	Concentración de monómero en las partículas, modelo mecanístico, $molL^{-1}$ .
$C_{mo}$	Concentración inicial de monómero en las partículas, modelo mecanístico, $molL^{-1}$ .
CMC	Concentración micelar crítica.
CTA	<i>Chain Transfer Agent</i> . Agente de transferencia de cadena.
$C_6MA$	Metacrilato de hexilo.
DDAB	<i>Didodecyldimethylammonium bromide</i> . Bromuro de didodecil dimetil amonio.
DTAB	<i>Dodecyltrimethylammonium bromide</i> . Bromuro de dodecil trimetil amonio.

$D_p$	Diámetro de partícula, $nm$ .
EP	<i>Emulsion Polymerization</i> . Polimerización en emulsión.
$K$	Constante de conversión en el cálculo del diámetro de partícula, modelo mecanístico, $nm\ cm^{-1}\ (cm^3)^{1/3}\ L^{-1/3}$ .
$k$	Coefficiente rapidez de desorción de radicales desde partículas, $s^{-1}$ .
$k_c$	Coefficiente de rapidez de reparto de monómero y tensoactivo desde micelas, $Lmol^{-1}s^{-1}$ .
$k_{coag}$	Coefficiente de rapidez de coagulación de partículas, $Lmol^{-1}s^{-1}$ .
$k_a, k_b, k_d, k_e, k_f, k_g, k_h, k_i$	Parámetros ajustables del modelo empírico para el suavizado de los datos experimentales de conversión en función del tiempo.
$k_p$	Constante de propagación, $Lmol^{-1}s^{-1}$ .
$k_{palc}$	Constante de propagación calculada, modelo mecanístico, $Lmol^{-1}s^{-1}$ .
KPS	<i>Potassium persulfate</i> . Persulfato de potasio.
MEP	<i>Microemulsion Polymerization</i> . Polimerización en microemulsión.
$M_w$	Peso molecular del monómero, $gmol^{-1}$ .
$M_n$	Peso molecular número promedio instantáneo, $gmol^{-1}$ .
$M_0$	Concentración inicial de monómero cargado al reactor, $molL^{-1}$ .
$\langle \overline{M}_n \rangle$	Peso molecular número promedio, $gmol^{-1}$ .
$m_T$	Masa total de monómero en el reactor, $g$ .
$m_{part}$	Masa de una partícula de polímero sin hinchar, $g\ part^{-1}$ .
nC <sub>4</sub> MA	Metacrilato de butilo.
$N_{Av}$	Número de Avogadro, $6.022 \times 10^{23}\ part\ mol^{-1}$ .

$N_m$	Concentración de micelas, $L^{-1}$ .
$N_{mo}$	Concentración inicial de micelas, $L^{-1}$ .
$N_T$	Concentración total de partículas vivas y muertas, $L^{-1}$ .
$N_0$	Concentración de partículas de polímero que no polimerizan o “muertas”, $L^{-1}$ .
$N_1$	Concentración de partículas de polímero que polimerizan o “vivas”, $L^{-1}$ .
$N_{1\text{modelo}}$	Concentración de partículas “vivas” calculada por el modelo mecanístico, $L^{-1}$ .
o/w	Microemulsión aceite / agua.
$r_p$	Radio de partícula, $cm$ .
$R_p$	Rapidez de polimerización, $molL^{-1}s^{-1}$ .
$R_t$	Rapidez de terminación, $molL^{-1}s^{-1}$ .
SANS	<i>Small-Angle Neutron Scattering</i> . Dispersión de neutrones de ángulo pequeño.
SDS	<i>Sodium Dodecyl Sulfate</i> . Dodecil sulfato de sodio.
STY	<i>Styrene</i> . Estireno.
tC <sub>4</sub> MA	Metacrilato de ter-butilo.
t	Tiempo de reacción, $s$ .
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea, $^{\circ}C$ .
Vazo-50	<i>2-2'-azobis(2-amidinopropane) hydrochloride</i> . Hidrocloruro de 2-2'-azobis (2-amidinopropano).
$V_p$	Volumen de partícula de polímero sin hinchar, $L$ .
w/o	Microemulsión agua / aceite.
$x$	Avance de reacción o conversión.



$x_e$	Avance de reacción o conversión experimental.
$x_m$	Conversión de micelas a partículas.
$\rho$	Coefficiente de rapidez de entrada de radicales a partículas, $s^{-1}$ .
$\rho_m$	Coefficiente de rapidez de entrada de radicales a micelas, $s^{-1}$ .
$\rho_p$	Densidad del polímero, $gL^{-1}$ .
$\sigma$	Desviación estándar de los parámetros.
$\sigma_p$	Desviación estándar de la conversión.

## I. ANTECEDENTES.

### **Polimerización en microemulsión. Generalidades.**

Con el auge que tiene la nanotecnología en la actualidad, se ha hecho de importancia vital la producción de materiales en dicha escala de tamaño y con propiedades específicas para aplicaciones especiales, como lo son medicina, alimentos, filtración, etc. Un proceso relativamente nuevo para la síntesis de materiales con dichas características es la polimerización en microemulsión (MEP, por sus siglas en inglés). Mediante este tipo de polimerización es posible obtener materiales con tamaños de partícula muy pequeños (10-50 nm) y pesos moleculares muy altos ( $>10^6$ ) (Mendizábal et al. 1998, Co et al. 2001a).

Una microemulsión es un fluido microestructurado, transparente y en equilibrio termodinámico formado por dos fases inmiscibles (agua y aceite), agente tensoactivo (jabón) y, a veces, otros aditivos (alcoholes y sales inorgánicas) (Puig 2003). En el caso concreto de una polimerización, estas especies son el monómero que se suspende en el agua mediante la acción del tensoactivo. El tensoactivo (o surfactante) por la estructura que posee (una parte polar y otra no polar) protege a las pequeñas gotas de monómero que se forman al agitar la mezcla. Los alcoholes se usan como cosurfactantes y las sales intervienen en la reacción de polimerización como agentes de transferencia, que sirven para el control del peso molecular. Al realizar un diagrama ternario de un sistema como éste, se puede observar que existen algunos comportamientos según las concentraciones de las especies involucradas, la temperatura, etc. Si la concentración de monómero es menor que la de agua, se pueden obtener microemulsiones aceite/agua (o/w), en las cuales la fase dispersa es el aceite; también se pueden obtener microemulsiones agua/aceite (w/o, mejor conocidas como microemulsiones inversas), en las cuales la

fase dispersa ahora es el agua (Puig 2003). En el caso de este estudio, se analiza la polimerización en microemulsiones o/w.

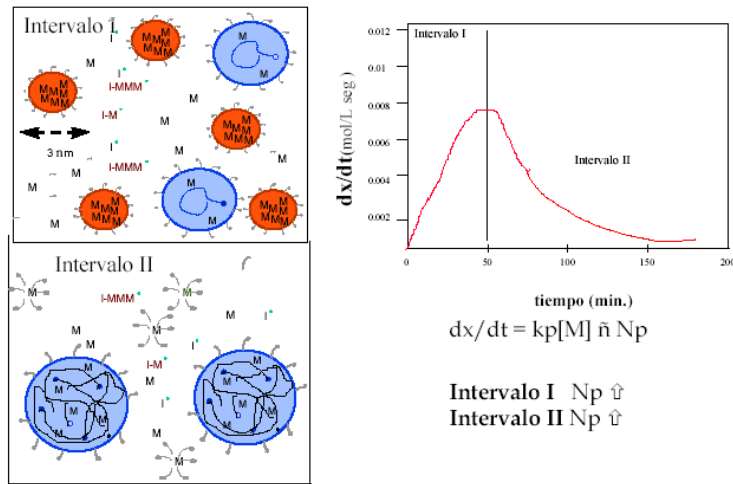
En general, al producto de una polimerización en emulsión se le conoce como látex (Antonietti y Tauer 2003, Puig 2003, Odian 2004), que es un sistema formado por partículas microscópicas dispersas en un medio acuoso. Estos látex se pueden usar directamente, sin más etapas de purificación. Por ejemplo, se pueden usar en pinturas y recubrimientos, con los aditivos y cargas necesarios.

Las reacciones de polimerización en emulsión, y sus variantes como la MEP, se llevan a cabo en un gran número de centros aislados dispersos en una fase continua externa. Esto se llama “polimerización compartimentada” (O dian 2004). Aunque las polimerizaciones en emulsión y microemulsión tienen características similares, existen diferencias clave entre los dos procesos. En la tabla 1 se contrastan las características de cada proceso.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de polimerización en microemulsión tiene dos etapas, una de las cuales es de aumento en la rapidez de reacción y otra de disminución en la rapidez de reacción. El gráfico de avance de reacción contra tiempo y una ilustración de lo que se supone pasa en el proceso de polimerización se muestran en la figura 1.

**Tabla 1.** Diferencias entre las polimerizaciones en microemulsión y emulsión (Puig 2003).

<b>Polimerización en Microemulsión (MEP).</b>	<b>Polimerización en Emulsión (EP).</b>
Tamaño de partícula: hasta de 10 nm (O dian 2004).	Tamaño de partícula: 200 nm (Gilbert 1995).
Concentración alta de tensoactivo. De 10 a 15 veces más que en EP.	Concentración baja de tensoactivo: 0.1 – 3% en peso con base en la fase acuosa.
Bajo contenido de polímero producido.	Alto contenido de polímero producido.
Relación 3/97 en peso monómero/agua cargados al reactor (de Vries et al. 2001).	Relación 70/30-40/60 en peso agua/monómero cargados al reactor (O dian 2004).
Dos intervalos de polimerización. Sube rapidez de reacción rápidamente y baja (de Vries et al. 2001, Guo et al. 1992a y b, Mendizábal et al. 1998, O dian 2004).	Tres intervalos de polimerización: sube rapidez (se generan partículas), rapidez constante (crecimiento de partículas) y baja (agotamiento de monómero) (Gilbert 1995, O dian 2004).
Generación de partículas durante todo el proceso (Puig 2003).	Generación de partículas en el primer intervalo (Gilbert 1995).
Distribuciones angostas de tamaño de partícula (Co et al. 2001b).	Distribuciones más amplias de tamaño de partícula (Puig 2003).
El peso molecular y el número de cadenas por partícula es aproximadamente constante a lo largo de la polimerización (Co et al. 2001b).	El peso molecular y el número de cadenas por partícula varían.
El número de cadenas poliméricas por partícula es inusualmente bajo (<5) (Co et al. 2001b, Guo et al. 1992b).	El número de cadenas poliméricas por partícula es mayor a 100 (Gilbert 1995).
Ejemplo. Polimerización de metacrilato de tetrahidrofurfurilo. Produce un polímero ramificado de alto peso molecular ( $10^7$ g/mol) (Puig 2003).	Polimerización de metacrilato de tetrahidrofurfurilo. Produce un polímero entrecruzado (tipo gel) (Puig 2003).
Poli(metacrilato de metilo) isotáctico (Puig 2003).	Poli(metacrilato de metilo) atáctico (Puig 2003).
Poli(acetato de vinilo) lineal con bajo grado de entrecruzamiento (Puig 2003).	Poli(acetato de vinilo) altamente entrecruzado (Puig 2003).



**Fig. 1. Proceso de polimerización en microemulsión.**

En los principios del estudio de la polimerización en microemulsión, estos fluidos complejos se formaban con base en cinco componentes principales: agua, emulsificante, monómero, iniciador y alcohol como cosurfactante (Guo et al. 1992 a y b). En la actualidad, los componentes utilizados para realizar una polimerización en microemulsión (emulsión) son cuatro, ya que el alcohol no se incluye (Fig. 1). La concentración de emulsificante empleada en la MEP (mucho mayor a la concentración micelar crítica, CMC, que es la concentración de tensoactivo en solución acuosa en la cual cambian bruscamente las propiedades fisicoquímicas de ésta, como la conductividad, la presión osmótica, la tensión superficial, etc.) provoca que el monómero se reparta en micelas y un poco solubilizado en la fase acuosa. Ya que se tiene la mezcla de los primeros tres componentes antes mencionados, se agrega el iniciador soluble en agua, el cual comienza a descomponerse térmicamente y forma radicales libres, que entran en las micelas activándolas y comenzando la polimerización. A estas micelas activadas se les llama partículas. Una vez iniciada la reacción, el monómero contenido en las partículas se consume, lo que provoca que monómero de otras micelas se transfiera a las partículas (cabe señalar que las micelas son entidades que sólo tienen monómero y que se encuentran protegidas por emulsificante).

Eventualmente, la reacción en las partículas termina porque entra un radical en la partícula y termina con el que se encuentra ya dentro, o porque el radical que se encuentra dentro de la partícula sale de ésta. A este comportamiento se le llama sistema 0-1, pues en la partícula sólo existe un radical que polimeriza a la vez. Como se verá más adelante, algunos modelos consideran que hay nucleación homogénea (Mendizábal et al. 1998); esto quiere decir que algunos radicales reaccionan con monómero presente en la fase acuosa, lo cual inicia la polimerización en dicha fase. Al avanzar esta reacción, el polímero que se está produciendo tiende a nuclearse en sí mismo, y con ayuda del emulsificante, se produce una partícula.

Las ventajas que ofrece este proceso son (Puig 2003, Odian 2004):

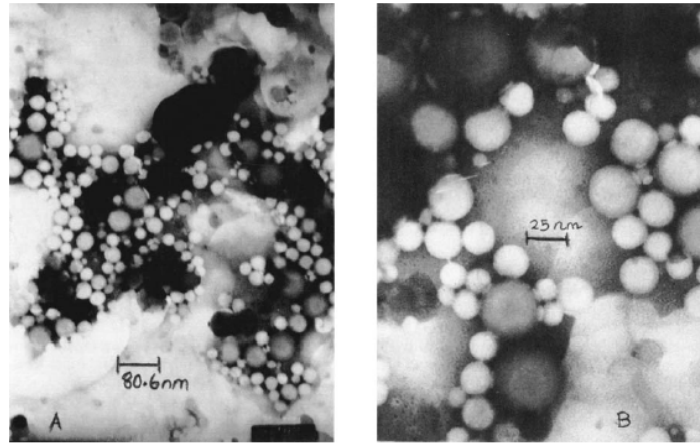
- Control fácil de la temperatura de reacción. Las polimerizaciones por radicales libres generan una gran cantidad de calor. Sin embargo, en este proceso, el agua absorbe el calor generado, por que es un buen conductor del calor, y se transfiere a las paredes del reactor, donde se tienen chaquetas de enfriamiento. Si se llega a un caso particular en el que la remoción de calor del sistema no es suficiente, se tiene la opción de enfriamiento por condensación y reflujo de disolvente.
- La velocidad de reacción es mucho mayor que la que se tiene en otros procesos de polimerización.
- Se pueden obtener pesos moleculares y rapidez de reacción elevados simultáneamente.
- El producto que se obtiene es un microlátex de viscosidad baja que se puede manejar mucho más fácil que un sólido o una solución muy viscosa.

- Puesto que el peso molecular que se obtiene en los materiales es muy elevado, es fácil obtener pesos moleculares más bajos haciendo uso de agentes de transferencia de cadena.
- Se reducen de manera importante los riesgos en cuanto a seguridad asociada con el disolvente ya que, en las polimerizaciones o/w, el medio continuo es agua y, por supuesto, también disminuye el daño ambiental que puede aparecer en la aplicación de este proceso a nivel industrial.

Las desventajas de este proceso son:

- La cantidad de polímero producido por reacción es muy pequeña.
- El polímero sólo puede obtenerse mediante la coagulación del microlátex, separación, lavado y secado.
- El polímero contiene una gran cantidad de impurezas, las cuales se necesitan remover, como lo son el tensoactivo, el iniciador y el cotensoactivo remanentes de la polimerización.

En las figuras 2 - 4 se muestran algunas imágenes de látex obtenidos mediante polimerización en microemulsión (Shantanalkshmi y Anandhi 1996, Zhang et al. 2002, Solans et al. 2005).



**Figure 12** Transmission electron microphotographs of final polymer microlatex prepared by  $\mu E$  polymerization of vinyltoluene at 70°C. [SDS] = 0.278M; (A) 1.0 mM KPS; [VT] = 50% by wt; (B) 3.13 mM AIBN; [VT] = 100% by wt. SCALE BAR FOR 1 CM.

**Fig. 2.** Material preparado por polimerización en microemulsión (Shantanalkshmi y Anandhi 1996)



Fig. 1. Picture of a nano-emulsion (left) and a macro-emulsion (right) with droplet diameters of 35 nm and 1  $\mu$ m, respectively.

**Fig. 3.** Nanoemulsiones y macroemulsiones (Solans et al. 2005).

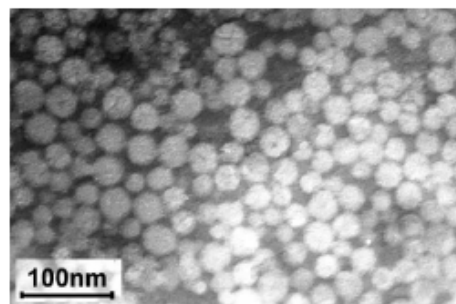


Fig. 3. TEM micrograph of PMMA latex obtained through ultrasonically induced microemulsion polymerization of St (3 ml St, 2.7 g SDS, 54 ml H<sub>2</sub>O, 2.7 ml pentanol, bath temperature: 30 °C, N<sub>2</sub> rate: 23 ml/min, power output: 600 W, reaction time: 15 min).

