



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELADO MATEMÁTICO DE LA REACCIÓN DE
POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO EN EMULSION TIPO PICKERING
CON DATOS EXPERIMENTALES DE LA LITERATURA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

DIEGO SALDAÑA RODRIGUEZ



Ciudad de México

2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Profesor: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

VOCAL: Profesor: FRANCISCO LOPEZ-SERRANO RAMOS

SECRETARIO: Profesor: EDUARDO VIVALDO LIMA

1er. SUPLENTE: Profesor: HUMBERTO HINOJOSA GOMEZ

2° SUPLENTE: Profesor: JOSE ESTEBAN LOPEZ AGUILAR

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Francisco López-Serrano Ramos

SUSTENTANTE:

Diego Saldaña Rodriguez

Índice general

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
3. Objetivos	13
4. Descripción y análisis de la información experimental	14
5. Resultados	22
6. Conclusiones	40
Apéndice A. Ejemplo código Mathematica	42
Referencias	48

1 Introducción

El área de reacciones de polimerización en emulsión es un área en alto crecimiento en el ámbito de la polimerización, ya que ofrece muchas ventajas como ser un proceso limpio, de bajo impacto ambiental, económico y de fácil control de temperatura dado el medio continuo de reacción (agua) [1]. Este proceso también se beneficia de poder polimerizar partículas de elevados pesos moleculares en tiempos cortos, gracias a la formación de partículas, las cuales actúan como reactores pequeños en las que reaccionan los monómeros de manera pseudo aislada [1].

Tradicionalmente se utilizan surfactantes (o tensoactivos) en estas reacciones para formar micelas, los cuales dan estabilidad a la emulsión y hacen posible la polimerización en emulsión [1].

Las emulsiones *Pickering* son aquellas que utilizan partículas sólidas como estabilizadores entre las fases de una emulsión, a diferencia de las emulsiones tradicionales en donde se utilizan surfactantes (o tensoactivos) [2]. En años recientes, se ha comenzado a estudiar el uso de estas partículas *Pickering* en las reacciones de polimerización en emulsión. Al utilizar este tipo de partículas en combinación con surfactantes, se ha encontrado que se puede modificar la funcionalidad de los polímeros, obteniendo diversos beneficios. Algunos de estos beneficios son: la posibilidad de añadir una respuesta magnética [3], mejorar la propiedad de resistencia al fuego en películas de polímero [4], o incluso incrementar la adhesión en adhesivos sensibles a la presión [5]. Diversos investigadores han intentado modelar este tipo de reacciones de polimeri-

zación en emulsión tipo *Pickering*, y lo han hecho haciendo diversas suposiciones, tales como: (i) que existe un periodo de rapidez constante (Intervalo II) en este tipo de reacciones, (ii) que la concentración de monómero en las partículas es igual a la de una reacción de polimerización en emulsión tradicional, entre otras. El objeto de estudio en artículos como el de Brunier et al. (2018) [6], es poder modelar estos mecanismos de intercambio de radicales libres entre las partículas *Pickering* y el medio de reacción. Para esto, aislaron el estudio de la reacción, y suponen una rapidez de reacción constante en el intervalo II, y, manteniendo todo constante, les fue más fácil el estudio del equilibrio de entrada y salida de los radicales libres de las partículas. En el artículo de Brunier et al. (2016) [7] utilizan una metodología similar, y tienen como objetivo entender la adsorción de las partículas *Pickering* sobre la superficie de las partículas del látex. Sin embargo, las reacciones publicadas en estos artículos suceden de manera semi-continua, lo que quiere decir que adicionan una cantidad controlada de monómero durante el transcurso de la reacción. Las reacciones de polimerización que se llevan a cabo de manera semi-continua, con control de adición de monómero, tienen la ventaja o posibilidad de poder controlar la rapidez de reacción [8]. Esto quiere decir que para una reacción de polimerización que generalmente tendría rapidez de reacción variable durante su transcurso, se puede forzar a llevar a un régimen de rapidez de reacción constante, controlando la adición de monómero. Como contraste a esto se tienen las reacciones de polimerización en emulsión por lotes, las cuales tienen un intervalo de rapidez constante sin la necesidad de tener una adición controlada de monómero. Es decir, su intervalo de rapidez de reacción constante (Intervalo II) sucede de manera natural por la ecuación descrita en el capítulo 2 (2.1) del presente trabajo. En los artículos de Brunier et al. (2016, 2018) [6, 7], suponen un intervalo II, en donde existe un equilibrio entre las partículas de polímero y monómero con el medio continuo. Sin embargo, suponen este intervalo de rapidez constante, realizando la adición controlada de monómero, o proceso semi-continuo.

El objeto de estudio de esta tesis es la reacción de polimerización en emulsión tipo *Pickering*, utilizando los datos experimentales publicados en el artículo de Brunier et al. (2016) [7], para intentar avanzar en el conocimiento de los mecanismos que ocurren en este proceso.

2 Antecedentes

Polimerización en Emulsión Tradicional

Las reacciones de polimerización en emulsión tradicional consisten en emulsiones del tipo *aceite-en-agua*. En estas emulsiones, se forman partículas de monómero y polímero dispersas en el medio acuoso. Estas partículas de monómero y polímero se estabilizan empleando surfactantes (o tensoactivos), los cuales, al rebasar la concentración micelar crítica forman micelas en el medio acuoso. Estas micelas son las que se llenan de monómero y polímero formando así partículas estables en la emulsión [1]. Las reacciones de polimerización en emulsión son reacciones de polimerización con propagación por radicales libres, los cuales reaccionan con monómero en el sistema para generar moléculas con mayor contenido de monómero y con radicales libres en los extremos. Estas moléculas de polímero reaccionan a su vez con nuevas moléculas de monómero formando cadenas cada vez más grandes, hasta que encuentran otro radical libre polimérico y se termina la reacción. Estas son las tres etapas de la polimerización por radicales libres: 1) Iniciación, 2) Propagación, 3) Terminación (ver la Figura 2.2). Este mecanismo de reacción sucede en alguna medida en la parte acuosa, con el iniciador soluble que reacciona con monómero disuelto, generando oligómeros que, al no ser estables en la fase acuosa migran a las partículas [1]. También hay iniciación de monómero en las micelas hinchadas de monómero, cuando entra un ra-

dical libre y desencadena la reacción de polimerización. Esto continúa ya que hay gotas de monómero no soluble en el medio acuoso. Este monómero en gotas alimenta la reacción que sucede en las partículas, ya que hay migración del monómero a las partículas conforme continúa la reacción. Lo anterior se representa esquemáticamente en la Figura 2.1

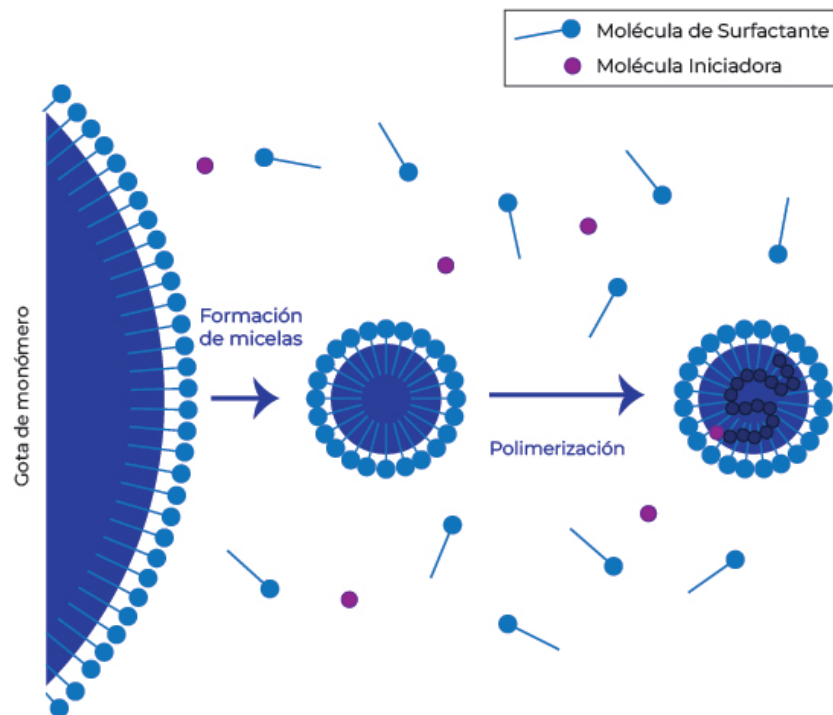


Figura 2.1: Representación esquemática de la formación de micelas en la polimerización en emulsión.

Cinética de las Reacciones de Polimerización en Emulsión

Las reacciones de polimerización en emulsión han sido estudiadas a fondo desde el siglo pasado, por lo cual tienen una cinética de reacción conocida [1], la cual nos habla de tres intervalos en la reacción de polimerización en emulsión. En el intervalo I, ocurre la nucleación, en donde se forman las partículas de la emulsión. Las partículas de una polimerización en emulsión son el objeto principal de estudio ya que están

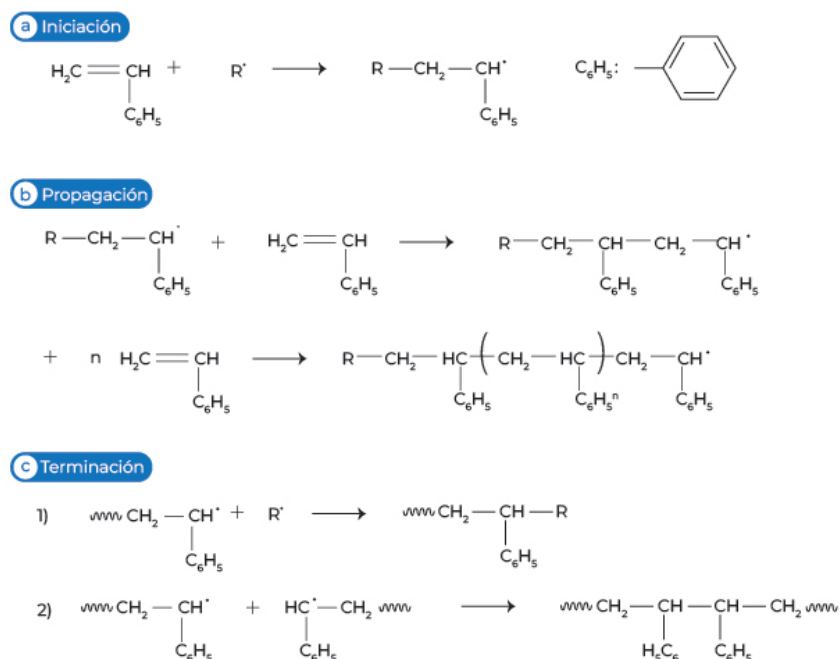


Figura 2.2: Representación esquemática de iniciación-propagación-terminación en una polimerización por radicales libres.

formadas por el polímero, monómero hinchando la partícula, radicales libres que propagan la reacción. Las partículas están estabilizadas por surfactantes localizados en la interfase. Al inicio de la reacción, el surfactante forma micelas en la fase continua, y también estabiliza las partículas que se forman al inicio de la reacción. Al haber exceso de surfactante, se forman más partículas que estabilizan a los polímeros emergentes, hasta el punto en el que se acaba el exceso de surfactante, y la única opción para los polímeros emergentes y el monómero en exceso es entrar a partículas ya existentes, hinchando las partículas de monómero, y llegando así al intervalo II. En el intervalo II se acaba la nucleación, es decir, se terminan de formar nuevas partículas. Durante el intervalo II en una reacción de polimerización en emulsión común, la reacción ocurre a una rapidez constante. Esto sucede porque existe un equilibrio entre el monómero que hincha las partículas y el monómero en exceso fuera de las partículas. Este equilibrio ocasiona que la concentración de monómero dentro de las partículas sea constante.

Al haber en las partículas una concentración constante de monómero, y teniendo una temperatura prácticamente constante por el medio continuo de reacción (agua), hay una rapidez de reacción constante durante este intervalo II.

Esto se describe por la ecuación (2.1):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p M_p N_p \bar{n}}{M_0 N_a} \quad (2.1)$$

En donde:

x = fracción másica de conversión

k_p = constante de propagación del monómero en $\frac{L}{mol \cdot min}$

M_p = concentración de monómero dentro de las partículas en $\frac{mol}{L}$

N_p = número de partículas por litro en $\frac{1}{L}$

\bar{n} = número promedio de radicales libres en cada partícula

M_0 = carga inicial de monómero al reactor en mol

N_A = número de Avogadro

Este intervalo II de rapidez constante ocurre hasta que se acaban las gotas de monómero en exceso dispersas en la fase continua. Una vez que desaparecen estas gotas de monómero fuera de las partículas, ya no hay un equilibrio entre el monómero hinchando las partículas y el monómero fuera de las partículas, y así es como comienza el intervalo III.

En el intervalo III, la concentración del monómero en las partículas ya no es constante, comienza a disminuir. Esto ocasiona que la rapidez de reacción también decrezca. Esto ocurre hasta que la reacción se detiene y se llega a conversiones muy altas.

Tradicionalmente, la ecuación (2.1) modela muy bien la reacción durante el intervalo II [1], ya que, al tener una rapidez constante de reacción (el lado izquierdo de la ecuación) se pueden conocer los términos del lado derecho que, ahora sabemos que

también son constantes. Esto hace que la ecuación (2.1) sea muy útil para entender lo que sucede en las reacciones de polimerización en emulsión. Por ejemplo, en una reacción de polimerización en emulsión común, durante el intervalo II, se tiene una rapidez de reacción constante. Si se tiene una temperatura de reacción constante (es el caso para reactores enchaquetados, los cuales son comunes para este tipo de reacciones [1]) entonces k_p será constante. Si la reacción es batch (por lotes), entonces M_0 es constante y conocido. N_a es una constante conocida, y N_p se puede obtener suponiendo partículas esféricas y midiendo el diámetro promedio de las partículas experimentalmente. Por último nos queda M_p y \bar{n} . M_p es constante porque, aunque el mezclado entre el monómero y polímero contiene energía libre, el aumento del volumen en las partículas incrementa la energía superficial de las partículas, llegando a un equilibrio entre ambos mecanismos. Esto nos lleva naturalmente a preguntar, ¿cuál es este equilibrio?, es decir, ¿cuánto monómero hincha a las partículas y cuánto queda fuera? Esto fue contestado anteriormente, y Gilbert presenta en su libro [9] que existe una relación entre la fracción volumétrica del polímero (ϕ_p), la molaridad del monómero, ($\frac{d_M}{M_0}$) y M_p . Esta relación se presenta en la ecuación (2.2)

$$M_p = (1 - \phi_p) \frac{d_M}{M_0} \quad (2.2)$$

La cual varía para cada monómero. Si se calcula esta ϕ_p para el monómero a estudiar, o si se mide experimentalmente esta M_p , se puede conocer este valor para el intervalo II. Por último, con manipulaciones matemáticas usando la ecuación (2.1) se obtiene \bar{n} , número promedio de radicales por partícula.