**Fig. 4.** Microemulsión de polimetilmetacrilato (Zhang et al. 2002).



El interés por la polimerización en microemulsión se inició al principio de los años ochenta como resultado de la aplicación de estos materiales en la recuperación terciaria del petróleo. Estos materiales, en particular los microlátex de poliacrilamida, se han utilizado para la recuperación terciaria del petróleo a nivel laboratorio con buenos resultados; incluso se han conseguido patentes para esta aplicación (Odián 2004). Otra aplicación de polímeros con base en la acrilamida es en la floculación de sólidos presentes en suspensiones (Puig 2003, Odián 2004). Al tener pesos moleculares tan altos, estos materiales son más efectivos en la aglomeración de partículas suspendidas. Esta característica les puede dar una ventaja sobre los polímeros preparados mediante los procesos por emulsión o suspensión que se utilizan como agentes floculantes.

Otras de las posibles aplicaciones (Puig 2003) de los microlátex son la microencapsulación y liberación de fármacos, el recubrimiento de superficies, los adhesivos, la fotografía, la producción de emulsiones, lubricación, etc. Una ventaja muy importante es que los microlátex obtenidos son más estables que los obtenidos mediante otros procesos (Co et al. 2001b), haciendo posibles muchas aplicaciones más; los microlátex pueden ser utilizados para la inmovilización de anticuerpos y la encapsulación de células, para estudios de difusión en reacciones fotoquímicas y para producir materiales porosos en ultrafiltración, así como polímeros conductores. Vemos muchísimas posibles aplicaciones, sin mencionar aquellas que son producto de mezclas y polimerizaciones secuenciales (Puig 2003). Una gran alternativa que dan estos materiales es que pueden ser sustitutos de aquellos que presenten problemas con la estabilidad de látex en alguna aplicación específica (Puig 2003).

#### **Avances en el modelado de la MEP.**

El modelado matemático de la polimerización en microemulsión tiene poco tiempo de desarrollo. Se ha estudiado desde finales de la década de 1980. El modelado

de la MEP es un problema típico en ingeniería química que exhibe la problemática de estimación de parámetros, valoración y discriminación de modelos. Muchas de las propiedades involucradas en los modelos matemáticos, como las concentraciones de monómero en partículas y micelas, el número inicial de micelas, etc., son difíciles de medir e incluso imposibles de obtener por métodos experimentales. Este hecho provoca que muchas de estas variables, y sus evoluciones a lo largo de la reacción, se traten de describir de diferente manera mediante los modelos. Uno de los propósitos del modelado, quizá el más importante, es descubrir los mecanismos por los cuales se lleva a cabo la reacción. Así se puede comprender la reacción y manipular sus variables para obtener el producto deseado, además de contar con una herramienta más para la aplicación de la reacción a escala industrial. En el caso particular de la MEP, los modelos matemáticos propuestos están en controversia (Morgan et al. 1997, Guo et al. 1992 a y b, Nomura y Suzuki 1997, Nomura y Suzuki 2005, Suzuki et al. 1999, Mendizábal et al. 1998), pues las ideas fundamentales en las que se basan son diferentes e incluso contradictorias (Morgan et al. 1997), pero en las circunstancias en las que fueron generados, sirven para describir algunos de los aspectos relacionados con el proceso de polimerización.

El primer grupo interesado en el modelado de la MEP fue el de Guo et al. (1992a). Ellos estudiaron y modelaron este proceso de polimerización para el sistema estireno (STY)/1-pentanol/dodecil sulfato de sodio (SDS)/persulfato de potasio (KPS). Propusieron un modelo termodinámico que da como resultado la concentración de cada una de las especies químicas en el sistema por fase y permite describir el avance de la reacción de polimerización. Mediante este estudio, encontraron que el número de partículas poliméricas tiene una dependencia exponencial con el avance de reacción, la concentración de monómero en las partículas tiene una relación lineal decreciente con la

conversión, el número de radicales promedio es bajo ( $<5$ ) debido a la desorción rápida de radicales monoméricos, y las micelas se vacían de monómero alrededor del 4% de conversión. Haciendo uso de ese balance termodinámico (mediante la identidad de potenciales químicos de las especies en las diferentes fases del sistema) descrito en líneas anteriores, Guo et al. (1992b) propusieron un modelo en el cual:

1. La concentración de monómero dentro de las partículas, que es donde se lleva a cabo la polimerización, tiene una relación lineal con la conversión.
2. El sistema es 0-1; un sistema de este tipo implica que en las partículas sólo hay un radical polimerizando a la vez, de manera que cuando entra un radical en la micela inicia la polimerización y se termina automáticamente por la entrada de otro radical a la partícula o por la salida del radical previa transferencia al monómero.
3. La nucleación es heterogénea por entrada de radicales a las micelas desde la fase acuosa.
4. Hay entrada de radicales monoméricos a partículas, y
5. La terminación se da por la salida de radicales desde las partículas, dando como resultado una partícula de polímero muerta.

Mediante este modelo ellos describieron el principio de la polimerización ( $x < 40\%$ ) con buena precisión y sobreestimaron el avance de reacción para tiempos más allá de la conversión mencionada, al igual que el número de partículas. Para tratar con este hecho, concluyeron que existe floculación entre partículas al final de la polimerización ya que éstas son menos estables. También concluyeron que el coeficiente de entrada de radicales a partículas es algunos órdenes de magnitud mayor que el correspondiente de entrada a micelas y observan que el número de radicales promedio por partícula es bajo, debido a que la desorción es rápida.

Nomura y Suzuki (1997) retomaron el sistema de Guo et al. (1992 a y b) y propusieron un modelo con modificaciones muy sutiles al modelo mencionado. En este modelo

1. Todos los radicales en la fase acuosa entran en las micelas, realizando así el paso de nucleación.
2. La terminación en la fase acuosa y la entrada de radicales a partículas son despreciables.
3. La polimerización termina por transferencia al monómero seguida de propagación dentro de la partícula o desorción del radical.
4. La concentración de monómero dentro de las partículas es lineal con respecto a la conversión como en Guo et al. (1992b) y proponen que la generación de partículas con el tiempo es lineal.

Encontraron que el diámetro de partícula y el peso molecular no dependen de la cantidad de iniciador cargada al reactor y de la conversión. Propusieron una curva maestra, donde se encuentran todos los datos experimentales, que relaciona a la conversión con un parámetro que involucra al producto de la raíz cuadrada de la concentración de iniciador por el tiempo de reacción. Este modelo reproduce los datos experimentales de avance de reacción hasta alrededor del 20% y en adelante lo sobreestima. Esto lo atribuyeron a que, posiblemente, la suposición de Guo et al. (1992) sobre la concentración de monómero en las partículas la sobreestima. Los pesos moleculares calculados son de  $3.6 \times 10^6$  y el diámetro de partícula de 39 nm.

Morgan et al. (1997) trabajaron con el sistema metacrilato de hexilo (C<sub>6</sub>MA)/mezcla de bromuros de dodeciltrimetil amonio y didodecildimetil amonio (DTAB, DDAB) con los iniciadores KPS amortiguando el pH e hidrocloreuro de 2-2'-azobis (2-amidinopropano) (Vazo-50). La elección de este monómero se dio para evitar

los efectos difusivos en la polimerización, ya que la temperatura de reacción es mayor que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del poli(metacrilato de hexilo). En el modelo ellos consideraron tres casos: 1) no terminación y captura rápida de radicales, 2) terminación en partículas y 3) terminación en la fase acuosa, y concluyeron que el primero prevalece. Supusieron:

1. Rapidez de generación de radicales constante.
2. La forma de la concentración de monómero dentro de las partículas es lineal en función de la conversión y generación lineal de partículas con el tiempo.
3. El sistema es 0-1.

Con este planteamiento obtuvieron una descripción de la rapidez de reacción como se observa en la realidad (con dos intervalos de reacción) con un máximo universal en 39% de conversión. Al analizar los datos experimentales con iniciador KPS llegaron a la conclusión que también funciona este iniciador, pero hay que amortiguar la solución para obtener el mismo comportamiento y así hacer válido el modelo propuesto. Ellos también sobreestimaron la conversión, pero a tiempos más altos (avances de reacción más grandes); este efecto es más evidente con menores cantidades de iniciador. Los diámetros de partícula reportados son de entre 20 y 30 nm dependiendo de la concentración y el tipo de iniciador.

Mendizábal et al. (1998) propusieron un modelo más elaborado que los descritos arriba para la MEP del sistema STY/DTAB/Vazo-50. Los eventos considerados en este modelo son:

1. Nucleación homogénea y heterogénea
2. Entrada de radicales a partículas y micelas
3. Sistema 0-1.

El modelo predice el avance de reacción, el peso molecular promedio, el diámetro de partícula, la concentración de partículas, y el número promedio de cadenas por partícula. Propusieron un balance de materia que considera las reacciones que se llevan a cabo en la fase acuosa y utilizan la ecuación de Morton (Gilbert 1995) para conocer la concentración de monómero dentro de las partículas. Además, propusieron una forma para la constante de propagación,  $k_p$ , que manifiesta un efecto vítreo. Encontraron que la entrada de radicales a partículas es algunos órdenes de magnitud más grande que la correspondiente a micelas y que la constante de propagación en la fase acuosa es 2 veces más grande que la del STY en masa.

Continuando con lo hecho por Nomura y Suzuki (1997), Suzuki et al. (1999) utilizaron el modelo propuesto por los primeros para evaluarlo con el mismo sistema STY/SDS/KPS. En este trabajo estudiaron el efecto del pH en la reacción de polimerización y encontraron que no existe. Este efecto fue estudiado por Morgan et al. (1997) en particular en la descomposición del iniciador. También estudiaron el efecto de los agentes de transferencia de cadena (CTA) y propusieron una forma de predecir la distribución de los tamaños de partícula. Al agregar CTA al sistema, la rapidez de polimerización no se ve afectada, su efecto se aprecia en el tamaño de partícula. Este modelo predice el avance de reacción hasta alrededor del 20% y en adelante lo sobreestima. Como ya se había comentado, este sobreestimado se atribuye a que la concentración de monómero dentro de las partículas se excede con la forma de Guo et al. (1992b).

En el año 2001, el grupo de Kaler publicó una serie de tres artículos en los cuales estudiaron la MEP de cuatro monómeros:  $C_6MA$ , metacrilato de butilo ( $nC_4MA$ ), metacrilato de ter-butilo ( $tC_4MA$ ) y STY/DTAB/Vazo-50. Este trabajo analiza desde la partición del monómero entre las fases hasta la distribución de pesos moleculares,

pasando por el modelo que describe a estos sistemas. En el primero de los artículos, Co et al. (2001a) hicieron un estudio de barrido de neutrones en ángulos pequeños (SANS) de microemulsiones sin polimerizar y polimerizadas con el fin de conocer la composición de cada una de las fases, en particular la del monómero. Para ciertos monómeros encontraron que existe una dependencia no lineal entre la concentración de monómero en las partículas y el avance de reacción, de la forma  $C_{mon}^{part} = C_{mon0}^{part} (1 - x)^b$ . Propusieron que esta no linealidad se debe a la cercanía de la composición global de la microemulsión a una frontera entre fases en el diagrama de fases. En el segundo artículo de Vries et al. (2001) retomaron el modelo propuesto por Morgan et al. (1997) y lo modificaron con los hallazgos encontrados por Co et al. (2001a). El modelo es esencialmente el mismo, sólo que se toma la composición del monómero en las partículas como se ha mencionado líneas arriba; así reprodujeron la anticipación del máximo en la rapidez de reacción (de el universal 39% a 30%) para los monómeros C<sub>6</sub>MA y C<sub>4</sub>MA. Para STY se ve el máximo en 20% de conversión y lo explican por medio de terminación bimolecular. Para este mismo monómero, que es el que puede presentar efectos difusivos por su T<sub>g</sub>, no se ve evidencia de efectos difusivos, aunque esta es una opción que dejaron abierta. Este modelo sobreestima el avance de reacción en la última parte de la polimerización y su predicción no es muy buena en la parte inicial. En el tercer artículo, Co et al. (2001b) midieron los pesos moleculares de los polímeros que obtuvieron y encontraron que son del orden de 10<sup>7</sup> y diámetros de partícula promedio de entre 20 y 60 nm para todos los polímeros. Propusieron un modelo para calcular la distribución de pesos moleculares y tamaños de partícula. Estos pesos moleculares tan altos se atribuyen a que, al darse la transferencia al monómero, debido a efectos difusivos, el radical polimeriza dentro de la partícula formando otras cadenas. Por los resultados, concluyeron que en general hay dos cadenas por partícula.

Las ecuaciones correspondientes a los modelos matemáticos descritos en los párrafos anteriores se encuentran en el Apéndice A.

A diferencia del modelado de la polimerización en emulsión, los modelos para la MEP son escasos, aunque estas dos técnicas de polimerización tienen algunas semejanzas. Además, como se puede constatar en párrafos anteriores, las controversias en el modelado de la MEP son evidentes. Basados en la descripción del modelado de la MEP hecha en párrafos anteriores, en este trabajo se propone un modelo matemático sencillo, con sentido físico para el proceso. Para la solución del modelo y la estimación de los parámetros considerados en este, se hace uso de una combinación de los métodos diferencial e integral (enfoque integro-diferencial) (López-Serrano et al. 2004 a y b, López-Serrano et al. 2007), que se aplica a datos experimentales de conversión contra tiempo. Esta técnica nos da más información sobre el sistema mediante el tratamiento de los datos experimentales (obteniendo sus derivadas), con lo que se puede obtener una mejor solución del modelo propuesto. Este enfoque integro-diferencial ya se ha aplicado de forma exitosa en sistemas de copolimerización y homopolimerización en emulsión de estireno (López-Serrano et al. 2004 a y b; López-Serrano et al. 2007) en la valoración de modelos, discriminación y estimación de parámetros. Además, este enfoque permite evaluar la continuidad de las variables involucradas en el proceso y, así, determinar en qué intervalo se pueden determinar soluciones (variables y parámetros) con confianza. La ventaja en estos sistemas es que la derivada de la conversión con respecto al tiempo es una variable natural en la descripción del proceso: la rapidez de reacción. Además, como se verá más adelante, los datos usados son observables (no se indeterminan), lo que hace posible la evaluación del modelo para todo el proceso. Este procedimiento se aplica a datos de avance de reacción contra tiempo publicados anteriormente (de Vries et al. 2001) para  $C_6MA$  y  $nC_4MA$ , cuyas  $T_g$  son menores que la temperatura de



reacción, y para STY, que su  $T_g$  correspondiente es mayor a la temperatura de reacción. La derivada de la conversión se utiliza para obtener un juego de datos experimentales adicional que, finalmente, servirá para valorar el modelo que se propone, del cual se notará que describe de manera satisfactoria todos los sistemas estudiados, dando como resultado un esquema general de reacción para la MEP de monómeros cuyos polímeros tienen  $T_g$  menor y  $T_g$  mayor a la temperatura de reacción. Así, las suposiciones hechas anteriormente (Guo et al. 1992a y b; Morgan et al. 1997; Nomura y Suzuki 1997; Mendizábal et al. 1998; Suzuki et al. 1999; de Vries et al. 2001, Nomura y Suzuki 2005) se validan o desechan según los resultados obtenidos.

## **II. OBJETIVO Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO.**

### **Objetivo**

El objetivo de este trabajo es avanzar en el entendimiento de los eventos que ocurren en la polimerización en microemulsión (MEP). Éste se realizó mediante el planteamiento y la evaluación de un modelo mecanístico, que se validó con tres casos de estudio, considerando monómeros con temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) inferior y superior a la temperatura de reacción y con distintas cargas de iniciador.

Los resultados obtenidos se compararon con suposiciones y afirmaciones efectuadas anteriormente, con lo cual se propone una perspectiva diferente del proceso que pudiera ayudar a su desarrollo industrial.

Además, se utilizó una técnica para tratamiento de datos experimentales, llamada integro – diferencial, mediante la cual se obtiene más información del sistema; en este caso, datos experimentales de conversión contra tiempo.

### **Estructura del trabajo**

Este trabajo se encuentra estructurado de manera que la problemática del modelado matemático de la MEP y su tratamiento se entiendan de forma clara. En el Capítulo III se plantea el modelo matemático que contempla la mayoría de los eventos reportados en la literatura para lograr comparar los resultados obtenidos aquí. Después, en el Capítulo IV “Planteamiento del Problema”, se formula el problema a resolver, en el cual el modelo presenta un número considerable de parámetros con sentido físico a evaluar y los datos experimentales, sólo de conversión, parecieran ser insuficientes bajo la óptica del método de regresión para la evaluación del modelo. En el Capítulo V “Propuesta de Resolución al Problema” se propone una estrategia de solución del mismo usando la técnica integro – diferencial y se enumeran las herramientas usadas en la valoración del modelo. Más adelante, en el Capítulo VI “Resultados y Análisis”, se

muestran los resultados de la evaluación y su implicación en la descripción del proceso de polimerización en microemulsión. Por último, en el Capítulo VII se plantean las conclusiones obtenidas y en el VIII se propone el trabajo futuro a realizar.

### III. MODELO MATEMÁTICO.

El análisis que se realiza en este trabajo, sobre la cinética de polimerización en microemulsión, es con base en el planteamiento de un modelo matemático que consiste en las ecuaciones de cambio que representan los balances de las especies químicas involucradas en el sistema, en específico micelas de monómero y partículas de polímero que polimerizan y que no lo hacen. Una característica distintiva de este modelo es que la dependencia de rapidez de generación de partículas con el tiempo o con la conversión no se supone antes de la evaluación del modelo, contrario a lo propuesto anteriormente (Morgan et al. 1997, Nomura y Suzuki 1997), y se determinará mediante la valoración del mismo. Además, la dependencia de la constante de propagación con el avance de reacción se cuestiona según los hallazgos encontrados en el desarrollo de este trabajo.

El modelo que se propone es un modelo mecanístico sencillo para la MEP en reacciones por lotes. El modelo tiene las siguientes consideraciones:

- Sistema 0-1. Como ya se ha dicho en párrafos anteriores, se plantearon balances de masa para las diferentes especies existentes en el sistema: micelas de monómero y surfactante, partículas (que polimerizan o “vivas”), partículas de polímero (que no polimerizan o “muertas”).
- Se supone pseudo estado estacionario para el balance de masa de la concentración del iniciador, lo cual da generación constante de radicales.
- Se propone una conversión de micelas a partículas de la forma  $x_m = \frac{N_{m0} - N_m}{N_{m0}}$ ,

donde  $N_{m0}$  es la concentración inicial de micelas ( $L^{-1}$ ) y  $N_m$  es la concentración de micelas al tiempo t, con las mismas unidades; esto se hace con la finalidad de eliminar la concentración de micelas en su ecuación de balance, ya que no se tienen datos experimentales de su variación con el tiempo, así sólo

tenemos la concentración inicial de micelas que se toma como  $N_{m0} = 1 \times 10^{21} L^{-1}$

(Full et al. 1996) y se acota la ecuación para  $0 \leq x_m \leq 1$ .

Como eventos que ocurren en la reacción se proponen:

1. Entrada de radicales a partículas, con coeficiente de rapidez  $\rho [=] s^{-1}$ .
2. Entrada de radicales a micelas, con coeficiente de rapidez  $\rho_m [=] s^{-1}$
3. Salida de radicales monoméricos desde las partículas, con coeficiente de rapidez  $k [=] s^{-1}$
4. Reparto de monómero y surfactante de micelas hacia partículas, con coeficiente de rapidez  $k_c [=] Lmol^{-1}s^{-1}$ , y
5. Coagulación entre partículas, con coeficiente de rapidez  $k_{coag} [=] Lmol^{-1}s^{-1}$ .

El modelo matemático es el siguiente:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p C_m N_1}{M_o N_{Av}} \quad (1)$$

$$\frac{dN_m}{dt} = -\rho_m N_m - k_c N_m N_1 \quad (2)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho(N_0 - N_1) - kN_1 + \rho_m N_m - 2k_{coag} N_1^2 \quad (3)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = \rho(N_1 - N_0) + kN_1 + k_{coag}(N_1^2 - N_0^2 - N_1 N_0) \quad (4)$$

$$C.I.: t = 0, \quad x = N_1 = N_0 = 0, \quad N_m = N_{m0} \quad (5)$$

$$A = A_c N_1 \quad (6)$$

$$B = A_c N_0 \quad (7)$$

$$A_c = \frac{k_p C_{mo}}{M_o N_{Av}} \quad (8)$$

$$C_m = C_{mo} (1 - x)^b \quad (9)$$

$$N_m = N_{mo}(1 - x_m) \quad (10)$$

$$N_T = N_1 + N_0 \quad (11)$$

Donde  $x$  es el avance de reacción;  $k_p$  es la constante de propagación, ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ );  $C_m$  es la concentración de monómero dentro de las partículas, ( $\text{mol L}^{-1}$ ), dada por la forma propuesta por de Vries et al. (2001):  $C_{mon}^{part} = C_{mon0}^{part}(1 - x)^b$ ;  $C_{m0}$  es la concentración de monómero inicial dentro de las partículas, ( $\text{mol L}^{-1}$ );  $N_1$  es la concentración de partículas de polímero que polimerizan, o “vivas”, ( $L^{-1}$ );  $N_0$  es la concentración de partículas de polímero que no polimerizan, o “muertas”, ( $L^{-1}$ );  $N_T$  es la concentración total de partículas de polímero, ( $L^{-1}$ );  $M_0$  es la concentración de monómero que se cargó al reactor, ( $\text{mol L}^{-1}$ );  $N_{Av}$  es el número de Avogadro;  $A$  ( $s^{-1}$ ) es una variable que contiene a la concentración de partículas vivas (ecuación 6);  $B$  ( $s^{-1}$ ) es una variable que contiene a las concentración de partículas muertas (ecuación 7). Estas dos últimas variables sirven para simplificar la valoración del modelo.  $A_c$  es una constante que contiene cantidades inherentes al sistema de polimerización, ( $L \text{ s}^{-1}$ ).

El primer término de la ecuación (2) representa la forma de rapidez de desaparición de micelas que se acepta generalmente (Guo et al. 2001b, Mendizábal et al. 1998) y el segundo término representa un mecanismo adicional de vaciado de las micelas que se debe a la captura de monómero y surfactante por las partículas que polimerizan; este término da razón de un tipo de reparto termodinámico entre fases de monómero y surfactante. Las ecuaciones (3) y (4) son las ecuaciones de rapidez propuestas anteriormente por Gilbert (1995) que dan cuenta de la entrada y la salida de radicales a partículas en un sistema 0-1 que contienen uno y cero radicales,

respectivamente, donde se hace distinción entre entrada de radicales a micelas y partículas; además, se considera la salida de radicales (previa transferencia al monómero) y coagulación entre partículas.

Si consideramos las identidades (6) – (11) y arreglamos las ecuaciones (1) – (5), resulta:

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^b \quad (12)$$

$$\frac{dx_m}{dt} = (1-x_m) \left( \rho_m + \frac{k_c}{A_c} A \right) \quad (13)$$

$$\frac{dA}{dt} = \rho(B-A) - kA + A_c \rho_m N_{m0} (1-x_m) - \frac{2k_{coag}}{A_c} A^2 \quad (14)$$

$$\frac{dB}{dt} = \rho(A-B) + kA + \frac{k_{coag}}{A_c} (A^2 - B^2 - AB) \quad (15)$$

$$C.I.: t = 0, \quad x = x_m = A = B = 0 \quad (16)$$

Todas las constantes de rapidez anteriores y la concentración inicial de micelas ( $N_{m0}$ ,  $\rho$ ,  $\rho_m$ ,  $k$ ,  $k_c$ ,  $k_{coag}$ ) son parámetros con sentido físico que permitirán descubrir el efecto de los eventos en la descripción del proceso de polimerización en microemulsión. De aquí la importancia de tener la mayor cantidad de información experimental del sistema, ya que se tienen muchos parámetros (seis) a determinar con una sola medida experimental (la conversión). Con la técnica integro – diferencial que se propone se encontrarán más medidas experimentales de los datos ya existentes, como se verá más adelante.

#### IV. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

En el capítulo anterior se planteó el modelo mecanístico para la polimerización en microemulsión; el problema a resolver consiste en:

1. Determinar la evolución de la concentración de partículas activas. Con esto se verificará o rechazará la propuesta de Morgan et al. (1997) y Nomura y Suzuki (1997), ya que ellos supusieron la dependencia de esta concentración como lineal en función del tiempo
2. Encontrar si todos los eventos que se proponen en el modelo existen o son importantes (comparando con los propuestos en la literatura (Guo et al. 1992a y b; Morgan et al. 1997; Nomura y Suzuki 1997; Mendizábal et al. 1998; Suzuki et al. 1999; de Vries et al. 2001, Nomura y Suzuki 2005)).
3. Determinar si existe un efecto difusivo, el cual parece obvio en polímeros con alta  $T_g$  (mayor a la temperatura de reacción)

Como ya se comentó, en este modelo hay seis parámetros con sentido físico, cinco coeficientes de rapidez,  $\rho$ ,  $\rho_m$ ,  $k$ ,  $k_c$ ,  $k_{coag}$  y la concentración inicial del micelas  $N_{m0}$ , que se deben determinar al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales. Como primer objetivo, se debe averiguar cuántos parámetros, incluso que sean función del tiempo, se pueden determinar a partir de datos experimentales (avance de reacción, derivada del avance y datos de la carga del reactor) sin hacer la suposición *a priori* de la funcionalidad de la evolución de  $N_1$  con el tiempo o con la conversión. Si alguno de los parámetros es dependiente de alguna variable, como segundo objetivo, se debe determinar si se puede hacer una gráfica del parámetro en función de la variable y



ver las implicaciones que este comportamiento tiene con respecto a los principios de cinética de polimerización y físico-química.

Parte del razonamiento anterior se reduce a considerar si un solo juego de datos experimentales (conversión contra tiempo) por sistema es suficiente para calcular los seis parámetros del modelo. Como primera impresión, un solo juego de datos por sistema para encontrar seis parámetros es muy poca información experimental. Así, es necesario encontrar una forma de obtener mayor información del sistema por medio de sus datos experimentales. La forma que se propone en este trabajo es la utilización la técnica integro – diferencial, que proporciona información adicional del sistema en forma de medidas adicionales (derivada de las medidas experimentales).

## V. PROPUESTA DE RESOLUCIÓN AL PROBLEMA.

### La técnica integro – diferencial.

En este trabajo se propone una técnica, llamada integro –diferencial, para dar de solución del sistema de ecuaciones del cual consiste el modelo para la polimerización en microemulsión. Ésta técnica nace de la combinación de los métodos integral y diferencial, que tienen aplicación en áreas como la cinética química en ingeniería química: se utilizan para la evaluación de mecanismos de reacción y para la estimación de parámetros cinéticos (constantes de rapidez y órdenes de reacción).

El método integral se basa en la suposición de un esquema de reacción mediante el planteamiento de la(s) ecuación(es) de cambio para la concentración de los reactivos y la integración de esta(s) ecuación(es). Los datos experimentales son graficados como indica la solución del modelo propuesto; si los datos experimentales se comportan como dicta el modelo, este es adecuado para describirlos, sino se debe plantear un modelo diferente. Como ejemplo se puede tomar:

1. Propuesta de ecuación de cambio y condiciones iniciales.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0, \quad C_A(t=0) = C_{A0}$$

2. Solución.

$$C_A = -k_0t + C_{A0}$$

Se puede observar que la ecuación que resulta de integración es una línea recta de pendiente  $m = -k_0$  y ordenada al origen  $b = C_{A0}$ .

3. Comparación de los datos experimentales con el modelo.

Se deben graficar los datos experimentales de concentración del reactivo A ( $C_A$ ) contra el tiempo como dicta el modelo. Si la curva resultante es una recta, los datos

experimentales corresponden con la ecuación de cambio propuesta, sino, se debe plantear otro esquema de reacción.

El método diferencial se basa en la obtención de la derivada de los datos experimentales y la comparación de ésta rapidez experimental contra la ecuación de rapidez que se propone.

La técnica integro - diferencial que se propone en este trabajo aprovecha las ventajas de los métodos integral y diferencial, ya que, por un lado, se plantean las ecuaciones de cambio que describen el comportamiento de las especies involucradas en el proceso con el fin de develar los eventos que ocurren y, por otro lado, se obtiene mayor información experimental derivando los datos experimentales disponibles. Bajo ésta óptica, se obtiene la solución del sistema de ecuaciones diferenciales que nos da una descripción del proceso, que se evaluará con respecto a los datos experimentales y los principios físicos y químicos de la polimerización. Por otro lado, el procedimiento integro – diferencial (López-Serrano et al. 2004 a y b, López-Serrano et al. 2007), mediante la parte diferencial, permite averiguar si los datos experimentales no se indeterminan (unicidad) a lo largo del proceso y, así, ver en qué parte del proceso se pueden encontrar parámetros o variables de forma confiable.

El modelo matemático que se plantea en este trabajo para la MEP consiste en un sistema no lineal de ecuaciones diferenciales ordinarias y resulta de la consideración de los eventos más probables en el esquema de reacción. La solución de un sistema de esta naturaleza requiere del uso de métodos numéricos (Runge - Kutta) y un método (regresión) para el cálculo de las constantes (coeficientes de rapidez) que darán razón de los eventos que ocurren en el proceso. La parte integral de la técnica está en la obtención de la solución del sistema de ecuaciones en variables y parámetros. La parte diferencial está en la obtención de la derivada de los datos experimentales, mediante su

suavizado, que sirve como información adicional en la evaluación del modelo. Al tener más información experimental, se disminuye la probabilidad de tener soluciones múltiples al utilizar el método de regresión para estimar los parámetros, además de que se tienen más fuentes experimentales con las cuales comparar la solución. Como se puede ver, se encuentran elementos de los dos métodos (integral y diferencial) en la técnica propuesta. Como ya se ha comentado, la técnica integro-diferencial se ha aplicado de forma exitosa en sistemas de copolimerización y homopolimerización en emulsión de estireno (López-Serrano et al. 2004 a y b; López-Serrano et al. 2007) en la valoración de modelos, discriminación y estimación de parámetros.

#### **Pasos de la técnica integro-diferencial.**

A continuación se describe cada paso de la técnica integro - diferencial que se siguió para este trabajo:

1. Suavizado de datos experimentales.

Con base en la forma de los datos experimentales, se desarrolló una función empírica que los describe de forma satisfactoria. Las ecuaciones y parámetros correspondientes se encuentran en el apéndice B.

2. Generación de la segunda medida experimental.

En esta etapa del trabajo se aplicó la parte diferencial de la técnica integro – diferencial. De la ecuación (12), la cantidad  $A$  ( $A = A_c N_1, A_c = \frac{k_p C_{mo}}{M_o N_{Av}}$ ), que contiene a la concentración de partículas vivas, se puede calcular, mediante la conversión y su derivada (la rapidez de reacción) y dando un primer estimado de la  $k_p$  (constante), de la siguiente manera:

$$A = \frac{\frac{dx}{dt}}{(1-x)^b}, \quad x < 1 \quad (12a)$$

Si se consideran datos experimentales de avance de reacción contra tiempo, y se relacionan como en la ecuación (12a), se puede encontrar un dato experimental adicional al avance mismo: una derivada que proviene del ajuste de datos experimentales,  $A_e$  (parte diferencial de la técnica).

La aplicación de este razonamiento requiere un tratamiento de los datos experimentales, que se realiza mediante su ajuste, usando un conjunto de ecuaciones empíricas (Apéndice B) descrito en el paso 1 y la aplicación de la ecuación (12a) para datos experimentales (ecuación (61), en el mismo apéndice).

Así, se obtuvieron dos juegos de datos experimentales (conversión y su derivada ( $A_e$ ) en función del tiempo) y seis parámetros a determinar.

Se debe notar que la ecuación (12a) tiene como restricción que  $x < 1$  para evitar que se indeterminen. Los datos experimentales de conversión en función del tiempo para MEP tienen la característica de no llegar al cien por ciento de conversión (como se puede ver en los datos utilizados en el desarrollo de este trabajo (de Vries et al. 2001)), hecho que garantiza que las variables (en particular la derivada) no se indeterminan en todo el proceso. Esto permite estimar, de manera confiable, los parámetros involucrados en el modelo para todo el proceso de polimerización.

### 3. Solución del modelo mecanístico.

Con los datos experimentales (conversión contra tiempo y su derivada ( $A_e$ )) y fijando la concentración de micelas inicial,  $N_{mo}$  (Full et al. 1996), se aplicó una regresión (evaluación del modelo y parte integral de la técnica) por medio de la cual se

obtuvieron los cinco parámetros cinéticos,  $\rho$ ,  $\rho_m$ ,  $k$ ,  $k_c$ ,  $k_{coag}$ . Además se evaluó el impacto de  $N_{mo}$ .

La evaluación del modelo mecanístico se realizó usando un programa computacional llamado Scientist. Este programa permite resolver sistemas de ecuaciones diferenciales y calcular los parámetros del modelo mediante regresión, simultáneamente. Además, nos proporciona un análisis estadístico, del cual se usó la desviación estándar del proceso y de los parámetros para saber la precisión de la solución al modelo. Scientist calcula las desviaciones estándar de las variables tomando en cuenta el valor experimental y el calculado por el modelo, punto a punto. Se reportaron las desviaciones estándar de la conversión y los porcentajes de desviación de los parámetros mediante su desviación estándar. Se sabe que si se tiene una desviación menor a los valores que toma la variable o parámetro, el ajuste tiene un buen desempeño (Harnett y Murphy 1987). Las cantidades características de cada sistema usadas para la valoración del modelo mecanístico son las listadas en la tabla 2. Scientist trabaja con tres ventanas principales: modelo, parámetros y hoja de datos. Los datos (avance de reacción, derivada que proviene del ajuste de los datos experimentales ( $A_e$ ) y carga del reactor) y parámetros (estimados iniciales) se alimentaron en las ventanas respectivas. En la ventana de modelo, se escribieron las ecuaciones del modelo mecanístico ((6) – (16)); Scientist resuelve este modelo mediante una técnica numérica para resolver problemas de condiciones iniciales (Runge-Kutta) acoplada con un regresor que ajusta la solución del modelo, calculando los parámetros, con respecto a los datos experimentales alimentados (avance de reacción y derivada). La solución de las ecuaciones se muestra como un conjunto de datos, en la misma hoja donde se alimentan los datos experimentales, y los parámetros calculados aparecen en la ventana respectiva;

Scientist permite construir gráficos de las soluciones y los datos experimentales, que son los que se muestran en la parte de resultados.