Modelado de Radicales Libres Promedio por Partícula

Los radicales libres son importantes para la polimerización en emulsión ya que son

el principal motor de la reacción [1], y conocer su comportamiento en una reacción de polimerización puede ser útil para modelar las reacciones de polimerización en general. Existen varios modelos de radicales libres en las reacciones de polimerización, por ejemplo el modelo 0-1, en donde las partículas solo contienen un radical libre, y al momento de entrar otro radical libre, se termina instantáneamente la reacción [10]. Este modelo implica que el valor de los radicales libres promedio por partícula sea menor a 1. También existe el modelo 0-1-2-3 para reacciones de polimerización en emulsión en condiciones semi-continuas y hambrientas [11]. De igual forma, existe el modelo *Pseudo-bulk*, en donde las partículas contienen varios radicales libres sin terminación instantánea. Es decir, las partículas pueden tener varios radicales libres durante tiempos prolongados.

Como ejemplo, el modelo *Pseudo-bulk* presenta en la ecuación (2.3).

$$\frac{\partial \bar{n}(r, t)}{\partial t} = \rho - R_{des}(r, t) - 2c(r)\bar{n}(r, t)^2 \quad (2.3)$$

En donde

$\rho =$ es la rapidez de captura de radicales en $\frac{1}{s}$

$R_{des} =$ la rapidez de salida de radicales en $\frac{1}{s}$

$c(r) =$ la rapidez de terminación entre dos cadenas en pseudoprimer orden en $\frac{1}{s}$

$\bar{n}(r, t) =$ el número de radicales promedio por partícula de tamaño r

$r =$ el radio de partícula en dm

La ecuación (2.3) es correcta cuando $\bar{n} \gg 1$, y cuando \bar{n} forma una distribución de Poisson, la cual es el caso a grandes valores de \bar{n} .

Existen más modelos que explican lo que sucede con el número promedio de radicales libres, y, cabe mencionar que es más fácil acceder a estos modelos cuando se

aíslan estos radicales. Para esto es necesario conocer M_p , la cual es conocida para la polimerización en emulsión convencional, pero no necesariamente para otras formas de polimerización en emulsión.

Procesos de Polimerización Semi-continuos

Las reacciones de polimerización semi-continuas son aquellas que dosifican gran parte del monómero de la reacción durante el transcurso de la reacción, en vez de tener todo el monómero en el medio de reacción desde el inicio [8]. Estos procesos de polimerización semi-continuos tienen la ventaja de que se puede controlar la rapidez de reacción. Esto sucede ya que si observamos la ecuación (2.1), vemos que la rapidez depende de M_p , y si esta concentración varía, también varía la rapidez. Esto contrasta con una reacción de polimerización en emulsión tipo Batch, en las que por lo general hay un exceso de monómero en el sistema, lo que hace que M_p llegue a su nivel de saturación. Por otro lado, si la reacción es semi-continua y el monómero se dosifica de tal manera que las partículas no se saturan con monómero, el valor de M_p es variable, y se puede controlar. Cuando una reacción de polimerización en emulsión se lleva a cabo de manera semi-continua, y el valor de M_p es menor a su valor de saturación, a esto se le llama condiciones hambrientas [8]. Esto es importante para estudiar la cinética de las reacciones de polimerización en emulsión, ya que hay una diferencia entre un intervalo constante de reacción ocasionado por un intervalo II de manera natural, que uno forzado a una rapidez constante por condiciones hambreadas de reacción.

Polimerización en Emulsión tipo *Pickering*

Las emulsiones tipo *Pickering* son emulsiones que, en vez de utilizar surfactantes disueltos como estabilizadores de las partículas dispersas, utilizan partículas sólidas

para este propósito. Estos sólidos se adhieren a la superficie de las partículas, dando estabilidad a la emulsión [2]. En años recientes, se comenzó a estudiar el efecto de utilizar estas partículas *Pickering* (sólidas) para reacciones de polimerización en emulsión. Primero se demostró su adherencia a las partículas de polímero en combinación con el uso de surfactantes [12], y después se demostró que también se podían utilizar en reacciones de polimerización sin la presencia de surfactantes (Soap free) [13]. Esto dió inicio a las reacciones de polimerización en emulsión tipo *Pickering*, las cuales son el objeto de estudio de esta tesis. En las reacciones de polimerización en emulsión tipo *Pickering*, los sólidos *Pickering* se adhieren en las interfases polímero-monómero/agua, formando emulsiones estables [14]. El reemplazo de surfactantes en la polimerización en emulsión por partículas en el proceso *Pickering*, ha sido un tema de interés en años recientes por la comunidad científica, ya que puede ofrecer muchos beneficios [14].

Aunado a la investigación de las reacciones de polimerización en emulsión tipo *Pickering*, se ha intentado modelar estas reacciones. Hasta ahora, varios autores han propuesto utilizar la cinética conocida de las reacciones de polimerización en emulsión tradicionales para modelar las reacciones de polimerización en emulsión tipo *Pickering* (Brunier et al. , Lotierzo et al. [7, 14]). Si las reacciones de polimerización en emulsión tipo *Pickering* siguen el mismo mecanismo que las reacciones de polimerización en emulsión tradicionales, esto implicaría la existencia de los tres intervalos descritos anteriormente. Esto a su vez, implicaría que existe un intervalo de rapidez constante. Cabe recalcar que para que exista un intervalo de rapidez constante, todos los términos de la ecuación de rapidez de reacción (2.1), tendrían que ser constantes en algún punto. Para que esto suceda en una reacción de polimerización en emulsión tipo *Pickering*, debería existir un equilibrio entre el monómero en las partículas y el monómero disperso en las gotas de agua (M_p en (2.1)). Lógicamente, la rapidez de reacción también tendría ser constante en algún punto para poder afirmar que todos

los factores de esta ecuación son constantes en un intervalo. Por último, si es que existe un intervalo de reacción en donde la rapidez es constante, debería existir un periodo en donde el número promedio de radicales libres por partícula sea constante, lo cual implicaría que el balance de radicales libres (entrada y salida) de cada partícula es 0.

3 Objetivos

- Analizar los datos experimentales publicados en el trabajo de Brunier et al. (2016) [7] de reacciones de polimerización en emulsión tipo *Pickering*.
- Aplicar ecuaciones de cinética de polimerización en emulsión a los datos experimentales publicados en el trabajo de Brunier et al. (2016) [7] para obtener resultados más detallados del comportamiento de las reacciones de polimerización en emulsión tipo *Pickering*
- Discutir las suposiciones realizadas en los modelos tradicionales de la polimerización en emulsión, y contrastarlas con los resultados obtenidos en la investigación de este trabajo.
- Analizar el comportamiento general de una reacción de polimerización en emulsión tipo *Pickering* utilizando resultados experimentales.

4 Descripción y análisis de la información experimental

Los datos experimentales se obtuvieron del Artículo: "*Partitioning of Laponite Clay Platelets in Pickering Emulsion Polymerization*" [7]. En este artículo trabajan con adición semi-continua de monómero. Comienzan con una semilla de monómero (40g), la cual se deja reaccionar de forma batch hasta llegar al tiempo de adición de monómero de manera semi-continua. Después se trabaja de manera semi-continua a lo largo de la reacción hasta adicionar lo restante del monómero (160g). Una vez acabado el periodo semi-continuo se deja reaccionar el sistema para elevar la conversión. En este artículo se reporta porcentaje de sólidos a lo largo de la reacción, así como diámetro promedio de las partículas, y número de partículas por litro; son estos tres datos de corridas diferentes los que se utilizaron para el desarrollo experimental de esta tesis.

Lo primero que se hizo fue calcular la conversión a partir de la cantidad de sólidos reportados. Esto fue necesario ya que el análisis cinético del sistema se hace en términos de rapidez de reacción, la cual se obtiene a partir de la conversión. Para transformar los sólidos reportados a conversión, se dedujo la relación entre los sólidos en el sistema y la conversión, realizando un balance de masa que se presenta en la Ecuación (4.1)

$$\text{Sólidos} = \frac{M_{\text{iniciador}} + M_{\text{ag. Pickering}} + M_{\text{Polimero}}}{M_{\text{iniciador}} + M_{\text{ag. Pickering}} + M_{\text{mon agregado}} + M_{\text{agua}}}$$

$$\text{Sólidos} = \frac{M_i + M_k + M_T X_T}{M_i + M_k + (M_{sem} + Fm(t - t_i)) + M_{wat}} \quad (4.1)$$

En donde:

Sólidos = fracción de sólidos (reportado)

M_i = Masa iniciador (g)

M_k = Masa agente pickering (g)

M_{sem} = Masa monómero agregado en la semilla (40g)

M_T = Masa de monómero en toda la reacción (200g)

Fm = inyección de monómero (g/min)

t = tiempo de reacción (min)

t_i = tiempo de inicio de adición de monómero (min)

M_{wat} = Masa de agua en el reactor (g)

X_T = Fracción de conversión másica total

A partir de la Ecuación (4.1) se puede obtener la conversión másica, misma que se representa en la Ecuación (4.2)

$$X_T = \frac{\text{Sol}[M_i + M_k + (M_{sem} + Fm(t - t_i)) + M_{wat}] - (M_i + M_k)}{M_T} \quad (4.2)$$

Y, una vez obtenida la conversión total, se obtuvo la conversión instantánea descrita

por la Ecuación (4.3).

$$X_i = \frac{X_T M_T}{M_{sem} + Fm(t - t_i)} \quad (4.3)$$

En donde:

X_i = Conversión instantánea

Aplicando estas ecuaciones se lograron obtener las conversiones instantáneas y totales a lo largo de la reacción. Una vez obtenida la conversión total a lo largo de la reacción, se calculó la rapidez de reacción derivando la conversión total del sistema con respecto al tiempo. Se intentó hacer este procedimiento con datos discretos, sin embargo, el ruido de los datos era tal que dificultaba el análisis de los resultados, por lo que se optó por suavizar estos datos. Para esto, se ajustaron ecuaciones de polinomios racionales a los datos, obteniendo funciones de conversión total suavizadas. Estas funciones fueron las que después se derivaron con respecto al tiempo para obtener la rapidez de reacción. Se optó por utilizar funciones de ajuste en vez de los datos discretos ya que, para el propósito de esta tesis, el análisis del comportamiento de las reacciones fue más importante que el pequeño error que pudiera introducir al sistema utilizar una función de ajuste. Lógicamente, también se intentó obtener el menor error posible al introducir estas funciones de ajuste al análisis. Con estos ajustes se lograron obtener funciones suavizadas de rapidez de reacción con respecto al tiempo, y con tendencias claras

Para el análisis del sistema, también fue importante utilizar la Ecuación (2.1). Sin embargo, se tuvo que transformar a una manera en la que se contemplen los cambios en el reactor introducidos por ser un sistema semi-continuo. Para esto, se hizo el siguiente desarrollo matemático:

$$\frac{1}{V} \frac{dMV}{dt} = -\frac{k_p M_p N_p \bar{n}}{N_a} + \frac{F_m}{VM_w} \quad (4.4)$$

$$x = \frac{(MV)_0 + F_m t / M_w - MV}{(MV)_0 + F_m t / M_w} = \frac{(MV)_0 + F_m t / M_w - MV}{M_T / M_w}$$

$$\frac{d}{dt} x = \frac{d}{dt} \left(\frac{(MV)_0 + F_m t / M_w - MV}{M_T / M_w} \right)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{M_T / M_w} \left(\frac{F_m}{M_w} - \frac{dMV}{dt} \right)$$

$$\frac{dMV}{dt} = -M_T / M_w \frac{dx}{dt} + \frac{F_m}{M_w}$$

$$\frac{1}{V} \frac{dMV}{dt} = -\frac{(M_T / M_w)}{V} \frac{dx}{dt} + \frac{F_m}{VM_w} \quad (4.5)$$

Introduciendo la Ecuación (4.5) en la Ecuación (4.4).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p M_p \bar{n} N_T V}{(M_T / M_w) N_a} \quad (4.6)$$

Así obtenemos una ecuación de la cinética de polimerización en emulsión para un sistema semi-continuo. Esto también nos lleva a la necesidad de calcular el cambio de

volumen del reactor con respecto al tiempo.

$$Volumen\ total = V\ agua + V_{monomero} + V_{polimero} + V\ ag.\ Pickering + V_{iniciador}$$

Suponemos que el volumen del agente *Pickering* y el volumen del iniciador no afectan de manera considerable el sistema por lo que obtenemos la Ecuación (4.7)

$$V = V_{wat} + V_m + V_p$$

$$V = V_{wat} + \frac{[M_{sem} + Fm(t - t_i)](1 - X_T)}{\rho_m} + \frac{[M_{sem} + Fm(t - t_i)]X_T}{\rho_p} \quad (4.7)$$

Con esto se obtienen los datos suficientes para un análisis de los términos $\bar{n}M_p$ de la Ecuación ecuación (4.6).

$$\bar{n}M_p = \frac{dx}{dt} \frac{(M_T/M_w)N_a}{k_p N_p V} \quad (4.8)$$

Como último paso, para intentar analizar el comportamiento de n se calculó M_p , o la concentración de monómero en las partículas. Para calcular este dato se realizaron algunas suposiciones, ya que no se sabe aún si la concentración de monómero en las partículas es constante como en una polimerización en emulsión tradicional.