El suavizado de los datos experimentales se realiza en el mismo ambiente computacional.

#### 4. Comparación de la predicción del modelo.

En este paso, se compararon las evoluciones del avance de reacción y la derivada de la conversión,  $A$ , (que contiene la concentración de partículas vivas ( $N_1$ )) obtenidas en la solución del modelo contra los datos experimentales correspondientes. En el caso de que concuerden dentro de los límites preestablecidos y que respeten la naturaleza del proceso, se acepta el modelo; en caso contrario se sigue el procedimiento.

#### 5. Modificar el modelo mecanístico basándose en estudios físico-químicos y estudios previos de MEP para considerar otros efectos que mejoraren su desempeño.

#### 6. Determinación de la funcionalidad de $k_p$ con avance de reacción.

Debido a la diferencia que se encontró entre la derivada que proviene de datos experimentales ( $A_e$ ) y la derivada calculada por el modelo ( $A$ ), se calculó  $k_p$  en función del avance de reacción mediante la ecuación (24). Mayores detalles acerca de este paso se verán más adelante.

#### 7. Ir al paso 3 hasta satisfacer los límites preestablecidos de desempeño del modelo.

### **Datos experimentales.**

Los datos experimentales que se utilizaron fueron publicados por de Vries et al. (2001) para  $C_6MA$ ,  $nC_4MA$  y  $STY$  con diferentes concentraciones de iniciador Vazo-50 y DTAB como surfactante a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Estos datos se escogieron ya que contribuyeron a

resolver los tres problemas planteados en el capítulo IV. En primera instancia, hay un número suficiente de datos para cada sistema y se encuentran repartidos en el proceso de polimerización, lo que permitió suavizarlos, encontrar la medida experimental adicional (la derivada que proviene de datos experimentales) y así, valorar el modelo mecanístico para encontrar la dependencia de la rapidez de generación de partículas con el tiempo (problema 1) y los parámetros correspondientes a los mecanismos (problema 2).

Por otro lado, los datos experimentales contribuyeron a resolver el tercer problema planteado en el capítulo anterior por su comportamiento respecto a la  $T_g$  con la temperatura de reacción ( $60^\circ\text{C}$ ). Para los monómeros  $\text{C}_6\text{MA}$  y  $\text{nC}_4\text{MA}$ , el polímero formado será blando, ya que su  $T_g$  es menor a la temperatura de reacción (ver Tabla 2). Al ser blandos los polímeros, algunos autores (de Vries et al. 2001) creen que los efectos difusivos se eliminan de la reacción. Con el fin de evaluar este efecto, también se analizan datos de STY en este trabajo; para STY el polímero formado será duro, pues su  $T_g$  es mayor que la temperatura de reacción (ver Tabla 2). Además, se cree que si se tiene un monómero cuyo polímero tiene una  $T_g$  mayor a la temperatura de reacción, los efectos difusivos se manifestarán en la constante de propagación  $k_p$  (de Vries et al. 2001) con mayor intensidad que con un polímero con  $T_g$  menor que la temperatura de reacción.

**Tabla 2.** Parámetros característicos de los sistemas.

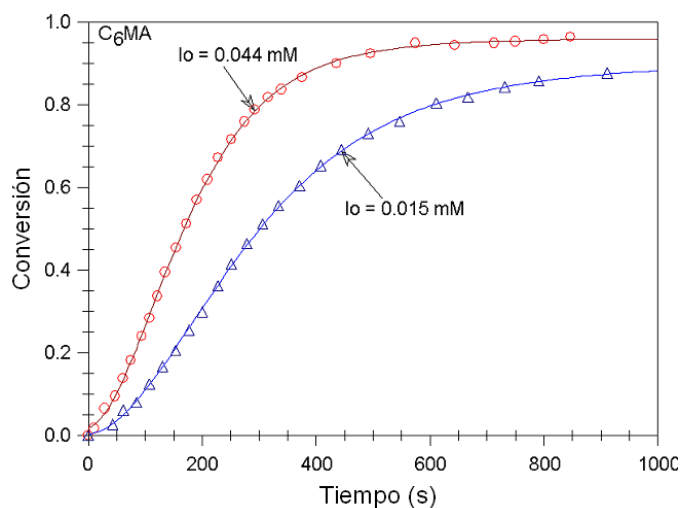
Parámetros (de Vries et al., 2001)	$\text{C}_6\text{MA}$	$\text{nC}_4\text{MA}$	STY
b (-)	1.4	1.4	1.0
$k_p$ ( $\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	995	1015	342
$C_{m0}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	2.96	2.69	1.67
$M_0$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0.18	0.18	0.18
$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	-5	20	106



## VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

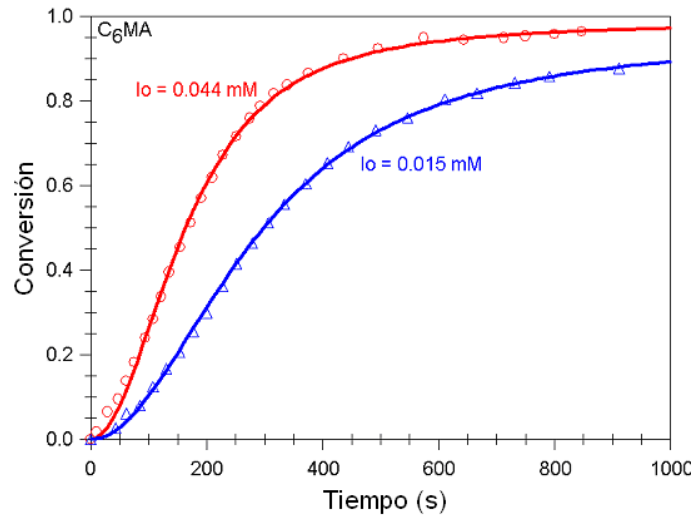
### Caso 1. Metacrilato de hexilo ( $C_6MA$ ).

Siguiendo con la metodología que se propuso, en la figura 5 se muestra el suavizado de los datos experimentales con las ecuaciones empíricas (ecuaciones (58) – (62), apéndice B).

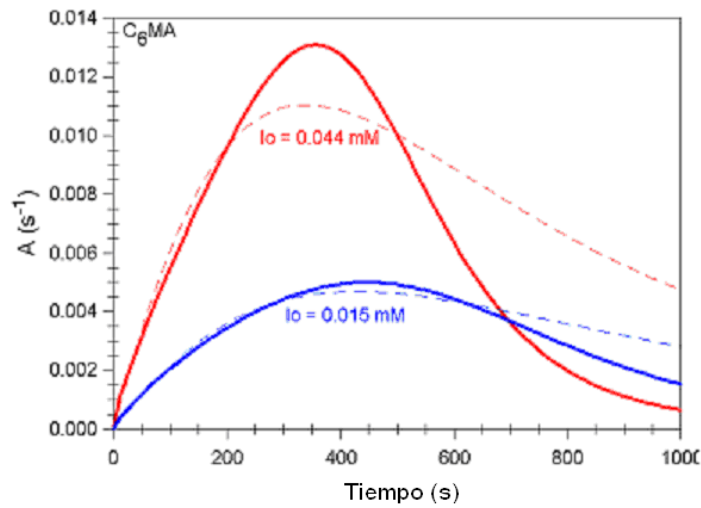


**Figura 5.** Suavizado de los datos de conversión contra tiempo del sistema  $C_6MA$ .

En las figuras 6a y 6b se muestran la comparación de la predicción del avance de reacción y la derivada (A) con los datos experimentales. La conversión se encuentra descrita de forma satisfactoria, ya que el modelo mecanístico la describe conforme a los datos experimentales; y la derivada, que contiene la concentración de partículas activas o de radicales (ecuación (6)), tiene la misma forma de campana que la derivada que proviene del ajuste de los datos experimentales: el máximo ocurre en el mismo tiempo, aunque la función se encuentra sobreestimada al final del proceso. Este último hallazgo se discute más adelante. La forma de esta derivada deja al descubierto que la evolución de la concentración de partículas con el tiempo no es lineal, como propusieron Nomura y Suzuki (1997), de Vries et al. (2001), Suzuki et al. (1999) y Nomura y Suzuki (2005).



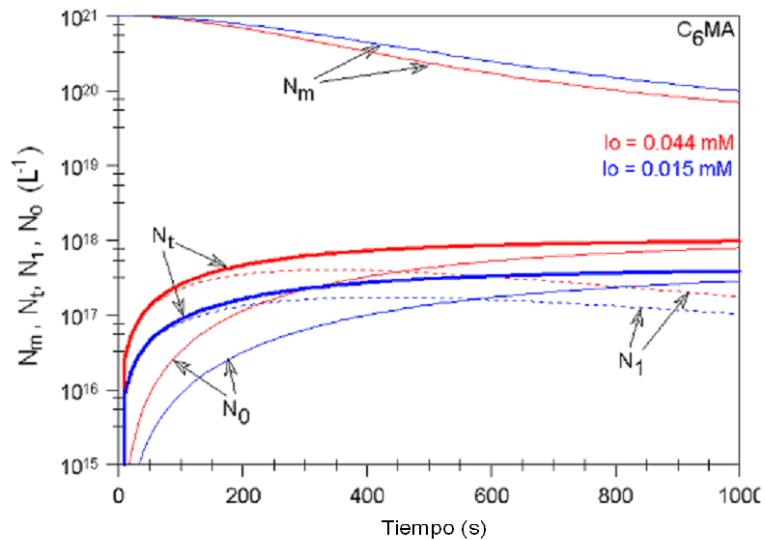
**Figura 6a.** Comparación de los datos de conversión (Modelo - Líneas) con datos experimentales (símbolos) para el sistema  $C_6MA$ .



**Figura 6b.** Comparación del comportamiento de  $A$  (equivalente a  $N_I$ , ver ecuación (6)) con datos experimentales (líneas) y modelo (líneas punteadas) para el sistema  $C_6MA$ .

En la figura 7 se muestran las evoluciones de las concentraciones de micelas, partículas vivas, muertas y totales con el tiempo. La descripción es satisfactoria, al menos cualitativamente, pues el modelo predice que las micelas no se terminan a lo largo de la polimerización y la relación que existe entre la concentración de micelas con

partículas es de  $10^3$ , lo que se observa experimentalmente (Full et al. 1996, de Vries et al. 2001).



**Figura 7.** Evolución de las concentraciones de partículas total  $N_T$  (líneas gruesas), partículas vivas  $N_1$  (líneas punteadas), muertas  $N_0$  (líneas continuas) y micelas  $N_m$  (líneas continuas superiores) con el tiempo para el sistema  $C_6MA$ .

En la figura 8 se muestra la evolución del diámetro de partícula sin hinchar. Estos resultados están en acuerdo con los publicados por Co et al. (2001 b), que se encuentran entre 46 y 52 nm. Como es de esperarse, el diámetro de partícula disminuye con el aumento en la concentración de iniciador, ya que el monómero en las micelas se reparte entre más partículas vivas, hinchándolas menos. Para este cálculo se considera que las partículas son esféricas; mediante la solución del modelo se obtiene la concentración total de partículas de polímero,  $N_T$ , que puede ser calculada mediante el cociente de la masa total de monómero convertido a polímero,  $m_T$ , y la masa de una partícula de polímero,  $m_{part}$ . Al considerar la masa de una partícula como el producto de la densidad de polímero por el volumen de la partícula ( $V_p$ ) se especifica que el diámetro de partícula se calcula sin considerar el hinchamiento debido a la presencia de monómero en la partícula.

$$N_T = \frac{m_T}{m_{part}} = \frac{xM_0M_W}{\rho_P V_P} = \frac{xM_0M_W}{\rho_P \left(\frac{4}{3}\pi r_p^3\right)} = \frac{xM_0M_W}{\rho_P \left[\frac{4}{3}\pi \left(\frac{D_p}{2}\right)^3\right]} \quad (17)$$

$$D_p = K \left[ \frac{xM_0M_W}{\rho_P N_T} \right]^{1/3} \quad (18)$$

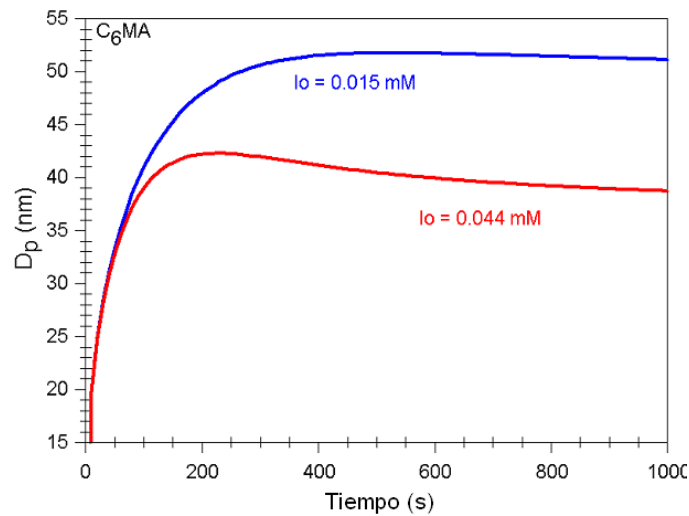
$$K = \left( \frac{6 \times 1000}{\pi} \right)^{1/3} 10^7 \text{ nm cm}^{-1} (\text{cm}^3)^{1/3} L^{-1/3} \quad (18a)$$

Donde:

$\rho_p$  es la densidad del polímero,  $gL^{-1}$ .

$K$  es una constante que engloba constantes referidas al volumen de partícula y factores de conversión,  $nm \text{ cm}^{-1} (\text{cm}^3)^{1/3} L^{-1/3}$ .

$D_p$  es el diámetro de partícula sin hinchar,  $nm$ .



**Figura 8.** Evolución del diámetro de partícula con el tiempo para el sistema C<sub>6</sub>MA.

El peso molecular número promedio se calculó usando el teorema del valor medio para la integración. Esto se hizo porque, para la valoración de los datos

experimentales, se tienen datos de peso molecular numeral instantáneo que se calcularon de la siguiente manera:

$$M_n = \frac{R_p}{R_t} M_w = \frac{k_p C_m N_1}{k N_1} M_w = \frac{k_{p\text{calc}} C_m}{k} M_w \quad (19)$$

donde:  $R_p$  es la rapidez de polimerización.

$R_t$  es la rapidez de terminación por salida de radicales.

El teorema del valor medio para la integración para nuestro caso es:

$$\langle \overline{M}_n \rangle = \frac{\int_0^x M_n dx}{\int_0^x dx} \quad (20)$$

Arreglando y tomando la derivada con respecto al avance en ambos lados de la ecuación se tiene:

$$\frac{d}{dx} (\langle \overline{M}_n \rangle x) = \frac{d}{dx} \left( \int_0^x M_n dx \right) \quad (21)$$

$$\frac{d \langle x \overline{M}_n \rangle}{dx} = M_n \quad (22)$$

$$C.I.: x = 0, M_n = M_w \quad (23)$$

La ecuación (22) permite encontrar la evolución del peso molecular número promedio al integrarla, haciendo uso de las condiciones iniciales en (23), con los datos obtenidos mediante la valoración del modelo mecanístico.

El cálculo del peso molecular número promedio revela que éste no cambia a lo largo de la reacción, como reportan Co et al. (2001b). Ellos reportan el peso molecular para estos sistemas en  $16 \times 10^6$  y el cálculo hecho es  $16 \times 10^6$  con 11 cadenas por partícula

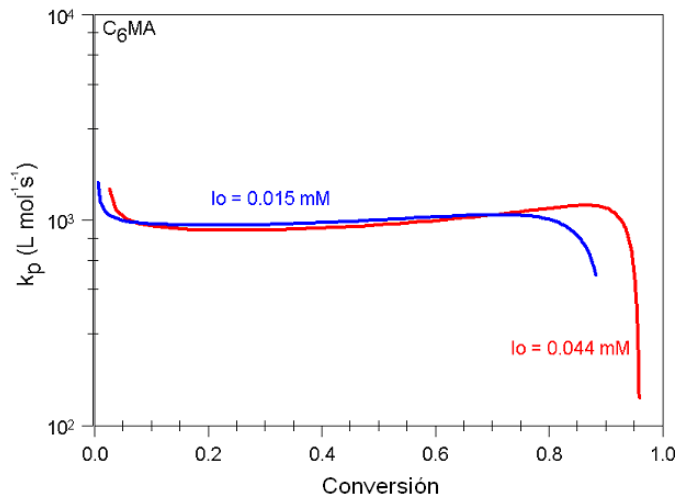
para  $I_0 = 0.044$  mM y 14 cadenas por partícula para  $I_0 = 0.015$  mM. El cálculo deja ver pesos moleculares más altos, ya que se supone que hay una sola cadena de polímero por partícula. El número de cadenas por partícula se estimó dividiendo el peso molecular calculado mediante la ecuación (22) entre el número de cadenas por partícula, de manera que el peso molecular promedio resultante sea  $16 \times 10^6$ . El número de cadenas por partícula obtenido coincide, relativamente, con los datos experimentales y con el hecho de que el coeficiente de salida es más grande que el de entrada, como se verá más adelante. Además, con menos iniciador se esperan pesos moleculares más grandes o mayor número de cadenas por partícula, hecho que se observa.

Como se puede ver en la figura 6b, el modelo sobreestima la derivada de la conversión ( $A$ ). Si se observan las ecuaciones (6) y (8), se nota que la única cantidad que puede cambiar dentro del proceso es la constante de propagación. Esto se puede justificar experimentalmente ya que en estos sistemas, al avanzar la reacción, la viscosidad del medio donde se lleva a cabo la propagación (las partículas) aumenta por el contenido de polímero y por el aumento de su peso molecular. Si aumenta la viscosidad, la difusión de las especies dentro de la partícula disminuye, trayendo consigo una disminución en la rapidez de propagación. Para poner de manifiesto este efecto, se calcula la constante de propagación que debería tenerse para que la derivada predicha por el modelo tenga la forma de la derivada que proviene del ajuste de datos experimentales. De las ecuaciones (6) y (8) tenemos:

$$k_{p\text{ calc}} = \frac{A_e M_0 N_{Av}}{C_{m0} N_{1\text{ modelo}}} \quad (24)$$

El cálculo para el sistema C<sub>6</sub>MA mediante la ecuación (24) se muestra en la figura 9. Como se puede notar, se manifiesta un efecto difusivo en la constante de propagación al final de la reacción. Este hallazgo permite afirmar que, aunque el

polímero estudiado tiene una  $T_g$  menor a la temperatura de reacción (el polímero producido es blando a la temperatura de reacción), los efectos difusivos se manifiestan, causando que la reacción no alcance el 100% de conversión. Con polímeros cuya  $T_g$  sea mayor a la temperatura de reacción, se esperaría un efecto más pronunciado. Al igual que en el caso del diámetro de partícula, el peso molecular y la cantidad de cadenas por partícula disminuyen al aumentar la concentración de iniciador. Esto produce que el efecto difusivo se manifieste más tarde en la reacción con concentraciones mayores de iniciador.



**Figura 9.** Evolución de la constante de propagación con la conversión para el sistema C<sub>6</sub>MA.

En la tabla 3 se muestran los parámetros obtenidos mediante la valoración del modelo mecanístico. Se encontró que el coeficiente de salida de radicales desde partículas ( $k$ ) es alrededor de tres órdenes de magnitud más grande que el coeficiente de entrada a micelas ( $\rho_m$ ). Esto se puede atribuir a que, como lo proponen Suzuki et al. (1999), hay una relación inversa entre el coeficiente de difusión de radical monomérico dentro de la partícula y el diámetro de partícula. Al ser las partículas tan pequeñas, el coeficiente de difusión del radical crece y es muy probable que el radical salga. Existe el evento de reparto de monómero y surfactante de micelas a partículas (denotado por el

coeficiente  $k_c$ ). Aunque se podría pensar que es muy pequeño comparado con los otros, hay que notar de las ecuaciones (2) y (13) que está afectado por  $N_{mo}$ , lo que le da el orden de magnitud de la ecuación. El evento de coagulación entre partículas nunca se había tratado anteriormente (Guo et al. 1992a y b; Morgan et al. 1997; Nomura y Suzuki 1997; Mendizábal et al. 1998; Suzuki et al. 1999; de Vries et al. 2001, Nomura y Suzuki 2005) y se ha descubierto aquí, de manera formal, que no tiene participación en el mecanismo de reacción. También se encontró que el evento de entrada de radicales a partículas no tiene lugar, como ya lo propusieron Suzuki et al. (1999) y Nomura y Suzuki (2005). Esto se puede atribuir a dos razones:

1) La concentración de micelas presentes en el sistema es mucho más grande (1000 veces más grande) que aquella de partículas y, por tanto, es más probable que los radicales entre a las micelas y polimericen.

2) El radical entra en la partícula pero ya no hay monómero con el cual polimerizar.

Como se esperaría, los parámetros de entrada y salida crecen con el aumento de la concentración de iniciador, ya que al haber más iniciador en el sistema hay más radicales que entran en las micelas y que polimerizan, aumentando la rapidez de reacción global. Pasa lo contrario con el coeficiente de reparto de monómero y surfactante; esto ocurre porque al haber más partículas polimerizando cuando se aumenta la concentración de iniciador, hay menos micelas libres que repartan monómero, disminuyendo la rapidez con que lo hacen. Por último, se hizo una variación de la concentración inicial de micelas  $N_{mo}$ . Se observa que ningún parámetro se ve afectado por la variación excepto el coeficiente de entrada de radicales a micelas. Se observa que si  $N_{mo}$  aumenta en un orden de magnitud,  $\rho_m$  disminuye de igual manera. También se reportan las desviaciones estándar de los parámetros y del proceso, calculados con Scientist. Como se puede ver, las desviaciones estándar de todos los



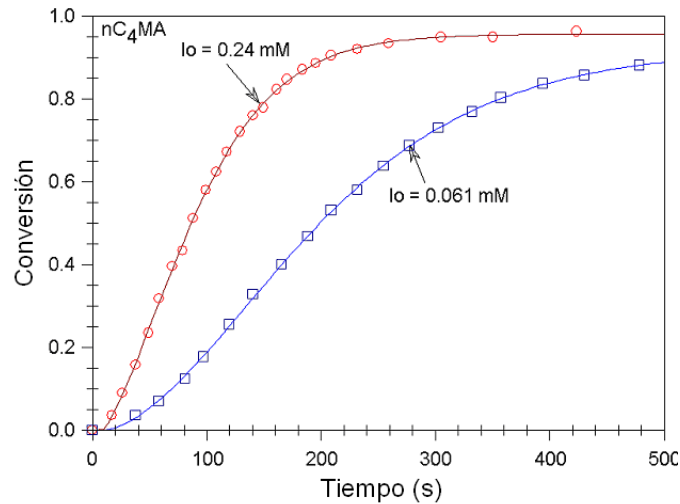
parámetros, en todos los casos, es menor que el parámetro mismo y la desviación estándar del proceso es pequeña con respecto a las medidas experimentales, indicando la certeza con que se ha logrado estimar los coeficientes cinéticos. Las desviaciones estándar de los parámetros son alrededor de un orden de magnitud menores que los parámetros, lo que deja ver porcentajes de desviación, en promedio, del 16% para  $I_0=0.015$  mM y 29% para  $I_0=0.044$  mM en este sistema. La desviación estándar del proceso es menor que la conversión, alrededor de uno a dos órdenes de magnitud, lo que representa una desviación, en promedio, del 1%.

**Tabla 3.** Parámetros obtenidos y efecto de  $N_{mo}$  sobre los parámetros para el sistema  $C_6MA$ .

Parámetros	$N_{mo}$ ( $L^{-1}$ )	$\rho_m \pm \sigma$ ( $s^{-1}$ ) % Desviación	$k \pm \sigma$ ( $s^{-1}$ ) % Desviación	$k_c \pm \sigma$ ( $L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$ ) % Desviación	$k_{coag}$ ( $L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$ )	$\rho_p$ ( $s^{-1}$ )	$\sigma_p$
$I_0 = 0.015$	$1 \times 10^{20}$	$8.95 \times 10^{-6}$ $\pm 1.91 \times 10^{-7}$ 2.13	$2.14 \times 10^{-3}$ $\pm 4.74 \times 10^{-4}$ 22.15	$1.74 \times 10^{-20}$ $\pm 4.16 \times 10^{-21}$ 23.91	0	0	$3.54 \times 10^{-3}$
$I_0 = 0.015$	$1 \times 10^{21}$	$8.95 \times 10^{-7}$ $\pm 1.93 \times 10^{-8}$ 2.16	$2.14 \times 10^{-3}$ $\pm 4.77 \times 10^{-4}$ 22.29	$1.74 \times 10^{-20}$ $\pm 4.17 \times 10^{-21}$ 23.97	0	0	$3.54 \times 10^{-3}$
$I_0 = 0.015$	$1 \times 10^{22}$	$8.95 \times 10^{-8}$ $\pm 1.90 \times 10^{-9}$ 2.12	$2.14 \times 10^{-3}$ $\pm 4.73 \times 10^{-4}$ 22.10	$1.74 \times 10^{-20}$ $\pm 4.15 \times 10^{-21}$ 23.85	0	0	$3.54 \times 10^{-3}$
$I_0 = 0.044$	$1 \times 10^{20}$	$2.66 \times 10^{-5}$ $\pm 9.29 \times 10^{-7}$ 3.49	$2.73 \times 10^{-3}$ $\pm 1.03 \times 10^{-3}$ 37.73	$9.06 \times 10^{-21}$ $\pm 3.86 \times 10^{-21}$ 42.60	0	0	$7.27 \times 10^{-3}$
$I_0 = 0.044$	$1 \times 10^{21}$	$2.66 \times 10^{-6}$ $\pm 9.61 \times 10^{-8}$ 3.61	$2.73 \times 10^{-3}$ $\pm 1.08 \times 10^{-3}$ 39.56	$9.12 \times 10^{-21}$ $\pm 4.04 \times 10^{-21}$ 44.30	0	0	$7.27 \times 10^{-3}$
$I_0 = 0.044$	$1 \times 10^{22}$	$2.66 \times 10^{-7}$ $\pm 1.00 \times 10^{-8}$ 3.76	$2.73 \times 10^{-3}$ $\pm 1.15 \times 10^{-3}$ 42.12	$9.13 \times 10^{-21}$ $\pm 4.31 \times 10^{-21}$ 47.21	0	0	$7.27 \times 10^{-3}$

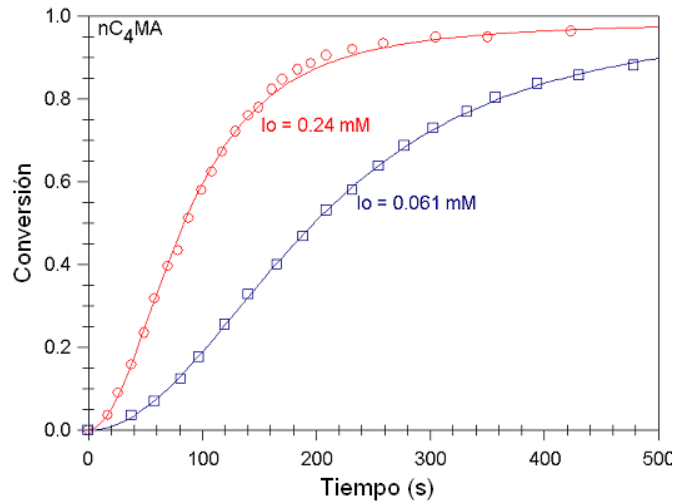
## Caso 2. Metacrilato de butilo ( $nC_4MA$ ).

Siguiendo el mismo formato que con el caso anterior, en la figura 10 se muestran el suavizado de los datos experimentales de conversión contra el tiempo con las ecuaciones empíricas (Apéndice B).

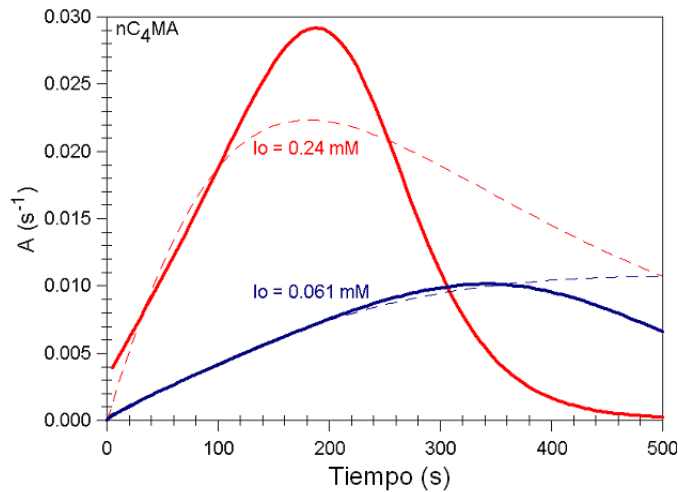


**Figura 10.** Suavizado de los datos de conversión contra el tiempo para el sistema  $nC_4MA$ .

En las figuras 11a y b se muestran los resultados de la valoración del modelo. Como se puede ver, al igual que con el sistema  $nC_6MA$ , el modelo describe la conversión de forma satisfactoria para este sistema. La derivada tiene la misma forma de campana, con el máximo en la misma etapa de la polimerización. La derivada se sobreestima al final de la polimerización; este efecto se trató de la misma manera que en el sistema anterior, por un efecto difusivo en la constante de propagación. Y es evidente la no linealidad de la derivada (de Vries et al. 2001).

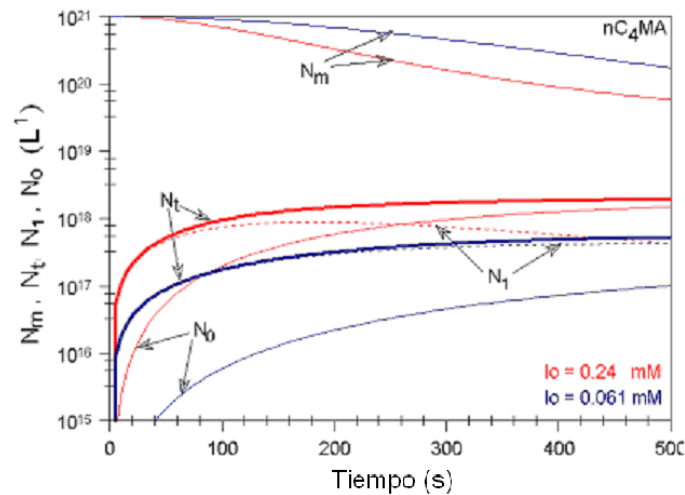


**Figura 11a.** Comparación de la evolución de la conversión (modelo – líneas continuas) con los datos experimentales (símbolos) para el sistema nC<sub>4</sub>MA.



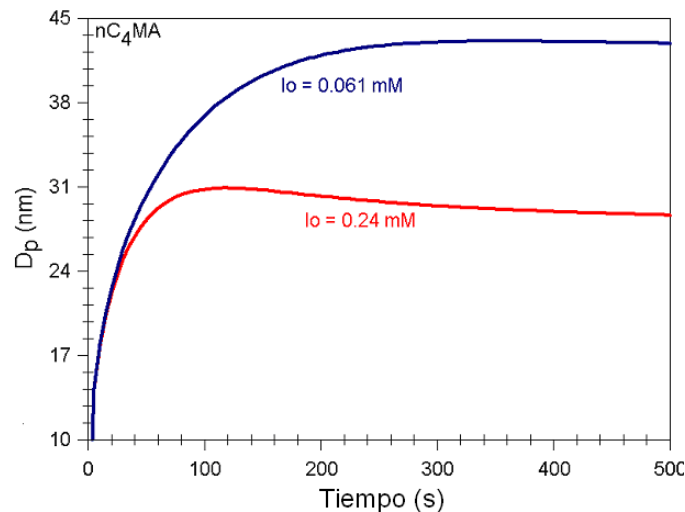
**Figure 11b.** Comparación del comportamiento de A (equivalente a  $N_I$ , ver ecuación (6)) con datos experimentales (líneas continuas) y modelo (líneas punteadas) para el sistema nC<sub>4</sub>MA.

En la figura 12 se muestran las evoluciones de las concentraciones de partículas totales, vivas, muertas y micelas. Se observa la misma relación de  $10^3$  entre las micelas y las partículas (de Vries et al. 2001). También se observa que las micelas no se terminan, lo que nos garantiza el buen desempeño del modelo en términos físicos.



**Figura 12.** Evolución de las concentraciones de partículas total  $N_T$  (líneas gruesas), partículas vivas  $N_1$  (líneas punteadas), muertas  $N_0$  (líneas continuas inferiores) y micelas  $N_m$  (líneas continuas superiores) con el tiempo para el sistema nC<sub>4</sub>MA.

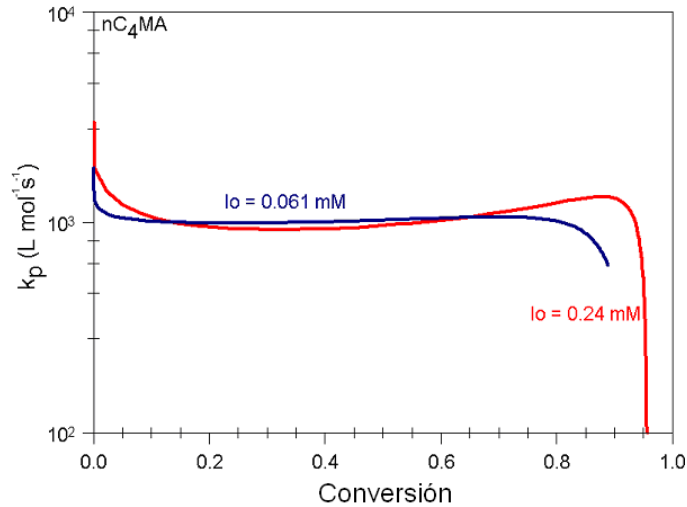
En la figura 13 se muestra el resultado del cálculo del diámetro de partícula promedio sin hinchar mediante la ecuación (18). Se observan las mismas tendencias respecto a la concentración de iniciador que con el sistema C<sub>6</sub>MA, lo que es de esperarse; a mayor cantidad de iniciador, menor diámetro de partícula. La predicción del modelo sobre estos datos está en acuerdo con los reportados por Co et al. (2001b) (31 y 35 nm para este sistema).