Para calcular esta concentración M_p , fue necesario primero calcular el monómero libre en la reacción, dado por la Ecuación (4.9).

Monómero libre = Monómero agregado - Polímero formado

$$M_m = M_{sem} + F_m(t - t_i) - [M_T X_T] \quad (4.9)$$

En donde:

M_m = Monómero libre

Después, fue indispensable calcular el volumen de las partículas. Este volumen se puede calcular de dos maneras: obteniendo el diámetro promedio de las partículas y calcular el volumen de las partículas suponiendo que las partículas son esféricas, o suponiendo que todo el monómero y polímero dentro del reactor están dentro de las partículas. Esta manera de obtener el volumen supone que todo el monómero dentro del reactor está dentro de las partículas, un supuesto que es válido para condiciones hambrientas de polimerización, pero que puede no ser válido para altos niveles de monómero libre en el reactor. Estas dos maneras de conocer el volumen de las partículas se compararon, y ambos dieron resultados muy parecidos, con formas de curvas similares, como se aprecia en la Figura 4.1.

Sin embargo, al inicio de la reacción no se tienen datos de diámetro de partícula, al igual que no se tiene una función continua del diámetro de partícula. Esto hizo que se utilizara el segundo método para obtener el volumen de las partículas; es decir, suponer que el volumen de las partículas es igual al volumen de monómero y polímero en el reactor. Por lo tanto, el volumen de las partículas está dado por la Ecuación (4.10).

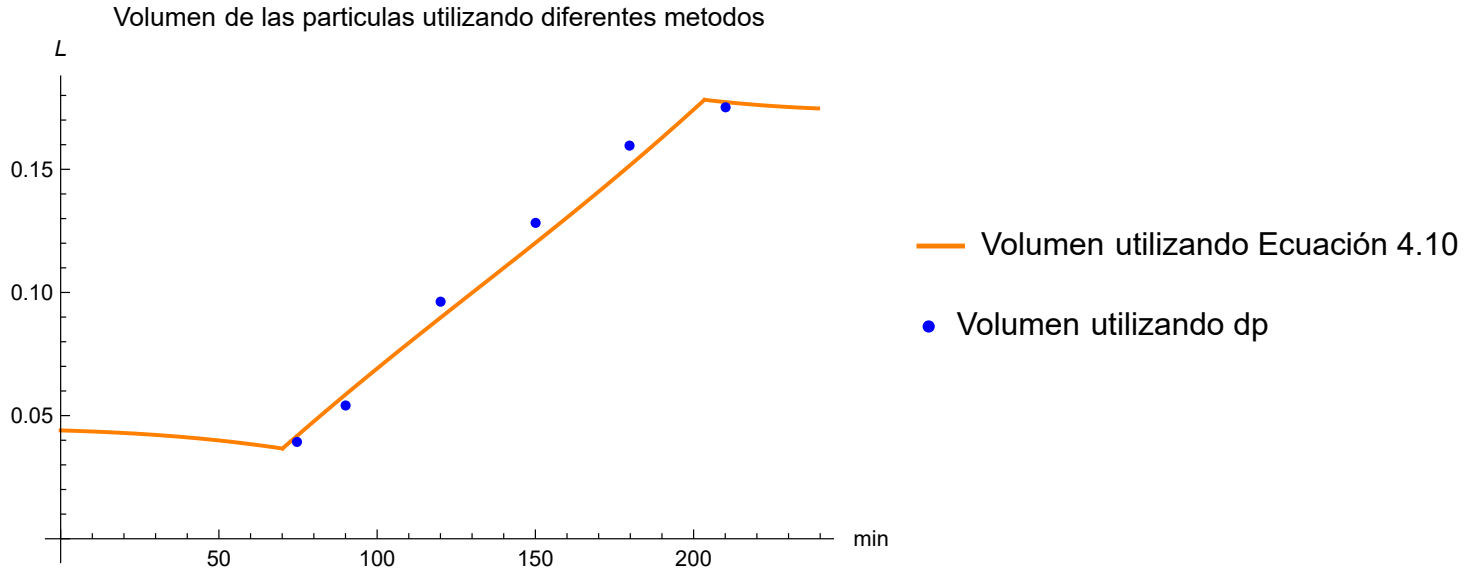


Figura 4.1: Comparación entre los dos métodos para calcular el volumen de las partículas

$$V_{par} = V_m + V_p \quad (4.10)$$

En donde

V_{par} = volumen de las partículas

V_m y V_p fueron desarrolladas en la Ecuación (4.7)

Se supuso que lo único dentro de las partículas es monómero y polímero, y despreciando así el volumen del agente *Pickering*, iniciador, y trazas de agua.

Teniendo ya el monómero libre en el reactor y el volumen de las partículas, se calcula fácilmente el valor de M_p con la Ecuación:

$$M_p = \frac{\text{Monómero Libre}}{\text{Peso Molecular}} \cdot V_{par} \quad (4.11)$$

Por último, utilizando ya estos valores de la concentración de monómero dentro de las partículas, se puede desacoplar el número promedio de radicales libres de la Ecuación

(4.8), obteniendo la Ecuación:

$$\bar{n} = \frac{dx (M_T/M_w) N_a}{dt M_p k_p N_p V} \quad (4.12)$$

Para el cálculo del porcentaje de área de cobertura de las partículas, se obtuvo primero el área superficial de las partículas. Se supuso que las partículas son esféricas, y se obtuvo la Ecuación (4.13)

$$A_{sup} = \pi * d_p^2 * N_p \quad (4.13)$$

En donde:

A_{sup} = Área superficial de todas las partículas

d_p = diámetro promedio de las partículas

Y, ya que no se agrega más agente *Pickering* durante la reacción, el área de cobertura del agente *Pickering* es constante, por lo cual obtenemos la Ecuación (4.14)

$$A_s (\%) = \frac{A_{cp}}{A_{Sup}} 100 \quad (4.14)$$

En donde:

A_s = % de cobertura de las partículas *Pickering* sobre las partículas de polímero

A_{cp} = Área de cobertura de las partículas *Pickering* en m^2 [15]

5 Resultados

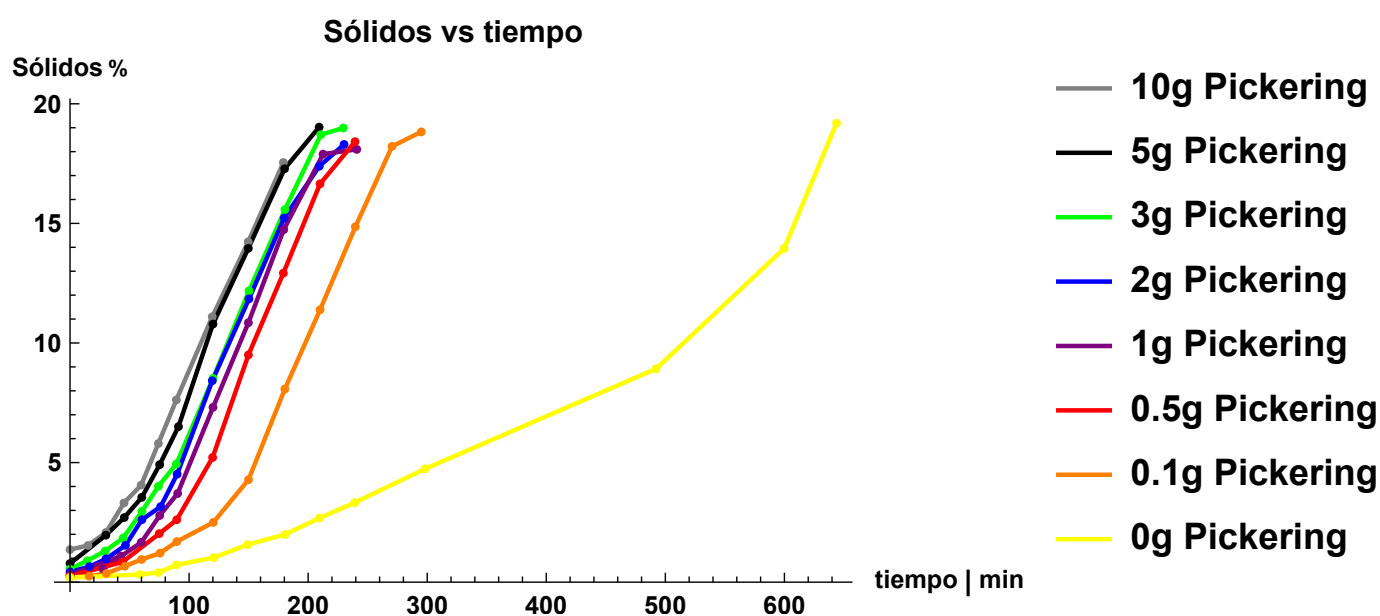


Figura 5.1: Porcentaje de sólidos reportado en el artículo [7]

El artículo estudiado reporta porcentaje de sólidos con respecto al tiempo de reacción (Figura 5.1), no reporta conversiones. Se tienen datos con diferente cantidad de agente *Pickering*. Se puede observar cómo el comportamiento de las reacciones tipo *Pickering* es similar. También se reporta una reacción con 0g de agente *Pickering*, la cual claramente tiene otro comportamiento, comparado con las que tienen estas partículas sólidas, incluso en cantidades tan bajas como 0.1g. Fue importante trabajar con estos datos de sólidos y cambiarlos a conversión con respecto al tiempo. Para esta transformación se utilizaron las ecuaciones (4.2) y (4.3). Se trabajó con los datos experimentales de sólidos para transformar los datos en conversiones instantáneas y

conversiones totales para cada cantidad de agente *Pickering* diferente.

En las Figuras 5.2 y 5.3 se pueden ver los datos de conversiones totales e instantáneas para cada cantidad diferente de agente *Pickering*. Se puede observar que las conversiones instantáneas se incrementa rápidamente, y se estabilizan alrededor de un 80 % de conversión, después suben lentamente hasta terminar la reacción. Las conversiones totales de cada reacción siguen comportamientos similares, excepto la reacción sin agente *Pickering*, la cual tiene un crecimiento más paulatino.

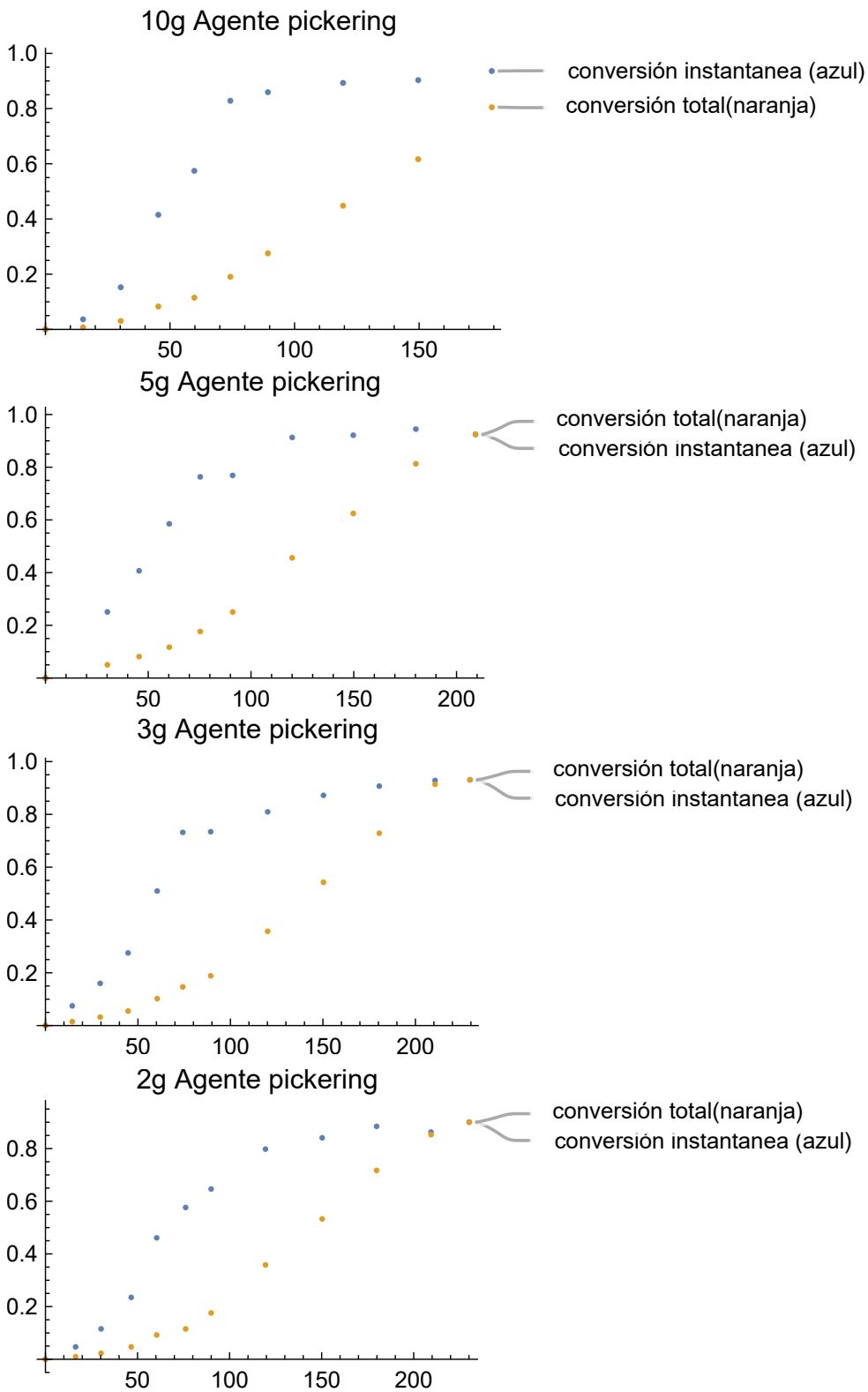


Figura 5.2: Conversiones totales e instantáneas obtenidas a partir de los porcentajes de sólidos