**Figura 13.** Evolución del diámetro de partícula con el tiempo para el sistema nC<sub>4</sub>MA.

El cálculo del peso molecular número promedio mediante las ecuaciones (19) – (23) para este sistema deja ver que también es constante a lo largo del proceso, como reportan Co et al. (2001b). Para este sistema también se observa un número bajo de cadenas por partícula: entre 5 y 6 cadenas por partícula para la concentración de iniciador 0.24 mM. Para la otra concentración de iniciador (0.061mM) este cálculo sube hasta entre 35 y 36 cadenas por partícula. La tendencia de mayor número de cadenas de polímero por partícula con menor concentración de iniciador se sigue cumpliendo.

Como se observa en la figura (11b), la derivada se sobreestima al final de polimerización. Se realiza el mismo análisis y se calcula la constante de propagación que se debería tener para que la derivada calculada por el modelo sea la misma que la que proviene de datos experimentales (ecuación (24)). Los resultados se muestran en la figura 14. Se observa el efecto difusivo en la constante de propagación al final de la polimerización, como en el sistema C<sub>6</sub>MA, a pesar de que la T<sub>g</sub> del polímero producido es menor que la temperatura de reacción (el polímero formado también es blando a la temperatura de reacción para este sistema). Se sigue observando la tendencia de tener el efecto difusivo antes con menor concentración de iniciador, pues se tienen más cadenas por partícula, lo que aumenta la viscosidad dentro de las partículas.



**Figure 14.** Evolución de la constante de propagación con la conversión para el sistema nC<sub>4</sub>MA.

En la tabla 4 se muestran los parámetros obtenidos en la evaluación del modelo para el sistema nC<sub>4</sub>MA. Los coeficientes de entrada de radicales a micelas y de salida de radicales desde partículas tienen la misma tendencia observada en el sistema C<sub>6</sub>MA: el coeficiente de salida es alrededor de 2 órdenes de magnitud mayor que el coeficiente de entrada. Se corrobora la existencia de reparto de monómero y surfactante desde micelas. Los eventos de entrada de radicales a partículas y coagulación no tienen lugar para este sistema, como para C<sub>6</sub>MA. La evaluación del modelo, variando la concentración inicial de micelas, deja ver los mismos efectos en el coeficiente de entrada de radicales a micelas. Se reportan las desviaciones estándar de los parámetros y del proceso. Vemos que, para todos los casos, las desviaciones estándar de los parámetros son menores que el valor del parámetro mismo: las desviaciones estándar son alrededor de un orden de magnitud más pequeñas que los parámetros; este hecho produce desviaciones, en promedio, del 37% para  $I_o=0.061$  mM y 57% para  $I_o=0.24$  mM. La desviación estándar del proceso es pequeña comparada con el avance de reacción: entre dos y tres órdenes de magnitud (ver figura 12a). Este hecho deja ver que la desviación es, en promedio, del 1.2%.

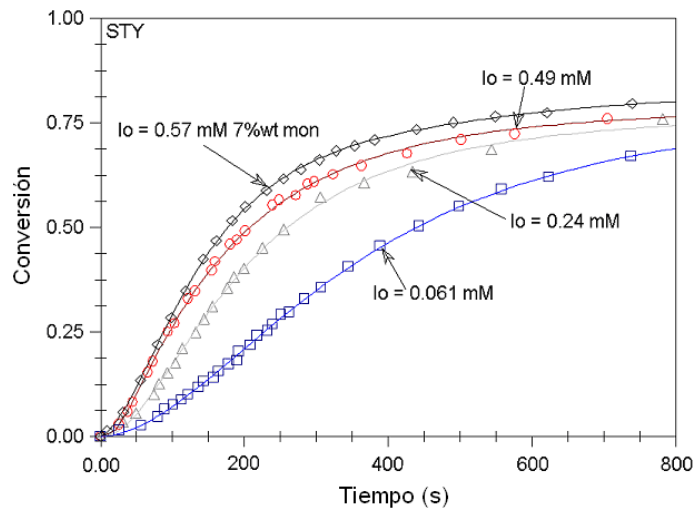
**Tabla 4.** Parámetros obtenidos y efecto de  $N_{mo}$  sobre los parámetros para el sistema nC<sub>4</sub>MA.

Parámetros	$N_{mo}$ (L <sup>-1</sup> )	$\rho_m \pm \sigma$ (s <sup>-1</sup> ) % Desviación	$k \pm \sigma$ (s <sup>-1</sup> ) % Desviación	$k_c \pm \sigma$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) % Desviación	$k_{coag}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\rho$ (s <sup>-1</sup> )	$\sigma_p$
$I_o = 0.061$	$1 \times 10^{20}$	$1.81 \times 10^{-5}$ $\pm 2.83 \times 10^{-7}$ 1.56	$6.77 \times 10^{-4}$ $\pm 5.35 \times 10^{-4}$ 79.03	$1.18 \times 10^{-20}$ $\pm 3.69 \times 10^{-21}$ 31.27	0	0	$2.47 \times 10^{-3}$
$I_o = 0.061$	$1 \times 10^{21}$	$1.81 \times 10^{-6}$ $\pm 2.83 \times 10^{-8}$ 1.56	$6.80 \times 10^{-4}$ $\pm 5.35 \times 10^{-4}$ 78.68	$1.19 \times 10^{-20}$ $\pm 3.69 \times 10^{-21}$ 31.01	0	0	$2.46 \times 10^{-3}$
$I_o = 0.061$	$1 \times 10^{22}$	$1.81 \times 10^{-7}$ $\pm 2.83 \times 10^{-9}$ 1.56	$6.82 \times 10^{-4}$ $\pm 5.34 \times 10^{-4}$ 78.41	$1.19 \times 10^{-20}$ $\pm 3.68 \times 10^{-21}$ 30.92	0	0	$2.46 \times 10^{-3}$
$I_o = 0.240$	$1 \times 10^{20}$	$1.07 \times 10^{-4}$ $\pm 6.06 \times 10^{-6}$ 5.66	$4.55 \times 10^{-3}$ $\pm 3.51 \times 10^{-3}$ 77.14	$8.56 \times 10^{-21}$ $\pm 6.94 \times 10^{-21}$ 81.07	0	0	$9.96 \times 10^{-3}$
$I_o = 0.240$	$1 \times 10^{21}$	$1.07 \times 10^{-5}$ $\pm 6.30 \times 10^{-7}$ 5.89	$4.58 \times 10^{-3}$ $\pm 3.71 \times 10^{-3}$ 81.00	$8.66 \times 10^{-21}$ $\pm 7.29 \times 10^{-21}$ 84.18	0	0	$9.93 \times 10^{-3}$
$I_o = 0.240$	$1 \times 10^{22}$	$1.07 \times 10^{-6}$ $\pm 5.61 \times 10^{-8}$ 5.24	$4.58 \times 10^{-3}$ $\pm 3.20 \times 10^{-3}$ 69.87	$8.66 \times 10^{-21}$ $\pm 6.29 \times 10^{-21}$ 72.63	0	0	$9.93 \times 10^{-3}$

### Caso 3. Estireno (STY).

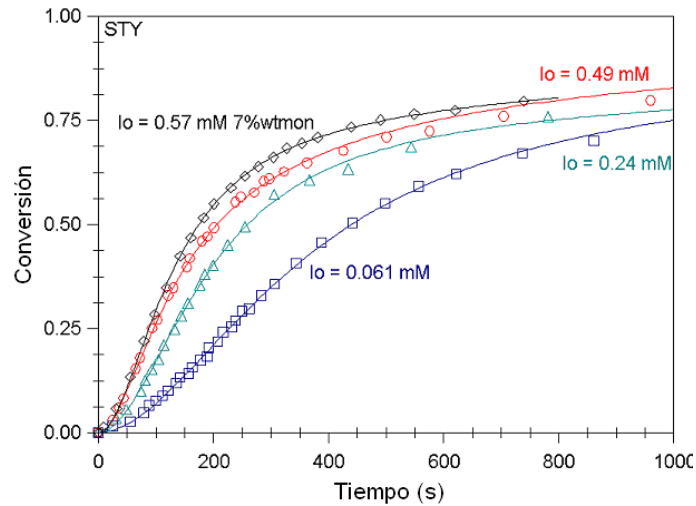
Para este sistema existe una diferencia fundamental en su naturaleza, el valor de la  $T_g$ . Como se puede ver en la tabla 2, la  $T_g$  de este polímero (105 °C) es mayor a la temperatura de reacción (el polímero será duro a la temperatura de reacción), de manera que se esperan efectos difusivos más pronunciados en la constante de propagación. Se anexa un experimento en dónde el contenido de monómero aumenta en el sistema (7% en peso, de Vries et al. 2001). Para este caso también se tiene una buena descripción, aunque sus parámetros y comportamientos no se pueden comparar con los tres restantes.

En la figura 15 se muestra el suavizado de la conversión. En la figura 16a se muestra la predicción del modelo para el avance de reacción. Como se puede ver, el modelo describe la conversión de forma satisfactoria. Se observa un sobreestimado muy pequeño al final de polimerización; esto se atribuye a que hay muy pocos datos experimentales en esta etapa de la polimerización y, por lo tanto, el ajuste se ve afectado.



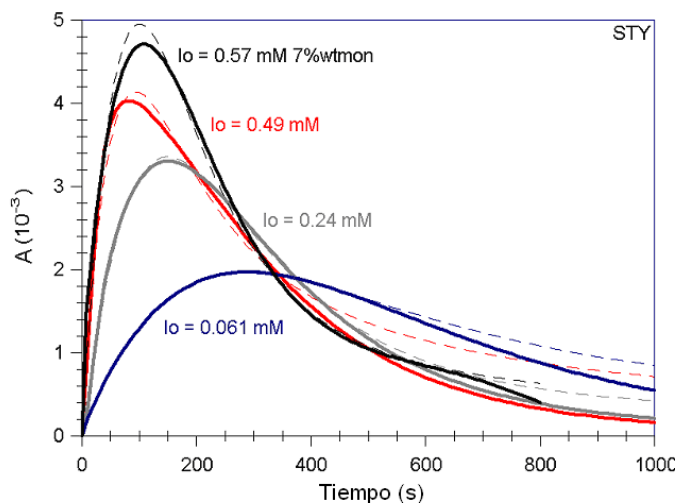
**Figura 15.** Suavizado de los datos de conversión contra el tiempo para el sistema STY.





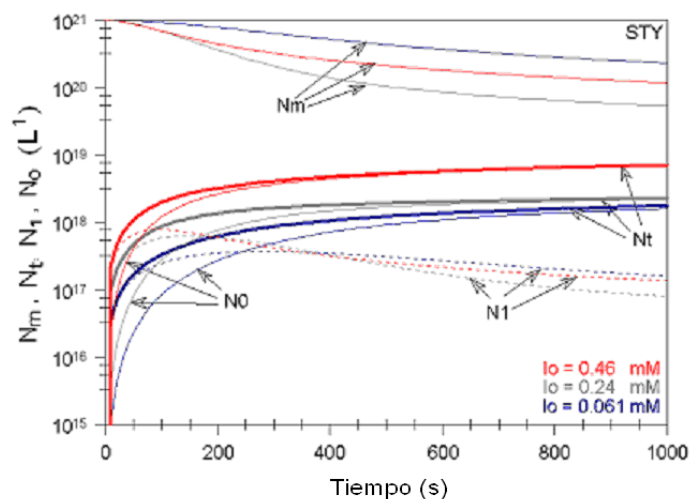
**Figura 16a.** Comparación de la evolución de la conversión (modelo – líneas continuas) con los datos experimentales (símbolos) para el sistema STY.

En la figura 16b se muestra la evolución de la derivada con el tiempo y su comparación con datos experimentales. El modelo describe bien la forma de campana y el máximo de la derivada, aunque, como con los otros sistemas analizados, la sobreestima al final de la polimerización, aunque en mucho menor grado. Este sobreestimado se trató con un efecto difusivo en la constante de propagación. Hay que notar que el máximo para este sistema se encuentra arriba de los datos experimentales, mientras que para los otros dos casos se encuentra abajo. Y queda muy claro que la rapidez de generación de partículas (ligada directamente con la derivada, ver ecuación (6)) no es lineal (de Vries et al. 2001).



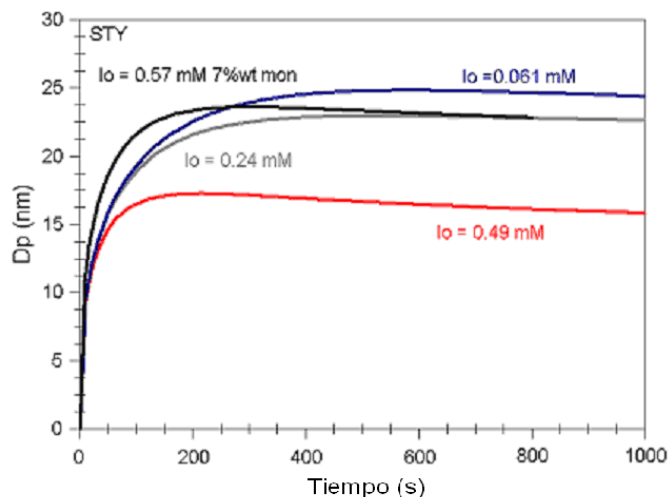
**Figura 16b.** Comparación del comportamiento de A (equivalente a  $N_I$ , ver ecuación (6)) con datos experimentales (líneas continuas) y modelo (líneas punteadas) para el sistema STY.

En la figura 17 se muestra la evolución de las concentraciones de micelas, partículas vivas, muertas y totales. El modelo describe la concentración de micelas de forma satisfactoria, ya que no se terminan a lo largo de proceso. La relación de  $10^3$  entre partículas y micelas a lo largo del proceso se conserva (de Vries et al. 2001). Para este sistema es importante notar que, para la evolución de la concentración de partículas vivas, hay un punto donde se intersectan las curvas para las diferentes concentraciones. Este efecto no se presenta para los monómeros analizados con  $T_g$  menor a la temperatura de polimerización (figuras (7) y (12)).



**Figura 17.** Evolución de las concentraciones de partículas total  $N_T$  (líneas gruesas), partículas vivas  $N_1$  (líneas punteadas), muertas  $N_0$  (líneas continuas) y micelas  $N_m$  (líneas continuas superiores) con el tiempo para el sistema STY.

En la figura 18 se muestra la evolución del diámetro de partícula promedio sin hinchar para el sistema STY calculado mediante la ecuación (18). Se observan las mismas tendencias con la variación de la concentración de iniciador, al aumentar la cantidad de iniciador el diámetro de partícula disminuye. Los diámetros de partícula reportados por Co et al. (2001b) se encuentran entre 29 y 33 nm. Se puede notar una ligera desviación con los datos reportados pero la descripción se puede considerar satisfactoria ya que no está muy alejada de los datos experimentales.

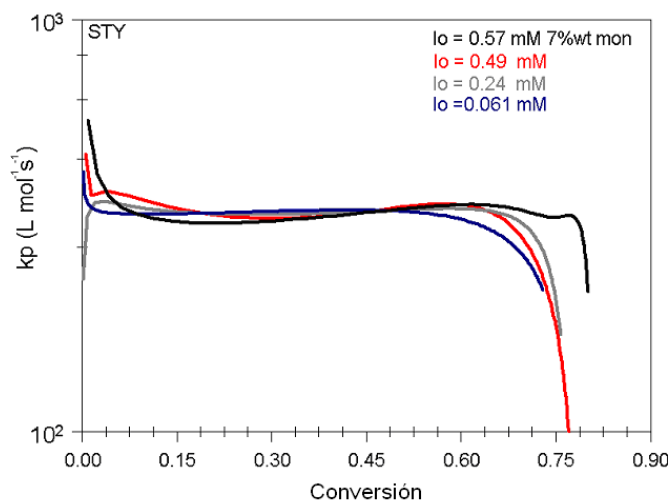


**Figura 18.** Evolución del diámetro de partícula con el tiempo para el sistema STY.

El cálculo del peso molecular número promedio mediante las ecuaciones (19) – (23) para este sistema deja ver que también es constante a lo largo del proceso, como reportan Co et al. (2001b). Ellos reportan un peso molecular de  $15 \times 10^6$  para este sistema. El modelo predice que sólo hay una cadena por partícula de polímero y el peso molecular es menor que el reportado experimentalmente por Co et al. (2001b) pero muy parecido al reportado por Nomura y Suzuki (1997) que es de  $3.6 \times 10^6$ . Los pesos moleculares calculados son  $8.22 \times 10^6$ ,  $2.86 \times 10^6$ ,  $7.64 \times 10^6$  y  $9.78 \times 10^6$  para las concentraciones de iniciador 0.57 mM con 7%wt de monómero, 0.49 mM, 0.24 mM y 0.061 mM, respectivamente. El hecho de pocas cadenas por partícula coincide con los coeficientes de salida de radicales mayores que en los otros dos sistemas, pero no con los datos experimentales reportados. También se observa el efecto del iniciador en el peso molecular alcanzado, que es el mismo que para el diámetro de partícula: a menor concentración de iniciador, mayor peso molecular, mayor número de cadenas poliméricas por partícula y mayor diámetro de partícula.