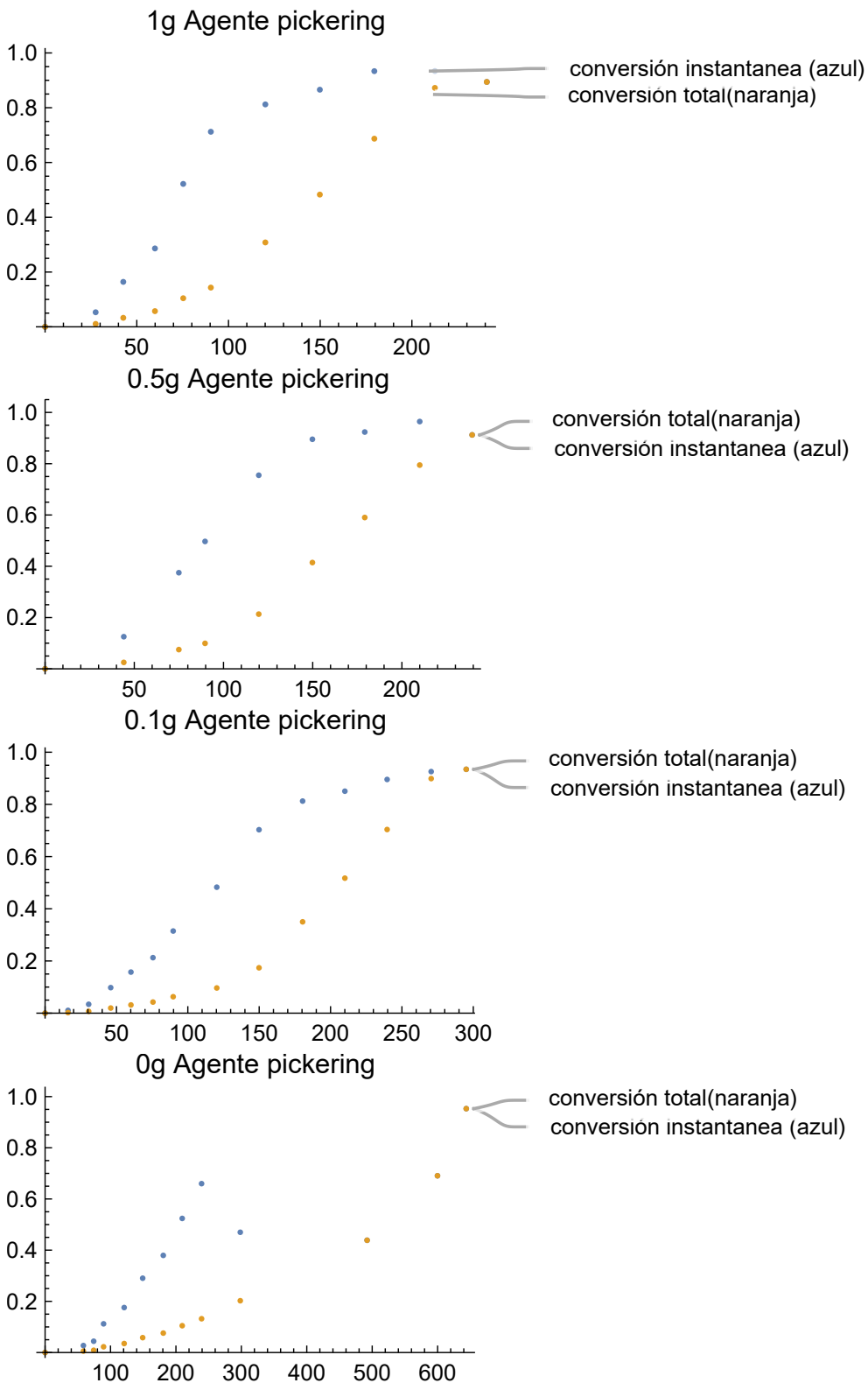


Figura 5.3: Conversiones totales e instantáneas obtenidas a partir de los porcentajes de sólidos

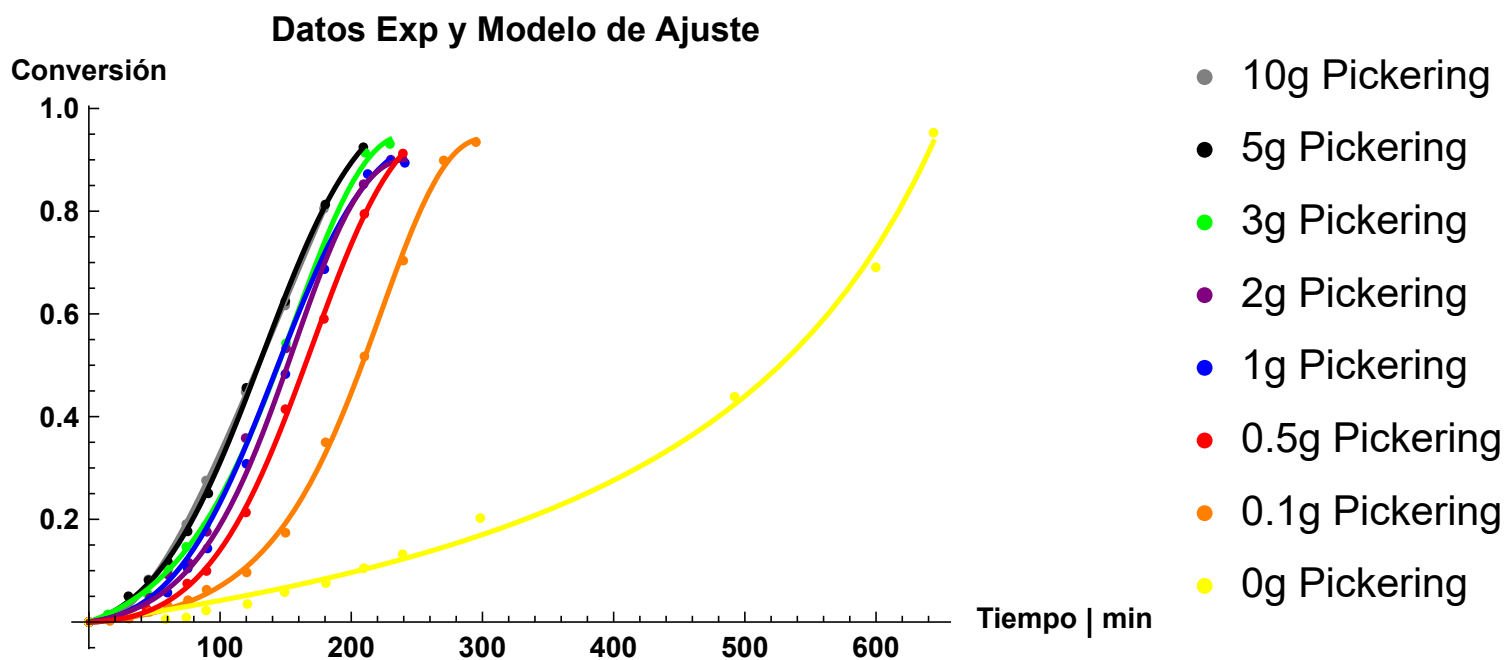


Figura 5.4: Modelo de ajuste continuo y datos experimentales

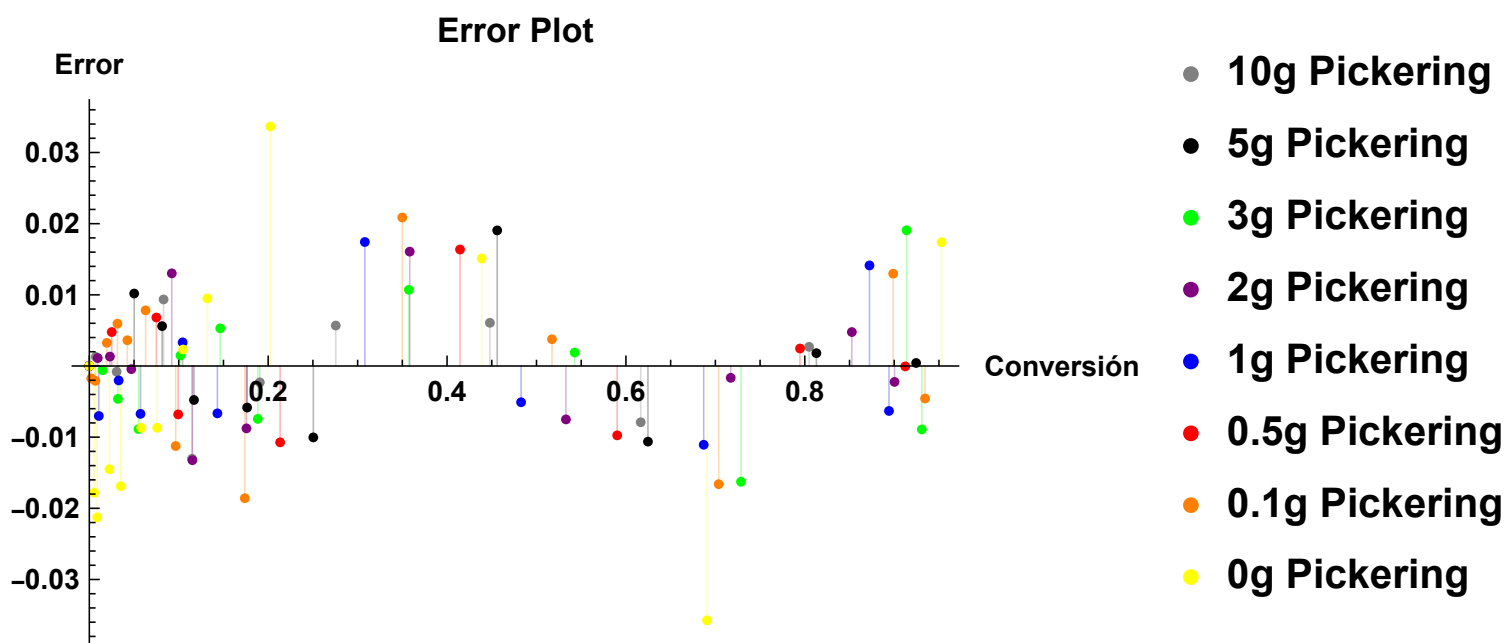


Figura 5.5: Diferencias entre el modelo de ajuste y los datos experimentales, reportados en conversión

En la Figura 5.4 se puede observar el concentrado de las conversiones totales para cada cantidad de agente *Pickering*. En esta gráfica se puede observar cómo el aumento en la cantidad de agente *Pickering* no modifica el comportamiento de la reacción; sin embargo, hace que la reacción sea más rápida. Es decir, si se incrementa la cantidad de agente *Pickering*, es mayor la rapidez polimerización.

Al tener datos discretos de conversión total, se optó por introducir un modelo de ajuste el cual nos diera una función continua de las conversiones. Esto se hizo por dos razones: para observar de manera más sencilla el comportamiento a lo largo de la reacción, y para eliminar el ruido de los datos, sobre todo cuando se trabaja con derivadas para obtener la rapidez, en donde el ruido se incrementa. Para el modelo de ajuste se utilizaron polinomios racionales, y se hizo la regresión utilizando el programa *Mathematica*. Este método de ajuste dio buenos resultados, en donde todos los datos de conversión se ajustan con el modelo con tan solo $\pm 2\%$ de desviación (como se muestra en la gráfica de error, en la Figura 5.5). Los únicos datos que se desvían más del modelo son los datos de la corrida con 0g de agente *Pickering*. Sin embargo, esto no fue importante para esta investigación ya que esos datos solo están como referencia. Al no ser realmente una reacción con agente *Pickering*, el comportamiento de esa reacción solo está ahí como contraste a las otras reacciones. Los datos de desviación entre el modelo de ajuste y los datos experimentales se reportan en la Figura 5.5.

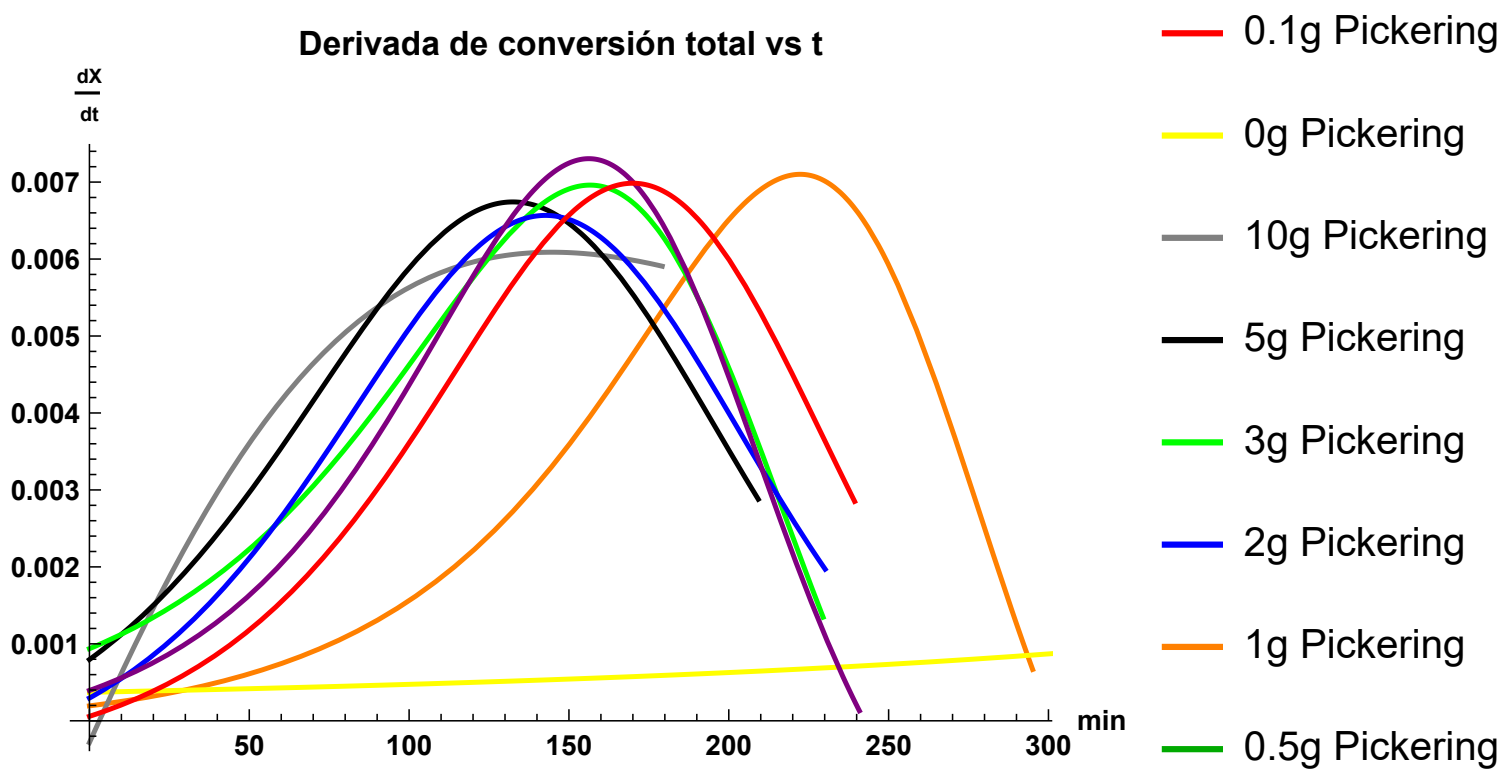


Figura 5.6: Efecto de la cantidad de partículas *Pickering* en evolución de la rapidez de polimerización, en función del tiempo.