Los resultados del cálculo de la constante de propagación mediante la ecuación (24) se muestran en la figura 19. Se observa que existe el efecto difusivo, pero es muy

importante notar que el efecto difusivo para este sistema ocurre antes en la reacción que para los monómeros con  $T_g$  baja respecto a la temperatura de reacción. El efecto difusivo se observa entre el 60 y 75% de conversión. Esto es completamente lógico, pues los efectos de aumento de viscosidad son más pronunciados ya que el polímero formado en las partículas tiende a endurecerse. El efecto del aumento de la concentración del iniciador (pesos moleculares mayores con menor concentración de iniciador) sigue vigente aunque para las curvas de  $I_0 = 0.49$  y  $0.24$  mM se invierte. Esto se atribuye a los problemas de ajuste que se tienen por la falta de datos experimentales al final de la reacción.



**Figura 19.** Evolución de la constante de propagación con la conversión para el sistema STY.

En la tabla 5 están condensados los parámetros que se obtuvieron de la evaluación del modelo mecanístico para el sistema STY. El comportamiento de los parámetros de entrada de radicales a micelas y de salidas de radicales de partículas es el mismo: el parámetro de salida es de dos a tres órdenes de magnitud más grande que el de entrada. Este hecho se atribuye a la relación inversa entre el coeficiente de difusión del radical monomérico con el diámetro de partícula, como en los sistemas anteriores. El parámetro de reparto de monómero y surfactante disminuye con el aumento de la

concentración de iniciador, y se atribuye a que hay menos micelas que reparten monómero a más partículas, como fue comentado para los otros dos sistemas. El parámetro de entrada es el único afectado por el cambio en la concentración inicial de micelas y disminuye en el orden de magnitud que aumenta la concentración inicial, como para los otros casos. La desviación estándar de los parámetros que se reporta es menor para todos y el porcentaje de desviación es del 1% en promedio, lo que deja ver la certeza con que se calcularon los parámetros para este sistema. La desviación estándar del proceso es, en promedio, menor en tres órdenes de magnitud con respecto al avance de reacción, lo que produce una desviación, en promedio, del 0.25%. Hay que notar que para este sistema la relación entre la desviación estándar y los parámetros respectivos es de dos órdenes de magnitud, mientras que para los otros dos sistemas esta relación es entre uno y dos órdenes. Este hecho puede ayudar a afirmar que el modelo describe de mejor manera la MEP de polímeros con  $T_g$  más alta que la temperatura de reacción, aunque este hecho está por estudiarse con más sistemas.

Para hacer una comparación de parámetros entre monómeros, es necesario sólo observar a los sistemas  $nC_4MA$  y STY en las concentraciones de iniciador 0.061 y 0.24 mM, ya que son las únicas dos concentraciones iguales entre monómeros. Para el parámetro de salida de radicales desde micelas se tiene una tendencia muy clara con respecto a la solubilidad de monómero en agua. El parámetro para STY es alrededor de un orden de magnitud más grande que para  $nC_4MA$  para las dos concentraciones de iniciador y se sabe de de Vries et al. (2001) que el STY es más soluble en agua que  $nC_4MA$  a 60 °C. Así, como es lógico pensar, el parámetro de salida es más grande para monómeros más solubles en agua. En los parámetros de entrada y reparto de monómero y surfactante no hay una tendencia específica.

**Tabla 5.** Parámetros obtenidos y efecto de  $N_{mo}$  sobre los parámetros para el sistema STY.

Parámetros	$N_{mo}$ ( $L^{-1}$ )	$\rho_m \pm \sigma$ ( $s^{-1}$ ) % Desviación	$k \pm \sigma$ ( $s^{-1}$ ) % Desviación	$k_c \pm \sigma$ ( $L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$ ) % Desviación	$k_{coag}$ ( $L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$ )	$\rho$ ( $s^{-1}$ )	$\sigma_p$
$I_o = 0.061$	$1 \times 10^{20}$	$3.43 \times 10^{-5}$ $\pm 9.18 \times 10^{-8}$ 0.27	$6.05 \times 10^{-3}$ $\pm 5.62 \times 10^{-5}$ 0.93	$5.45 \times 10^{-21}$ $\pm 8.62 \times 10^{-23}$ 1.58	0	0	$5.02 \times 10^{-4}$
$I_o = 0.061$	$1 \times 10^{21}$	$3.42 \times 10^{-6}$ $\pm 9.22 \times 10^{-9}$ 0.27	$6.07 \times 10^{-3}$ $\pm 5.64 \times 10^{-5}$ 0.93	$5.52 \times 10^{-21}$ $\pm 8.59 \times 10^{-23}$ 1.56	0	0	$5.05 \times 10^{-4}$
$I_o = 0.061$	$1 \times 10^{22}$	$3.42 \times 10^{-7}$ $\pm 9.22 \times 10^{-10}$ 0.27	$6.07 \times 10^{-3}$ $\pm 5.65 \times 10^{-5}$ 0.93	$5.53 \times 10^{-21}$ $\pm 8.59 \times 10^{-23}$ 1.55	0	0	$5.05 \times 10^{-4}$
$I_o = 0.240$	$1 \times 10^{20}$	$9.86 \times 10^{-5}$ $\pm 2.75 \times 10^{-7}$ 0.28	$7.78 \times 10^{-3}$ $\pm 9.04 \times 10^{-5}$ 1.16	$1.01 \times 10^{-20}$ $\pm 1.20 \times 10^{-22}$ 1.19	0	0	$6.79 \times 10^{-4}$
$I_o = 0.240$	$1 \times 10^{21}$	$9.84 \times 10^{-6}$ $\pm 2.78 \times 10^{-8}$ 0.28	$7.77 \times 10^{-3}$ $\pm 9.20 \times 10^{-5}$ 1.18	$1.03 \times 10^{-20}$ $\pm 1.22 \times 10^{-22}$ 1.18	0	0	$6.94 \times 10^{-4}$
$I_o = 0.240$	$1 \times 10^{22}$	$9.34 \times 10^{-7}$ $\pm 9.14 \times 10^{-10}$ 0.10	$4.32 \times 10^{-3}$ $\pm 4.26 \times 10^{-5}$ 0.99	$1.89 \times 10^{-20}$ $\pm 1.99 \times 10^{-22}$ 1.05	0	0	$6.19 \times 10^{-4}$
$I_o = 0.490$	$1 \times 10^{20}$	$2.30 \times 10^{-4}$ $\pm 1.55 \times 10^{-6}$ 0.67	$2.10 \times 10^{-2}$ $\pm 2.49 \times 10^{-4}$ 1.19	$5.96 \times 10^{-21}$ $\pm 6.35 \times 10^{-23}$ 1.07	0	0	$1.67 \times 10^{-3}$
$I_o = 0.490$	$1 \times 10^{21}$	$2.29 \times 10^{-5}$ $\pm 1.56 \times 10^{-7}$ 0.68	$2.08 \times 10^{-2}$ $\pm 2.52 \times 10^{-4}$ 1.08	$6.33 \times 10^{-21}$ $\pm 6.33 \times 10^{-23}$ 1.00	0	0	$1.72 \times 10^{-3}$
$I_o = 0.490$	$1 \times 10^{22}$	$2.29 \times 10^{-6}$ $\pm 1.56 \times 10^{-8}$ 0.68	$2.08 \times 10^{-2}$ $\pm 2.52 \times 10^{-4}$ 1.21	$6.37 \times 10^{-21}$ $\pm 6.32 \times 10^{-23}$ 0.99	0	0	$1.72 \times 10^{-3}$
$I_o = 0.570$ 7% mon	$1 \times 10^{20}$	$4.63 \times 10^{-4}$ $\pm 3.09 \times 10^{-6}$ 0.67	$1.40 \times 10^{-2}$ $\pm 1.89 \times 10^{-4}$ 1.35	$3.87 \times 10^{-21}$ $\pm 3.91 \times 10^{-23}$ 1.01	0	0	$2.29 \times 10^{-3}$
$I_o = 0.570$ 7% mon	$1 \times 10^{21}$	$4.53 \times 10^{-5}$ $\pm 3.04 \times 10^{-7}$ 0.67	$1.33 \times 10^{-2}$ $\pm 1.84 \times 10^{-4}$ 1.38	$4.33 \times 10^{-21}$ $\pm 4.02 \times 10^{-23}$ 0.93	0	0	$2.46 \times 10^{-3}$
$I_o = 0.570$ 7% mon	$1 \times 10^{22}$	$4.52 \times 10^{-6}$ $\pm 3.03 \times 10^{-8}$ 0.67	$1.33 \times 10^{-2}$ $\pm 1.84 \times 10^{-4}$ 1.38	$4.37 \times 10^{-21}$ $\pm 4.04 \times 10^{-23}$ 0.92	0	0	$2.48 \times 10^{-3}$

## VII. CONCLUSIONES.

En este trabajo se ha planteado y evaluado con éxito, mediante la técnica integro – diferencial que se propuso, un modelo matemático sencillo basado en principios de cinética de polimerización y física para la polimerización en microemulsión en reacciones por lotes. Con esto, se tiene una nueva propuesta del mecanismo de reacción de la polimerización en microemulsión de sistemas sencillos, que es general para monómeros cuyos polímeros son blandos ( $T_g$  menor a la temperatura de reacción) y duros ( $T_g$  mayor a la temperatura de reacción) con respecto a la temperatura de reacción.

La predicción de la conversión mediante el modelo es satisfactoria y se reproduce la forma y el máximo de la derivada.

La generación de partículas no es lineal con respecto al tiempo, contrario a lo afirman en Morgan et al. (1997).

De los eventos considerados en el modelo, sólo tienen lugar tres para todos los sistemas estudiados: entrada de radicales de micelas ( $\rho_m$ ), salida de radicales desde partículas ( $k$ ) y reparto de monómero y surfactante desde micelas ( $k_c$ ). El evento de entrada de radicales a partículas vivas no se lleva a cabo ( $\rho = 0$ ), como propusieron Suzuki et al. (1999). El evento de coagulación entre partículas, que no ha sido atacado formalmente en trabajos anteriores, no se lleva a cabo en la reacción ( $k_{coag} = 0$ ) (Guo et al. 1992a y b; Morgan et al. 1997; Nomura y Suzuki 1997; Mendizábal et al. 1998; Suzuki et al. 1999; de Vries et al. 2001, Nomura y Suzuki 2005).

El coeficiente de salida de radicales desde partículas ( $k$ ) es de dos a tres órdenes de magnitud mayor que el de entrada de radicales a micelas ( $\rho_m$ ). Esto se atribuye a que hay una relación inversa entre el coeficiente de difusión de los radicales monoméricos y el diámetro de partícula (Suzuki et al. 1999). El parámetro de salida se ve afectado por



la solubilidad del monómero en agua: al aumentar la solubilidad del monómero aumenta el parámetro de salida, como es de esperarse. El parámetro de reparto de monómero y surfactante desde micelas ( $k_c$ ) disminuye con el aumento de la concentración de iniciador. Esto sucede ya que al aumentar la concentración de iniciador en el sistema, el número de partículas vivas es mayor, de manera que la cantidad de micelas que transportan monómero y surfactante es menor y el monómero que alcanzan a liberar se reparte entre más partículas, disminuyendo así la rapidez con que lo hacen.

Se ha encontrado un efecto difusivo en la reacción que se manifiesta en la constante de propagación del sistema y es el evento que no permite llegar al 100% de avance de reacción. El comportamiento de la  $k_p$  es aproximadamente constante desde el inicio de la reacción hasta que llega un momento en que se observa el efecto difusivo, como es de esperarse. Este tipo de comportamiento ya se ha observado en otras técnicas de polimerización (Chiu et al. 1983). La etapa de la reacción en que se presenta el efecto difusivo en la  $k_p$  depende de la naturaleza del sistema, en específico de la  $T_g$ . Se observa que para monómeros cuya  $T_g$  del polímero es menor que la temperatura de reacción (C<sub>6</sub>MA y nC<sub>4</sub>MA) el efecto difusivo tiene lugar al final de la reacción, aunque en otros trabajos (Morgan et al. 1997, de Vries et al. 2001) se dice que el efecto difusivo no se presenta porque el polímero es blando a la temperatura de reacción. Para monómeros con  $T_g$  mayor a la temperatura de reacción (STY) se presenta el efecto difusivo alrededor del 70% de conversión, como se esperaría. Esto se debe a que a 60°C el poliestireno formado es duro, de manera que el movimiento dentro de las partículas se ve limitado de manera más drástica.

El modelo describe el diámetro de partícula sin hinchar en forma satisfactoria; aunque hay que hacer más valoraciones para el sistema de estireno, pues los datos experimentales usados tienen algunas deficiencias.

El peso molecular número promedio es constante a lo largo de la reacción, como reportan Co et al. (2001b). La descripción es buena de forma cualitativa, pues se observan las tendencias que se esperan con respecto a la cantidad de iniciador en el sistema (a menor cantidad de iniciador, mayores peso molecular y número de cadenas por partícula de polímero) y se ve que es constante a lo largo del proceso. El peso molecular número promedio se sobreestima para monómeros con  $T_g$  menor que la temperatura de reacción ( $C_6MA$  y  $nC_4MA$ ) y se subestima para monómeros con  $T_g$  mayor a la temperatura de reacción (STY). Debido a este hecho, se ha estimado el número de cadenas de polímero por partícula y se ha encontrado que hay entre una y treinta y cinco cadenas por partícula para este tipo de polimerización, hecho que coincide con el coeficiente grande de salida de radicales con respecto al de entrada. Se debe trabajar más en este cálculo, pues el límite superior mencionado es muy alto para este tipo de polimerización. Para STY se tiene que el peso molecular calculado es menor (alrededor de la mitad, en promedio) que el reportado por Co et al. (2001b); de manera que se interpreta que sólo hay una cadena por partícula para este sistema.

Al considerar los porcentajes de desviación de los cálculos para los diferentes sistemas, se puede decir que el modelo que se propone en este trabajo tiene mejor desempeño con sistemas cuya  $T_g$  es mayor a la temperatura de reacción (STY), pues las desviaciones para este sistema son menores que para los sistemas de polímeros blandos que se analizaron.

La técnica integro – diferencial utilizada en este trabajo da buenos resultados, ya que se obtienen más medidas experimentales de una sola, haciendo posible que el sistema dé mayor información y las soluciones que se obtienen usando esta técnica sean más confiables.

## VIII. TRABAJO FUTURO.

El trabajo futuro en este proyecto es encontrar una función para la constante de propagación respecto a la conversión y así introducirla en el modelo como variable. También se revisará el cálculo del peso molecular número promedio.

Además, se puede evaluar el modelo para sistemas a diferentes temperaturas, concentraciones de iniciador y cosurfactante. Esto con la finalidad de ver si el modelo describe los efectos de estas variables en el proceso y así vislumbrar dichos efectos en el mecanismo de reacción. También es necesario hacer valoraciones con monómeros de  $T_g$  mayor a la temperatura de reacción, como STY, para evaluar la naturaleza de intersección de las curvas de partículas vivas observada en la figura 17.

Uno de los problemas de la MEP es que la cantidad de polímero producido es muy baja en una reacción por lotes. Actualmente se están haciendo experimentos de reacciones semicontinuas con el fin de aumentar la cantidad de polímero producido. Más adelante se evaluará el desempeño del modelo desarrollado en este trabajo con reacciones semicontinuas.

## IX. REFERENCIAS.

1. Antonietti M., Tauer K. (2003). 90 years of polymer latexes and heterophase polymerization: more vital than ever. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **204**, pp. 207-219.
2. Chiu W., Carratt G., Soong D. (1983). A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization. *Macromolecules* **34**(16), 348-357.
3. a Co C. P., de Vries R., Kaler E. W. (2001). Microemulsion polymerization 1. Small-angle neutron scattering study of monomer partitioning. *Macromolecules*, **34**, 3224-3232.
4. b Co C., Cotts P., Burauer S., de Vries R., Kaler E. (2001). Microemulsión polymerization 3. Molecular weight and particle size distributions. *Macromolecules*, **34**, 10, 3245-3254.
5. de Vries R., Co C., Kaler E. (2001). Microemulsión polymerization 2. Influence of monomer partitioning, termination and diffusion limitations on polymerization kinetics. *Macromolecules*, **34**, 3233-3244.
6. Full A., Kaler E., Arellano J., Puig J. (1996). Microemulsion polymerization of styrene: the effect of salt and structure. *Macromolecules*, **29**, 2764-2775.
7. Gilbert R. (1995). Emulsion Polymerization, a mechanistic approach. 1º edición, *Academic Press*, EE. UU.
8. a Guo J. S., Sudol E. D., Vanderhoff J. W., El-Aasser M. S. (1992). Particle nucleation and monomer partitioning in styrene o/w microemulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **30** 691-702.

9. **b** Guo J. S., Sudol E. D., Vanderhoff J. W., El-Aasser M. S. (1992). Modeling of the styrene microemulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **30**, 703-712.
10. Harnett D., Murphy J. (1987). Introducción al Análisis Estadístico. *Addison Wesley Iberoamericana*, México, pp.:22-28.
11. Hermanson K., Kaler E. (2003). Kinetics and mechanism of the multiple microemulsion polymerization of hexyl methacrylate. *Macromolecules*, **36**, 1836-1842.
12. **a** López-Serrano F., Puig J., Álvarez J. (2004). Integrodifferential approach to the estimation of copolymerization reactivity ratios. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**, 7361-7372.
13. **b** López-Serrano F., Puig J., Álvarez J. (2004). On the Modeling Assessment of Thermal Styrene Polymerization. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **50**, 9, 2246-2257.
14. López-Serrano F., Puig J., Álvarez J. (2007). Assessment of Copolymerization Models via Stochastic Integrodifferential Estimation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **46**, 2455-2465.
15. Mendizábal E., Flores J., Puig J. E., López-Serrano F., Alvarez J. (1998) "On the modeling of microemulsion polymerization", *Eur. Polym. J.* **34**,3/4 411-420.
16. Mendizábal E. Emulsiones y Microemulsiones obtenidas mediante Polimerización de Monómeros y su interés en la vida diaria. <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/mendizabal.pdf>
17. Morgan J., Lusvardi K., Kaler E. (1997). Kinetics and mechanism of microemulsion polymerization of hexyl methacrylate. *Macromolecules*, **30**, 1897-1905.

18. Nomura M., Suzuki K. (1997). A new kinetic interpretation of the styrene microemulsion polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **198**, 3025-3039.
19. Nomura M., Suzuki K. (2005). The kinetic and mechanistic role of oil-soluble initiators in micro- and macroemulsion polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **40**, 2561-2567.
20. Odian G. (2004). Principles of polymerization. 4° edición, *Wiley-Interscience*, EE.UU..
21. Puig J. (2003). Polimerización en Microemulsión: un novedoso método para sintetizar materiales nanoestructurados. *Academia Mexicana de Ingeniería*, 13 Marzo 2003.
22. Shantanalkshmi J., Anandhi K. (1996). Influences of Initiators and Cosurfactants on Microemulsion Polymerization of Vinyltoluene. *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 293-304.
23. Solans C., Izquierdo P., Nolla J., Azemar N., García-Celma M. J. (2005). Nano-emulsions. *Current Opinión in Colloid and Interface Science*, **10**, 102-110.
24. Suzuki K., Nomura M., Harada M. (1999). Kinetics in microemulsion polymerization of styrene. *Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects*, **153** 23-30.
25. Zhang C., Wang Q., Xia H., Qiu G. (2002). Ultrasonically induced Microemulsion Polymerization of Styrene. *Eur. Polym. J.*, **38**, 1769-1776.

## APÉNDICE A.

### MODELOS MATEMÁTICOS PREVIOS.

A continuación se muestran los modelos propuestos por los diversos grupos de trabajo a nivel mundial.

#### Guo et al (1992).

$$\frac{dN_p}{dt} = k'_a [R]_w N_d \quad (25)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = k_a [R]_w (N_0 - N_1) - k_d N_1 + k'_a [R]_w N_d \quad (26)$$

$$N_p = N_1 + N_0 \quad (27)$$

$$\tilde{n} = \frac{N_1}{N_p} \quad (28)$$

$$\frac{d[R]_w}{dt} = 0 = 2fk_t [I] + \frac{k_d \phi_w N_1}{N_A} - \frac{(k_a N_p + k'_a N_d) [R]_w \phi_w}{N_A} - 2k_{tw} [R]_w^2 \quad (29)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p [M]_p N_1}{M_0 N_A} \quad (30)$$

$$k_d = \frac{k_{fm} [M]_p K_0}{\beta K_0 + k_p [M]_p} \quad (31)$$

$$K_0 = \frac{12D_w / m_d d_p^2}{1 + 2D_w / m_d D_p} \quad (32)$$

$$\beta = \frac{k_p [M]_w + k_{tw} [R]_w}{k_p [M]_w + k_{tw} [R]_w + (k_a N_p + k'_a N_d) \phi_w / N_A} \quad (33)$$

Donde:

$N_p$  es el número de partículas de polímero.

$k'_a$  es la constante de segundo orden de la entrada de los radicales en las micelas.

$[R]_w$  es la concentración de radicales libres en la fase acuosa.

$N_d$  es el número de micelas.

$N_1$  y  $N_0$  son el número partículas de polímero que contienen uno y cero radicales, respectivamente.

$k_d$  es el coeficiente de desorción de radicales.

$k_a$  es el coeficiente de de entrada de radicales en las partículas de polímero.

$\bar{n}$  es el número promedio de radicales por partícula.

$f$  es el factor de eficiencia del iniciador.

$k_t$  es la constante de descomposición del iniciador.

$[I]$  es la concentración del iniciador.

$\phi_w$  es la fracción volumétrica de agua en la fase acuosa.

$k_{tw}$  es la constante de terminación por radicales en la fase acuosa.

$x$  es el avance de la reacción.

$[M]_p$  es la concentración de monómero en la partícula.

$k_p$  es la constante de propagación.

$M_0$  es la cantidad de monómero cargado inicialmente al reactor.

$N_A$  es el número de Avogadro.

$D_w$  y  $D_p$  son los coeficientes de difusión los radicales monoméricos en la fase acuosa y en las partículas de polímero respectivamente.

$m_d$  es el coeficiente de partición de los radicales monoméricos entre las partículas y la fase acuosa.

$d_p$  es el diámetro de partícula.



**Nomura et al. (1997).**

$$X_m = 1 - \exp\left[-\left(\frac{k_d f k_p [M_0]_p [I_0]_w M_g}{M_0}\right) t^2\right] \quad (34)$$

$$[M]_p = [M_0]_p (1 - X_m) \quad (35)$$

$$N^* = r_i t \quad (36)$$

$$N_0 = \left(\frac{k_f r_i}{2}\right) t^2 \quad (37)$$

$$N_T = N^* + N_0 = r_i t \left(1 + \frac{k_f}{2} t\right) \quad (38)$$

$$r_i = 2k_d f [I_0]_w N_A \quad (39)$$

$$W(M) = \frac{C_M^2 M}{M_g^2} \exp\left(-\frac{C_M M}{M_g}\right) \quad (40)$$

$$\overline{M}_n = \frac{M_g}{C_M} \quad (41)$$

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 2 \quad (42)$$

$$C_M = \frac{k_{mf}}{k_p} \quad (43)$$

$$d_v = \left(\frac{6X_m M_0}{\pi \rho_p N_T}\right)^{1/3} \quad (44)$$

Donde:

$X_m$  es la conversión de monómero.

$k_d$  es la constante de rapidez de descomposición térmica del iniciador.

$k_p$  es la constante de propagación.

$k_{mf}$  es la constante de rapidez de la reacción de transferencia al monómero.

$k_f$  es el coeficiente de rapidez de deserción desde las partículas poliméricas.

$f$  es el factor de eficiencia del iniciador.

$[M]_p$  es la concentración de monómero dentro de las partículas poliméricas.

$[M_0]_p$  es la concentración inicial de monómero en las micelas.

$[I_0]_w$  es la concentración inicial de iniciador cargada al reactor.

$M_g$  es el peso molecular del monómero.

$M_0$  es la concentración monómero cargado al reactor.

$N^*$  es el número de partículas de polímero que contienen un radical.

$r_i$  es la rapidez de iniciación.

$N_A$  es el número de Avogadro.

$W(M)$  es la distribución de pesos moleculares.

$C_M$  es la constante de transferencia al monómero.

$\bar{M}_n$  es el peso molecular promedio en número.

$\bar{M}_w$  es el peso molecular promedio en peso.

$d_v$  es el diámetro de partícula promedio en volumen.

$\rho_p$  es la densidad del polímero.

### deVries et al. (2001).

$$\frac{df}{dt} = \frac{k_p C_{mon}^{(part)} N^*}{M_0} \quad (45)$$

$$C_{mon}^{(part)} = C_{mon,0}^{(part)} (1-f)^b \quad (46)$$

$$\frac{dN^*}{dt} = \rho \quad (47)$$

$$\rho = 2\gamma_{eff}k_dI \quad (48)$$

Donde:

$f$  es la conversión.

$k_p$  es la constante de propagación.

$C_{mon}^{(part)}$  es la concentración de monómero en las partículas.

$C_{mon,0}^{(part)}$  es la concentración inicial de monómero en las partículas.

$k_d$  es la constante de descomposición del iniciador.

$N^*$  es la concentración de los radicales que se propagan.

$M_0$  es la concentración de monómero cargada al reactor.

$b$  es el factor exponencial para la concentración de monómero en las partículas.

$\rho$  es la rapidez de iniciación de la polimerización.

$\gamma_{eff}$  es el factor de eficiencia del iniciador.

$I$  es la concentración del iniciador.

### Mendizábal et al (1998).

$$\frac{dI}{dt} = -k_I I \quad (49)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = -k_{cp}PN_0 + (k_d + k_{cp}P)N_1 + \psi_0 \quad (50)$$

$$\frac{dN}{dt} = k_{pa}P_cM_a + k_{cm}PN_d + \psi_0 \quad (51)$$

$$\frac{dN_d}{dt} = -k_{cm}PN_d \quad M_d \geq 0 \quad (52)$$

$$\frac{dN_c}{dt} = k_{cp}PN_0 + (k_{tm}M - k_d)N_1 + k_{pa}P_cM_a + k_{cm}PN_d + \psi_0 \quad (53)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p MN_1 + k_{pa} M_a P}{MM_m N_{Av}} \quad (54)$$

$$(1 - \phi) + \ln \phi + (1 - \phi)^2 - \ln \frac{M_a}{M} = -\frac{2\gamma}{\rho MRT r} \quad (55)$$

$$M_d = M_0(1 - x) - M_a V_w - MV_w - MV_p N_p \quad (56)$$

$$P = \frac{-\left(\frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{Av}}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{Av}}\right)^2 + 8k_{ta} \left(\frac{k_d N_1}{N_{Av}} + 2fk_I I - k_{pa} M_a P_c\right)}}{4k_{ta}} \quad (57)$$

Donde:

I y  $k_I$  son la concentración y la constante de velocidad de descomposición del iniciador.

N ( $N = N_0 + N_1$ ) es la densidad en número total de partículas, siendo  $N_0$  y  $N_1$  las densidades en número de partículas inactivas y activas (en crecimiento), respectivamente.

P es la concentración total de radicales en la fase acuosa.

$P_c$  es la concentración de radicales en la fase acuosa con tamaño crítico para precipitación.

$N_d$  es la concentración de gotas de microemulsión.

$N_c$  es la concentración de cadenas poliméricas.

x es el avance de la reacción.

$\psi_0$  es la velocidad de generación de partículas inactivas.

M,  $M_d$  y  $M_a$  son las concentraciones de monómero en las partículas, en la fase acuosa y en las gotas de la microemulsión, respectivamente.

$k_{cm}$  y  $k_{cp}$  son las constantes de velocidad aparentes de captura de radicales por las gotas de microemulsión y las partículas, respectivamente.

$k_{pa}$  y  $k_p$  son las constantes de velocidad de propagación en la fase acuosa y en las partículas, respectivamente.

$k_d$  es la constante de velocidad de desorción de radicales monoméricos de las partículas.

$k_{tm}$  es la constante de velocidad para reacciones de transferencia de cadena a monómero.

$k_{ta}$  es la constante de rapidez de terminación en la fase acuosa.

$MM_m$  es la masa molar del monómero.

$N_{av}$  es el número de Avogadro.

$\phi$  es la fracción en volumen del monómero en las partículas en equilibrio cuando la fase acuosa está saturada con monómero.

$\chi$  es el parámetro de interacción de Flory-Huggins.

$\gamma$  es la tensión interfacial entre las partículas y la fase acuosa.

$\rho$  es la densidad molar del monómero.

$R$  es la constante de los gases ideales.

$r$  es el radio de la partícula.

$M_a^*$  es la concentración de saturación de monómero en agua.

$T$  es la temperatura absoluta.

$M_0$  es la concentración inicial de monómero.

$V_w$  es el volumen total de agua.

$V_p$  es el volumen promedio de las partículas.

$f$  es el factor de eficiencia del iniciador.

## APÉNDICE B.

### ECUACIONES EMPÍRICAS DEL AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES.

Mediante la solución y regresión por mínimos cuadrados de este conjunto de ecuaciones empíricas se obtienen la función suavizada del avance de reacción y la derivada que proviene del ajuste de datos experimentales, que se usará para la valoración del modelo mecanístico. También se anexan los parámetros calculados que reproducen los datos experimentales cuando se aplican a las ecuaciones empíricas.

El conjunto de ecuaciones empíricas es el siguiente:

$$\frac{dx_e}{dt} = C_1(1 - x + k_h)n \quad (58)$$

$$\frac{dn}{dt} = k_e \exp(k_f t) + (k_g + k_h t)n^2 \quad (59)$$

$$C_1 = k_a + k_b t + k_i \exp(k_d t) \quad (60)$$

$$C.I.: t = 0, x_e = 0, n = 0 \quad (61)$$

$$A_e = \frac{\frac{dx_e}{dt}}{(1 - x_e)^b}, x_e < 1 \quad (62)$$

Donde:

$x_e$  es el avance de reacción experimental.

$k_a, k_b, k_d, k_e, k_f, k_g, k_h, k_i$  son parámetros ajustables en la regresión.

$b$  es el factor exponencial que utilizan de Vries et al. (2001) para ajustar el máximo en la rapidez de reacción.

$A_e$  es la derivada que proviene del ajuste de datos experimentales.

Mediante la ecuación (62) se calcula la derivada que proviene del ajuste de los datos experimentales de avance de reacción en función al tiempo.

**Tabla 6.** Parámetros obtenidos en el suavizado de los datos experimentales.

Monómero /I <sub>0</sub> (mM)	k <sub>a</sub>	k <sub>b</sub>	k <sub>d</sub>	k <sub>e</sub>	k <sub>f</sub>	k <sub>g</sub>	k <sub>h</sub>	k <sub>i</sub>	σ <sub>p</sub>
C <sub>6</sub> MA/0.015	5.50x10 <sup>-2</sup>	8.70x10 <sup>-3</sup>	-91.13	1.79x10 <sup>-2</sup>	-4.23x10 <sup>-3</sup>	-2082.70	-9.22x10 <sup>-2</sup>	1564	4.53x10 <sup>-3</sup>
C <sub>6</sub> MA/0.044	5.47x10 <sup>-2</sup>	7.87x10 <sup>-3</sup>	-76.83	2.11	-5.82 x10 <sup>-3</sup>	-31864	-3.88x10 <sup>-2</sup>	222.27	4.89x10 <sup>-3</sup>
nC <sub>4</sub> MA/0.061	3.18x10 <sup>-2</sup>	8.14x10 <sup>-3</sup>	-84.64	3.41x10 <sup>-1</sup>	-4.11x10 <sup>-3</sup>	-9043.70	-7.74x10 <sup>-2</sup>	-202.75	3.93x10 <sup>-3</sup>
nC <sub>4</sub> MA/0.24	5.50x10 <sup>-2</sup>	2.78x10 <sup>-3</sup>	-69.64	7.71x10 <sup>-1</sup>	-6.14x10 <sup>-3</sup>	-207.19	-4.30x10 <sup>-2</sup>	-288.81	5.60x10 <sup>-3</sup>
STY/0.061	5.50x10 <sup>-1</sup>	1.21x10 <sup>-2</sup>	-2.58x10 <sup>-3</sup>	3.90	-5.60x10 <sup>-3</sup>	-1785689	-1.39x10 <sup>-1</sup>	-5.06x10 <sup>-1</sup>	4.38x10 <sup>-3</sup>
STY/0.24	5.50x10 <sup>-1</sup>	3.60x10 <sup>-2</sup>	-4.54x10 <sup>-3</sup>	1.11x10 <sup>-4</sup>	-8.04x10 <sup>-3</sup>	-35.17	-1.78x10 <sup>-1</sup>	-4.91x10 <sup>-1</sup>	9.05x10 <sup>-3</sup>
STY/0.49	5.50x10 <sup>-1</sup>	2.55x10 <sup>-3</sup>	-4.07x10 <sup>-2</sup>	4.55	-7.40x10 <sup>-3</sup>	-49672	-1.75x10 <sup>-1</sup>	-6.95x10 <sup>-1</sup>	7.23x10 <sup>-3</sup>
STY7%wt/0.57	5.50x10 <sup>-1</sup>	9.13x10 <sup>-2</sup>	1.15x10 <sup>-2</sup>	8.89x10 <sup>-2</sup>	-1.42x10 <sup>-2</sup>	-56894	-1.92x10 <sup>-1</sup>	2.64x10 <sup>-1</sup>	2.80x10 <sup>-3</sup>