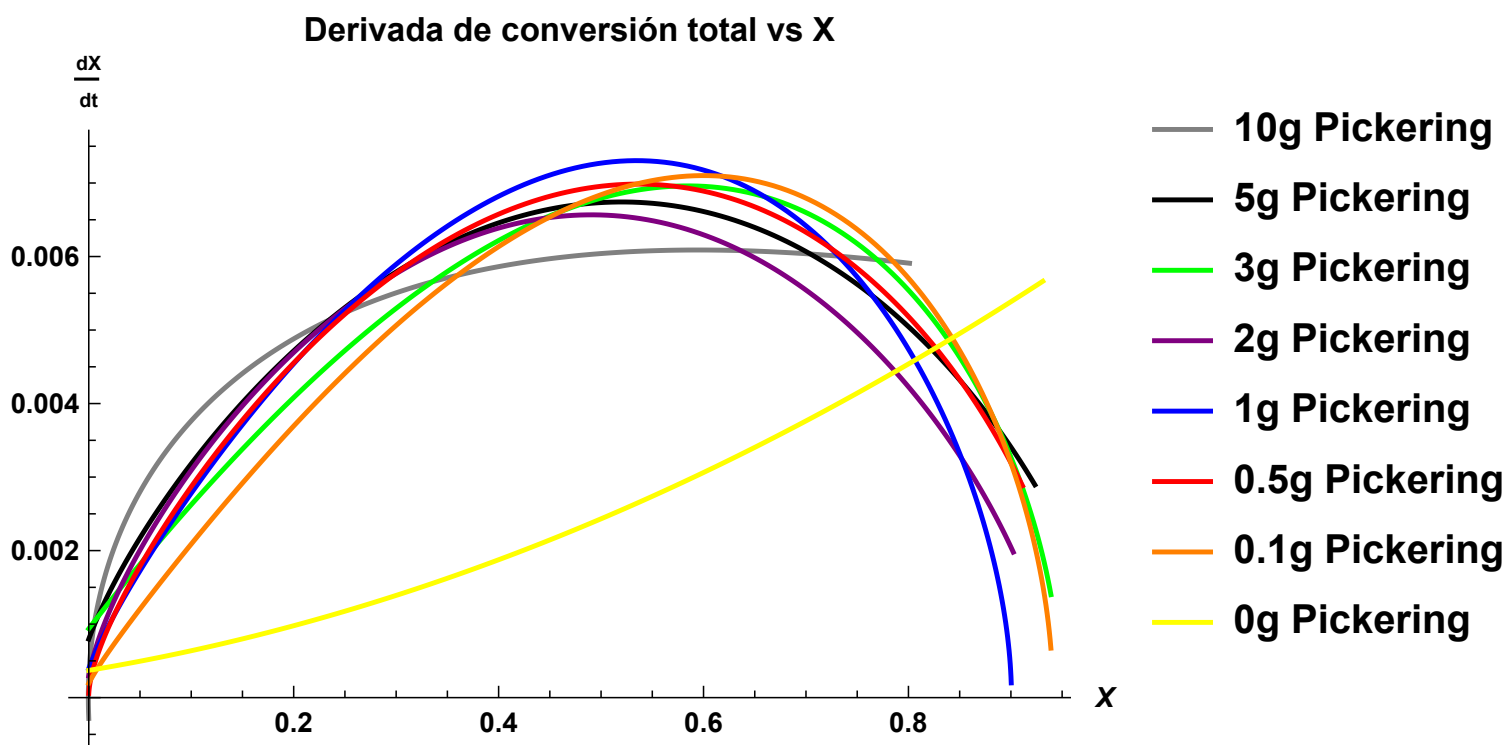


Figura 5.7: Efecto de la cantidad de partículas *Pickering* en evolución de la rapidez de polimerización, en función de la conversión.

Los resultados obtenidos en la Figura 5.6 demuestran que la rapidez de reacción sube rápidamente hasta llegar a un máximo, y luego decrece rápidamente. Las únicas corridas que no siguen este comportamiento son las corridas con 0g y 10g de agente *Pickering*. La que tiene 0g de agente *Pickering* simplemente no es una reacción de polimerización en emulsión tipo *Pickering*, por lo que su comportamiento diferente es totalmente esperado. En cuanto al comportamiento de la rapidez para los datos con 10g de agente *Pickering*, el artículo de Brunier et al. [7] no reporta conversiones superiores a 80 %, a diferencia de los otros datos, en donde se reportan datos de conversiones mayores al 90 %. Por lo tanto, no se tiene el comportamiento completo de la reacción. Dado que en todas las demás corridas se obtienen comportamientos similares, y faltan datos de esta reacción, se considera que la curva de diferente rapidez al utilizar 10g de agente *Pickering* se debe a la falta de datos, y no porque la reacción tenga una naturaleza diferente al rebasar los 10g de agente *Pickering*.

En estas curvas de rapidez de reacción no se observa un intervalo de rapidez constante. Al tener forma de campana, en la Figura 5.6 se nota cómo la rapidez de reacción aumenta y decrece rápidamente en el tiempo. En la Figura 5.7 se advierte cómo el aumento y disminución de la rapidez de reacción con respecto a la conversión es más gradual; sin embargo, nunca se percibe un intervalo de rapidez constante. Aunado a esto, la reacción se lleva a cabo de manera semi-continua, y como se mencionó anteriormente, este tipo de reacciones se llevan a una rapidez constante por la adición de monómero constante al reactor, haciendo que una reacción de polimerización que generalmente no es de rapidez constante se lleve a cabo de manera constante. Sin embargo, ni con la ayuda de una adición de monómero a lo largo de la reacción se puede distinguir en los resultados un intervalo de rapidez constante. Esto contradice directamente el supuesto de un intervalo II que se utiliza en los artículos de modelado de reacciones tipo *Pickering*. Al no tener un intervalo II de rapidez constante, no se puede suponer que todos los parámetros de la ecuación (2.1) son constantes, lo cual

dificulta un modelado en términos de parámetros como las constantes de absorción y desorción de radicales a las partículas. Sin embargo, dados estos resultados no se debe suponer que se trabaja en un intervalo de rapidez constante al hacer este tipo de experimentos, ya que este tipo de reacciones tienen una cinética diferente a la de las polimerizaciones en emulsión tradicional. En este tipo de reacciones *Pickering*, se observan solamente dos intervalos, en vez de tres intervalos. Se puede pensar en la cinética de este tipo de reacciones análoga a las de la microemulsión, en donde existen dos intervalos de rapidez [16].

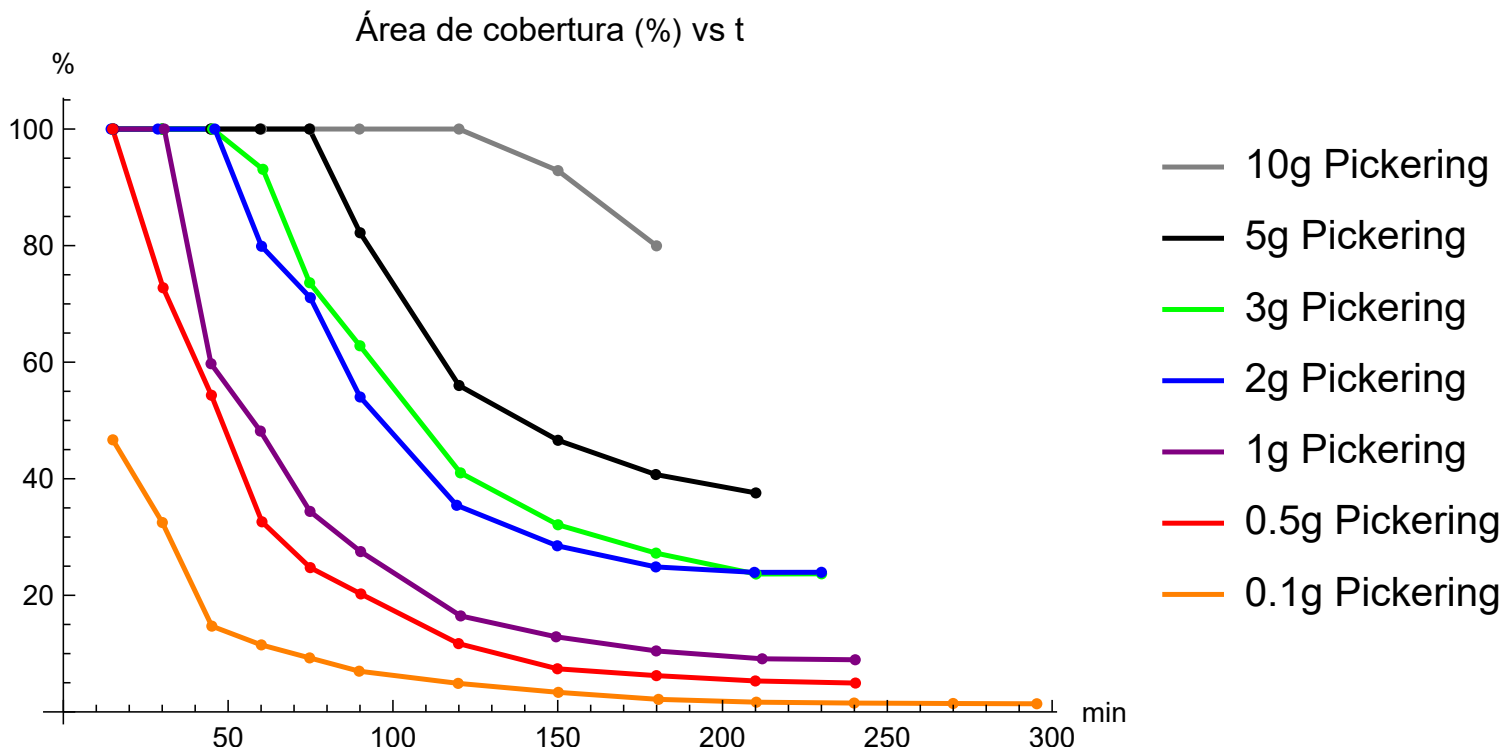


Figura 5.8: Porcentaje del área de cobertura de las partículas *Pickering*

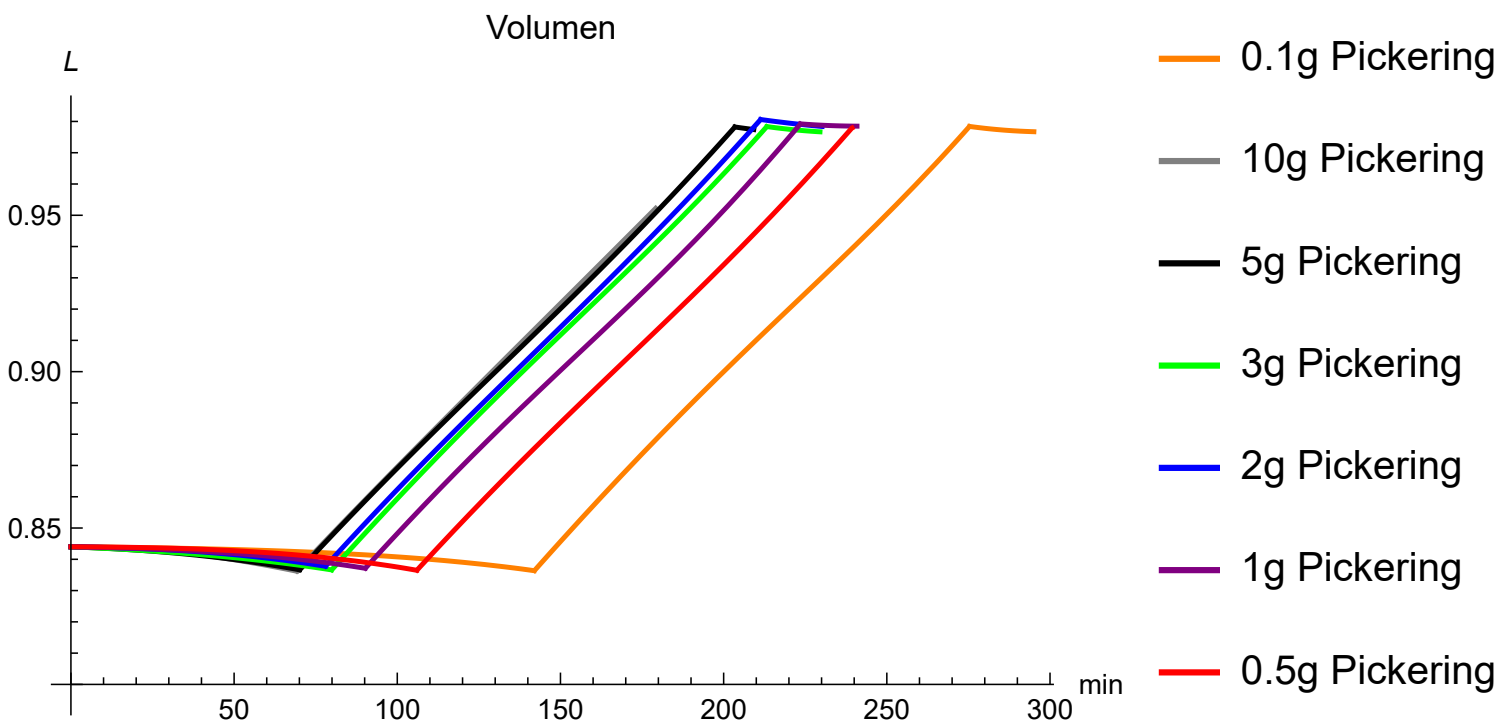


Figura 5.9: volumen del reactor a lo largo de la reacción

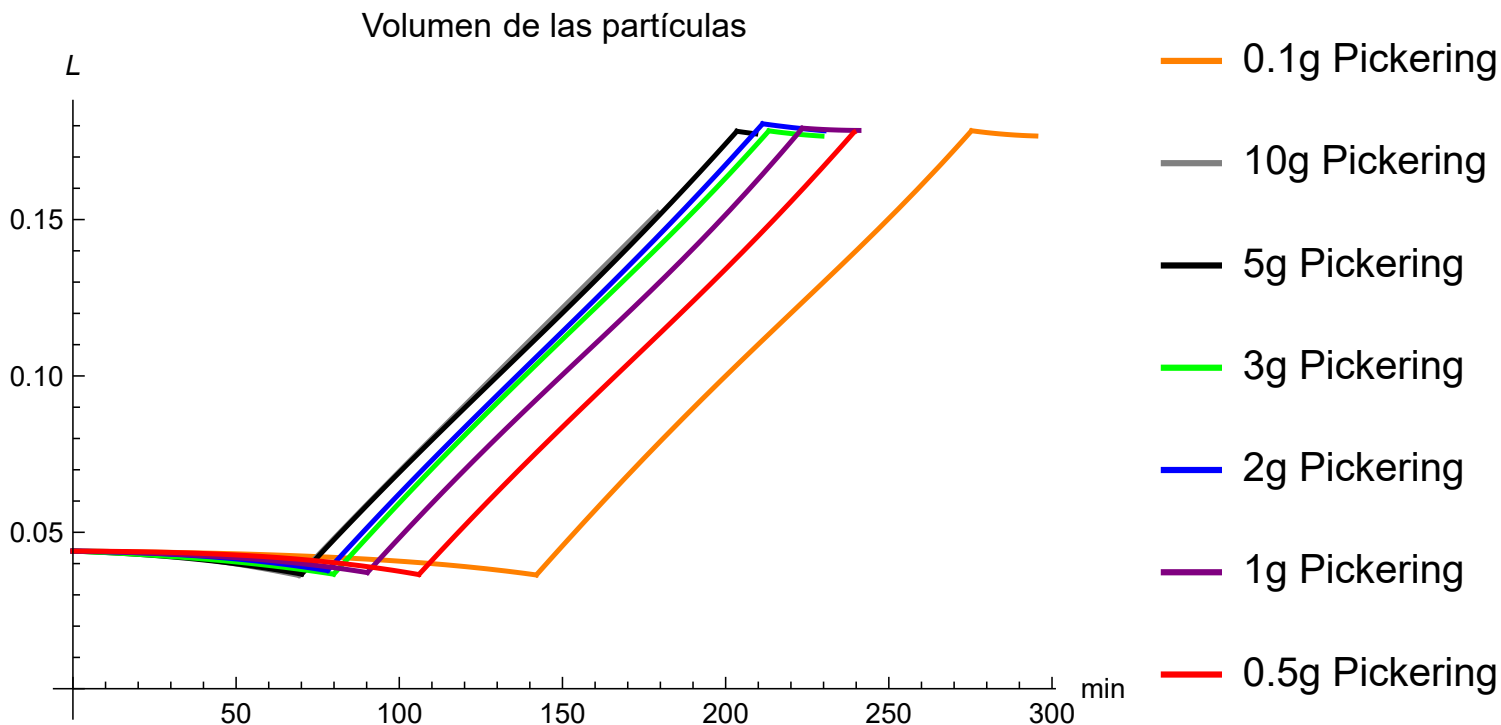


Figura 5.10: volumen de las partículas a lo largo de la reacción

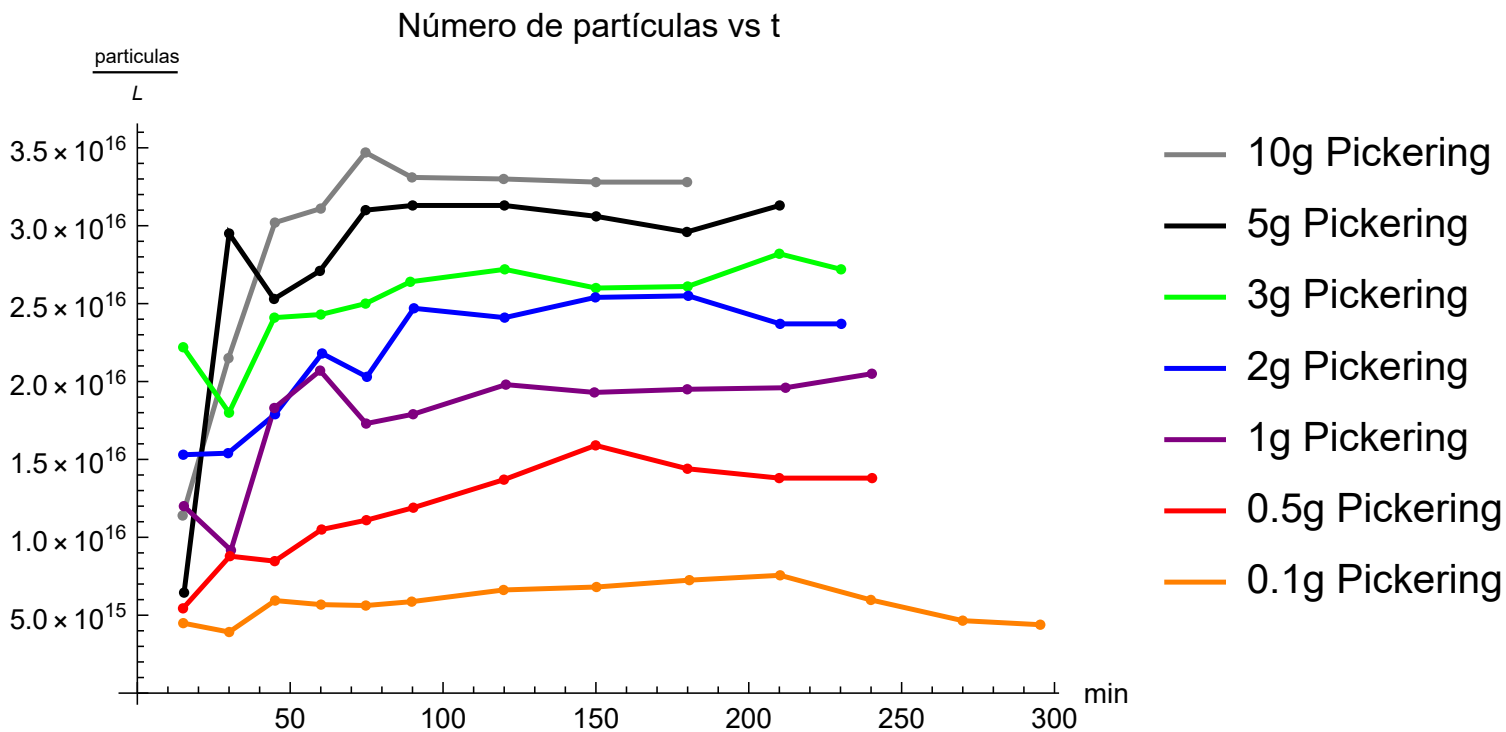


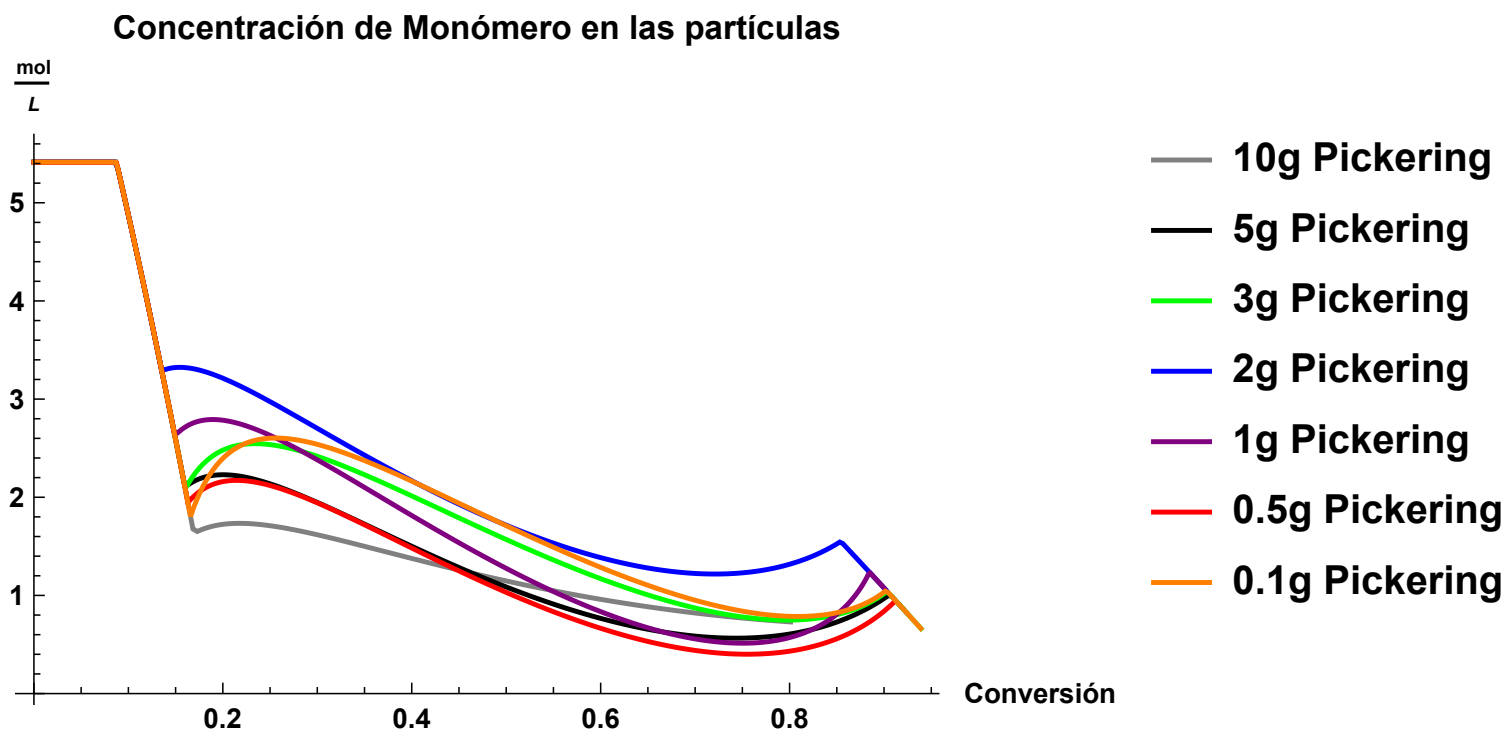
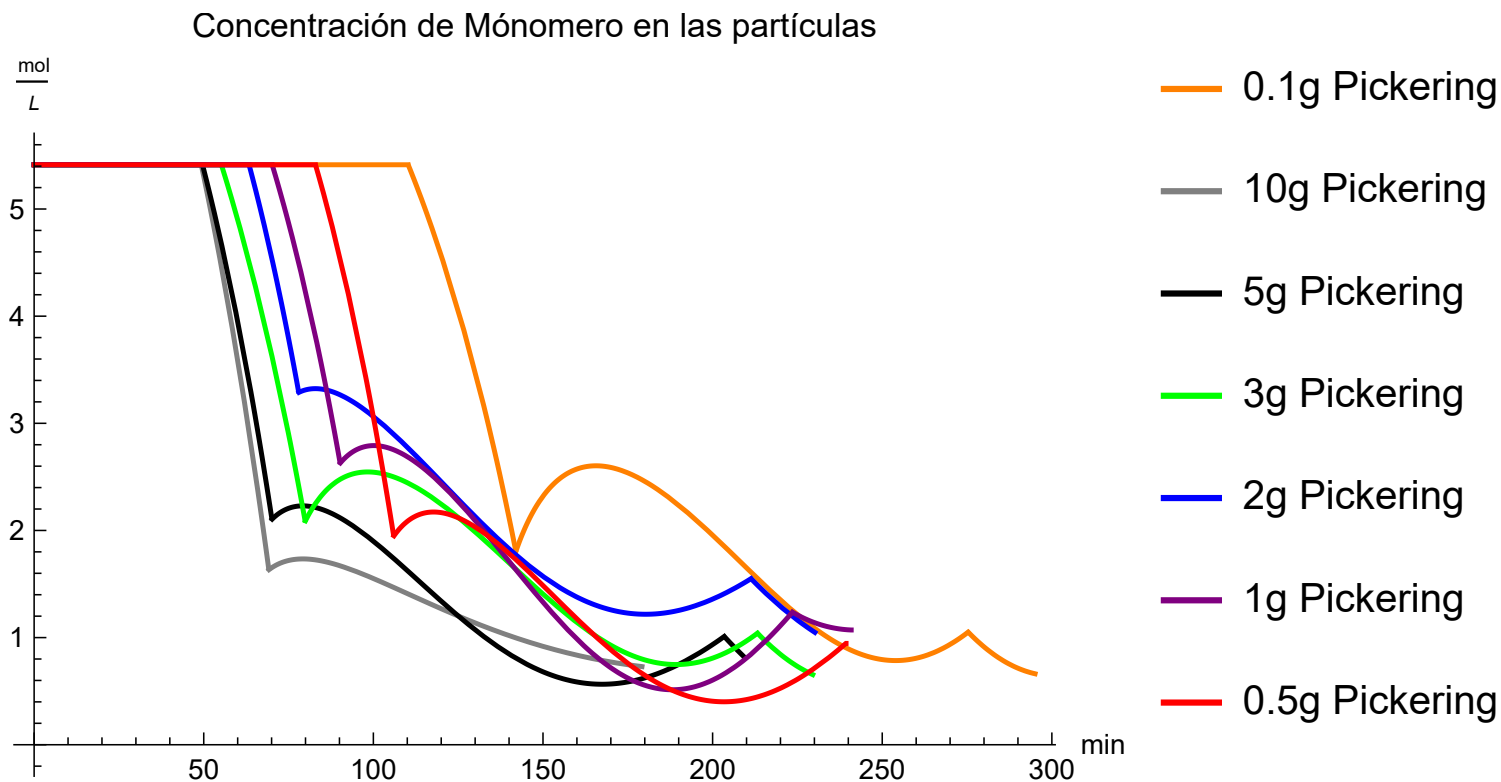
Figura 5.11: Número de partículas por litro a lo largo de la reacción

El porcentaje de área de cobertura mostrado en la Figura 5.8 decrece rápidamente conforme aumentan el volumen de las partículas presentado en la Figura 5.10. Esto es de esperarse ya que no se adiciona más agente *Pickering* a lo largo de la reacción, mientras que el área superficial de las partículas aumenta rápidamente. Es interesante mencionar que, incluso cuando el área de cobertura es menor al 100 % al final de todas las reacciones, no se observa una coagulación considerable en los sistemas (Figura 5.11). Las únicas reacciones que muestran coagulación considerable son las de 0.5g y 0.1g de agente *Pickering*. Esto se puede deber a que el sistema está en agitación constante, y sería importante evaluar si este tipo de emulsiones siguen siendo estables incluso a mayores tiempos sin agitación.

Se distingue en la Figura 5.11 que el número de partículas aumenta, y permanece relativamente constante después de llegar a un máximo. Este máximo de número de partículas en el sistema está relacionado directamente con la cantidad de agente *Pickering* en el reactor. Esta puede ser la razón por la cual las reacciones con más agente *Pickering* son más rápidas.

Se advierte también que, aunque se utiliza una mayor cantidad de agente *Pickering*, obteniendo un mayor número de partículas por litro en el sistema, esto no aumenta la rapidez de reacción. Lo único que hace es desplazar el proceso de reacción para que ocurra antes (Figura 5.6). Sin embargo los picos de rapidez de reacción son prácticamente iguales para todas las cantidades de agente *Pickering* utilizadas. Este comportamiento también se puede ver en la Figura 5.7 atemporal, en la cual parece que la rapidez de reacción depende más bien de la conversión total en el sistema, y no en el número de partículas en el sistema. Esto contrasta con artículos como el de Lotierzo et al [14], en donde afirman que existe una mayor rapidez conforme se incrementa la cantidad de agente *Pickering*. Esto pareciera ser cierto si solo se viera la primera parte de la Figura 5.6. Sin embargo, cuando se ve el comportamiento global se puede ver que lo único que hace es que se desplace el inicio de la curva, no que la

curva de rapidez sea diferente.



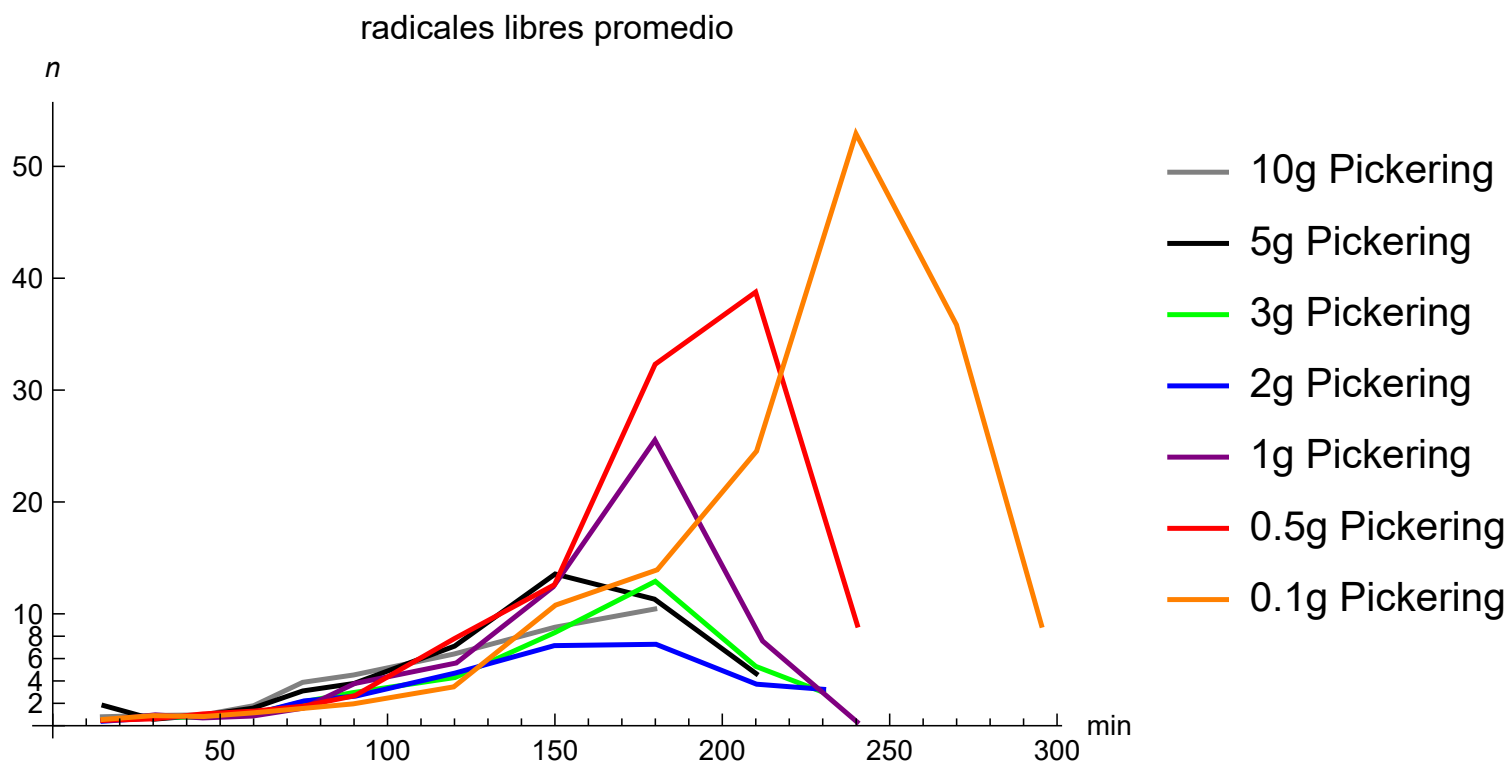


Figura 5.14: número de radicales libres promedio por partícula a lo largo de la reacción

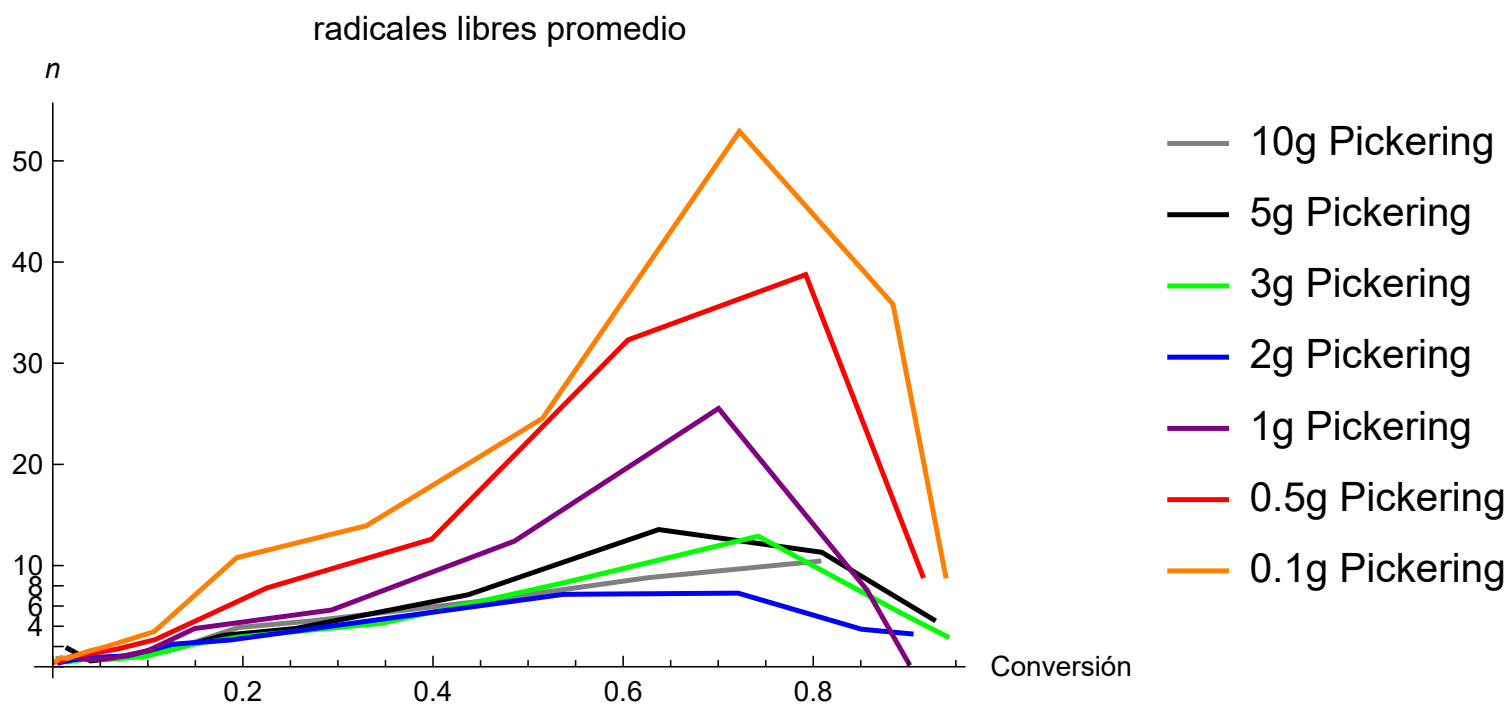


Figura 5.15: número de radicales libres promedio por partícula con respecto a la conversión

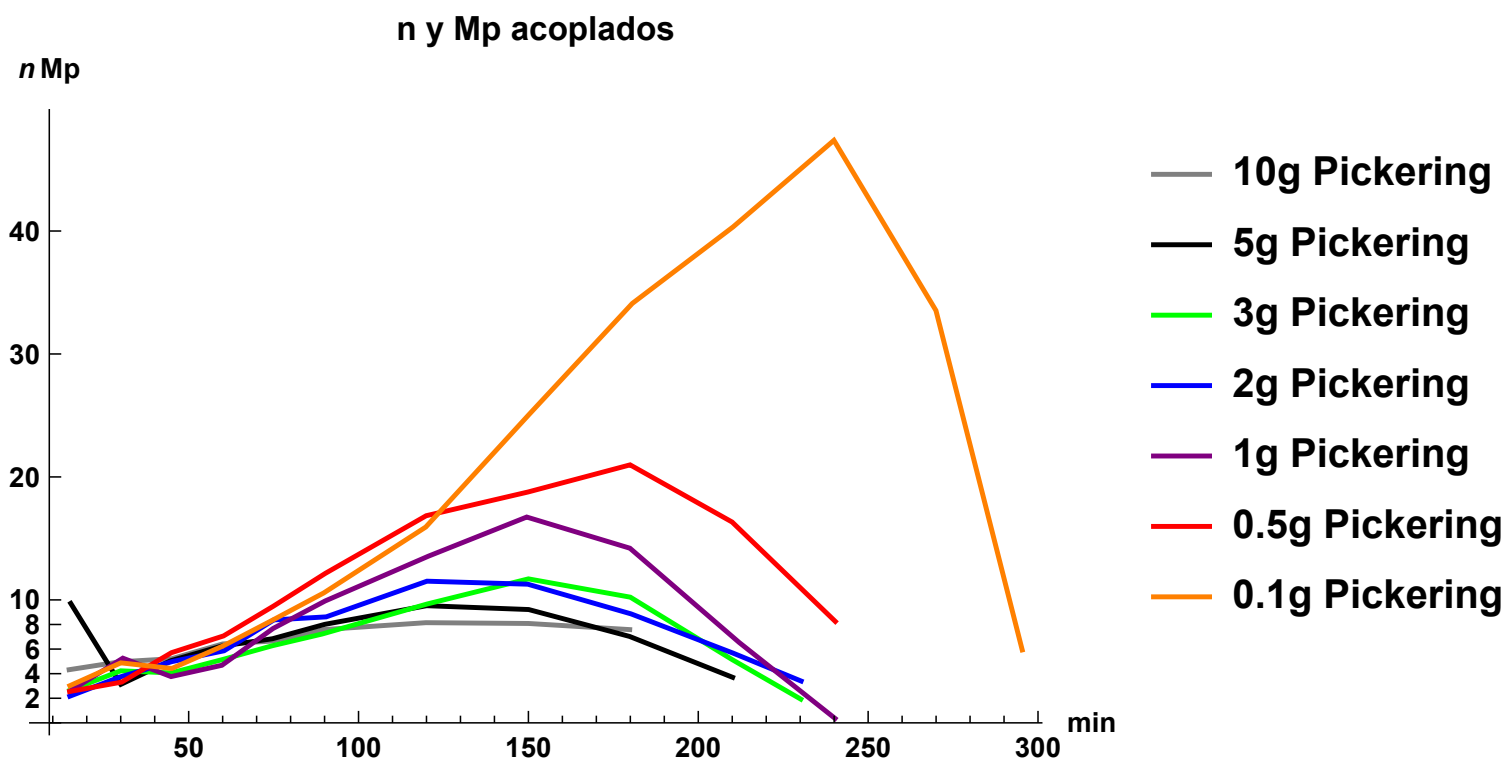


Figura 5.16: Términos $\bar{n} * M_p$ acoplados a lo largo de la reacción

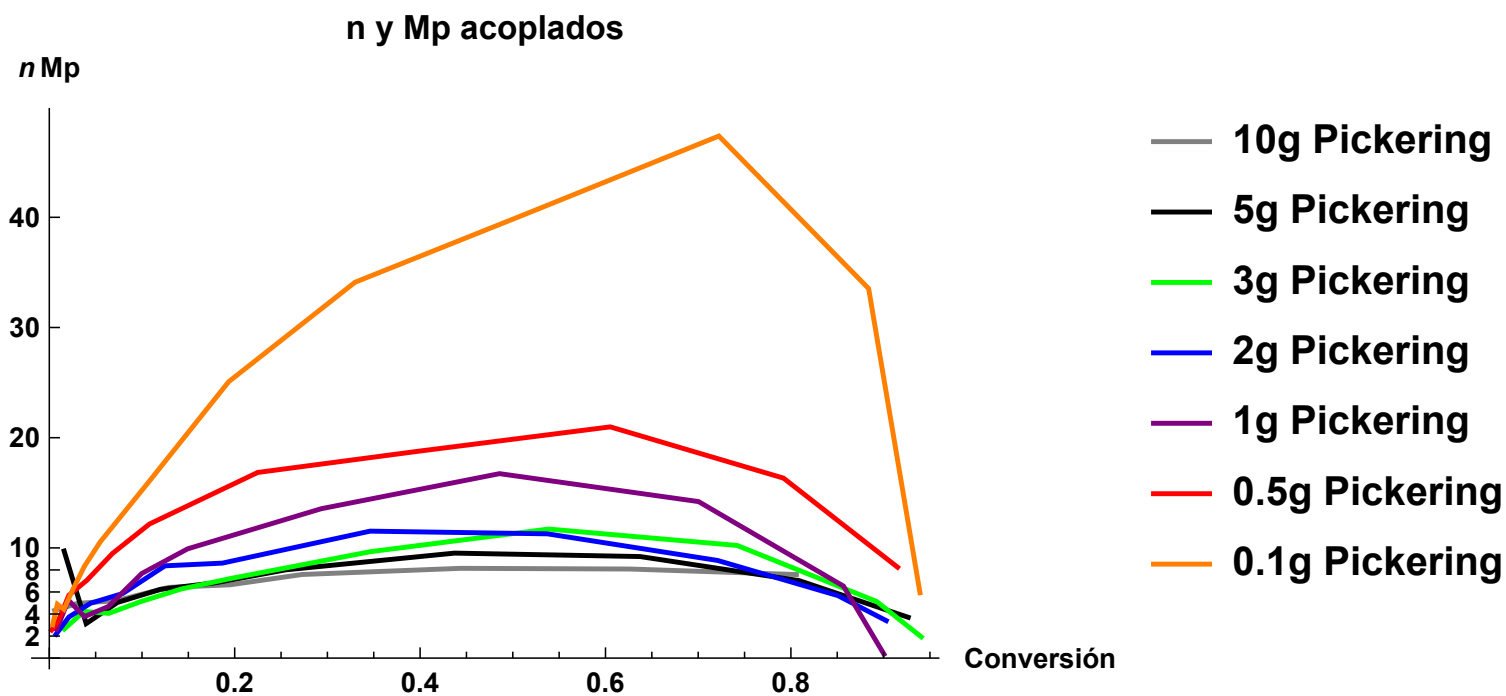


Figura 5.17: Términos $\bar{n} * M_p$ acoplados con respecto a la conversión

Para la concentración de monómero dentro de las partículas (Figuras 5.12 y 5.13) se supuso que las partículas no se hinchan más con monómero que las de la emulsión tradicional, y se utiliza el valor obtenido previamente para una reacción común de estireno [9]. Este máximo bien podría ser diferente en las reacciones tipo *Pickering*; sin embargo no se tienen datos suficientes para determinar este máximo. Para los fines de esta tesis, el alterar este máximo no afecta considerablemente los resultados ya que se observa que las partículas están saturadas con monómero solo a conversiones muy bajas, y conforme avanza la reacción rápidamente están en condiciones hambrientas. Aquí se puede confirmar que el punto más alto de rapidez de reacción (alrededor de 50 % de conversión para todas las reacciones) no es el punto más alto de concentración de monómero en las partículas. Eso quiere decir que el pico en la rapidez de reacción no se debe a una alta concentración de monómero en las partículas. Si observamos ahora las gráficas de número promedio de radicales libres por partícula (Figuras 5.14 y 5.15), vemos que aunque los picos en radicales libres se acercan a los picos de rapidez de reacción, tampoco se alinean del todo. Ahora bien, si se observan las gráficas de los términos $n * M_p$ (Figuras 5.16 y 5.17), podemos distinguir que con el acoplamiento de los parámetros de radicales libres y de concentración de monómero dentro de las partículas sí se alinean directamente los comportamientos de rapidez de reacción. Esto contrasta con la reacción de polimerización en emulsión tradicional ya que, durante el intervalo II existe una rapidez constante, en la cual se puede conocer la concentración de monómero en las partículas y aislar el estudio de los radicales libres. En el caso de reacciones de polimerización tipo *Pickering*, al no observarse un intervalo II, y tener concentración de monómero en las partículas junto con radicales libres variables, el intentar separarlos requerirá de mayor conocimiento sobre este tipo de reacciones. Se tendrá que tener cuidado con las suposiciones que se plasmen para separar estos dos términos acoplados, que por ahora describen bien la cinética de este tipo de reacciones.

6 Conclusiones

Se lograron analizar datos experimentales de reacción de polimerización en emulsión tipo *Pickering* publicados en la literatura [7]. Se consiguió trabajar matemáticamente con datos experimentales para extraer mayor información de este tipo de reacciones, analizando así su comportamiento. Se obtuvieron resultados que describen el comportamiento de este tipo de reacciones, dando así mayor detalle en cuanto a los mecanismos de las reacciones de polimerización en emulsión tipo *Pickering*. Se logró determinar que no existe un intervalo II de rapidez de reacción constante, contradiciendo así los supuestos convencionales utilizados en el modelado de este tipo de reacciones. Se determinó que el acoplamiento de los parámetros \bar{n} y M_p (número promedio de radicales libres y concentración de monómero dentro de las partículas, respectivamente) funcionan muy bien para explicar la rapidez de reacción que se observa en los experimentos; sin embargo, al desacoplar estos parámetros utilizando los supuestos que se utilizan en una reacción de polimerización en emulsión tradicional, estos parámetros no describen la reacción de manera satisfactoria. Para poder desacoplar estos parámetros y poder entender las contribuciones individuales de estos parámetros, se sugiere ejecutar más experimentos en donde se aislen estos fenómenos. Se sugiere por ejemplo hacer estas reacciones *Pickering* por lotes, en donde no haya condiciones hambreadas de operación y se intente medir la concentración de monómero dentro de las partículas de manera experimental. Esto permitiría aislar el número promedio de radicales libres de las partículas de manera experimental y no

por suposiciones de modelado.

A Ejemplo código Mathematica

Se proporciona un ejemplo del código de *Mathematica* desarrollado para este trabajo. El ejemplo es para una corrida de datos, se omiten algunos detalles de formateo de gráficas

Importación de datos

```
In[1]:= Solidos = Import["Solidos/Path.csv"]/.  
  
Mwat = 800;  
  
Mi = 1.6;  
  
Ms = 40;  
  
Fm = 0.02*60 ;  
  
Fmax = 160;  
  
Monmax = 200;  
  
Mk = 1;  
  
  
tinicio= 69.19;  
  
  
Ftmax = Fmax/Fm + tinicio  
  
  
tmaxreaccion = First[Last[Solidos]];
```

```
ListPlot[Solidos, PlotLabel → "Solidos vs tiempo",
AxesLabel → {HoldForm[tiempo | min], HoldForm[Solidos %]},
Joined → True, Mesh → All,
PlotLabel → None,
LabelStyle → GrayLevel[0], Bold]
```

Transformación de Sólidos a Conversión

```
In[2]:= convT = {};
convI = {};
Do[If[First[Solidos[[i]]] < tinicio,
AppendTo[convT,
{ First[Solidos[[i]]],
(Last[Solidos[[i]]]/100*(Mi + Mwat + Mk + Ms) - (Mi + Mk))/Monmax}]],
{i, 1, Length[Solidos]}];

(*Condicional para el inicio de la adicon*)

Do[If[First[Solidos[[i]]] > tinicio,
AppendTo[convT,
{First[Solidos[[i]]], (Last[Solidos[[i]]]/100*(Mi + Mwat + Mk + Ms +
(If[First[Solidos[[i]]] < Ftmax,
(First[Solidos[[i]] - tinicio)*Fm, 160])) - (Mi + Mk))/Monmax}]],
{i, 1, Length[Solidos]}];

(*Conversion instantanea*)
```

```

Do[AppendTo[convi, {First[Solidos[[i]]],
(Last[convT[[i]]]*Monmax)/((Ms + If[First[Solidos[[i]]] < tinicio, 0,
If[First[Solidos[[i]]] < Ftmax,
(First[Solidos[[i]]] - tinicio)*Fm, 160]))}],
{i,1, Length[convT]}];

ListPlot[{convi, convT},
PlotLabels → {"conversion instantanea (azul)",
"conversion total(naranja)"}]

```

Modelo de ajuste experimental

```

In[3]:= MF = NonlinearModelFit[convT,
(a*x^2 + b*x)/(c*x^2 + d*x + e), {a, b, c, d, e}, x];
MF["BestFitParameters"];
MF["BestFit"];
Error = Transpose@{MF["Response"], MF["FitResiduals"]};

Show[ListPlot[convT],
Plot[MF[x], {x, 0, tmaxreaccion},
PlotLabel → " Datos Exp y Modelo de Ajuste",
AxesLabel → {HoldForm[Tiempo | min], HoldForm[Conversion]},
LabelStyle → {GrayLevel[0], Bold}]]

ListPlot[Error, Filling → Axis,
PlotLabel → "Error Plot",

```



```

AxesLabel → {HoldForm[Conversion], HoldForm[Error]},
LabelStyle → {GrayLevel[0], Bold}

(*reemplazar con paramteros de ajuste*)
conversion[t_] := (b t + a t^2)/(e + d t + c t^2)

(*obtener derivada con respecto a conversion*)
DC = Table[{conversion[t], MF'[t]}, {t, 0, tmaxreaccion}];

(*Graficas*)
ListPlot[DC]

Plot[conversion'[t], {t, 0, tmaxreaccion}]

```

Desarrollo Experimental

```

In[4]:=
Rhom= 909.3; (*densidad del monomero*)
Rhop = 1150; (*densidad del polimero*)
Na = 6.022*10^23; (*Numero de Avogrado*)
PmS = 104.15; (*Peso molecular*)
Phi = 0.38; (*Fraccion volumetrica de polimero*)
Kp = 10^7.630*Exp[-(32510/(8.314*(273.15 + 70)))]*60;
(*constante de propagacion*)

```

```

(*monomero libre*)
Mmasa[t_] := (40 + If[ t < tinicio, 0,
If[t < Ftmax, (t - tinicio)*Fm, 160]] - conversion[t]*Monmax)

(*volumen del reactor*)
V[t_] := 0.8 + Mmasa[t]/Rhom + (conversion[t]*Monmax)/Rhop;

(*volumen de las particulas*)
Vp[t_] := Mmasa[t]/Rhom + (conversion[t]*Monmax)/Rhop;

(*Importacion numero de particulas*)
Np = Import["Numero_de_particulas/path.csv"];

(*Importacion diametro de particula*)
dp = Import["diametro_de_particulas/path.csv"];

(*Calculo area de cobertura*)
Areacoberturaporgramo = 358.5;(*m2/g*)

Ap = Table[{First[dp[[i]]],
(4*Pi*(Last[dp[[i]]]/2*10^-9)^2)*Last[Np[[i]]]},
{i, 1, Length[dp]}];

AcP = Mk*Areacoberturaporgram;

Cobertura = Table[{First[Ap[[i]]], AcP/Last[Ap[[i]]]*100},

```

```

{i, 1, Length[Ap]}}];

ListPlot[Cobertura,
  PlotLabel → "Area de cobertura (%) vs t", Joined → True,
  Mesh → All,
  AxesLabel → {HoldForm[min], HoldForm[%]},
  AxesOrigin → {0, 100}]

Dxdt[x_] := conversion'[x]

(*Calculo de nMp acoplados*)
NeCpm = Table[{First[Np[[i]]], (Dxdt[First[Np[[i]]]]*(Monmax/PmS)*Na )/
(Kp*Last[Np[[i]]]*V[First[Np[[i]]]]))},
{i, 1, Length[Np]}}];

(*nMp acoplados con respecto a conversion*)
NeCpmC = Table[{conversion[First[Np[[i]]]],
(Dxdt[First[Np[[i]]]]*(Monmax/PmS)*Na )/
(Kp*Last[Np[[i]]]*V[First[Np[[i]]]]))},
{i, 1, Length[Np]}}];

(*calculo de n desacoplado*)
n = Table[{First[
  Np[[i]]], (Dxdt[First[Np[[i]]]]*Monmax/PmS*
  Na )/(Mpc[First[Np[[i]]]]*Kp*Last[Np[[i]]]*
  V[First[Np[[i]]]]))}, {i, 1, Length[Np]}}];

```

```

(*Mp*)
Mpc[t_] := If[Mmasa[t]/PmS/Vp[t] > (1 - Phip)*Rhop/PmS,
(1 - Phip)*Rhom/PmS, Mmasa[t]/PmS/Vp[t]]

(*Mp con respecto a conversion*)
MpcC = Table[{conversion[t], Mpc[t]}, {t, 0, tmaxreaccion}];

(*n con respecto a conversion*)
nC = Table[{conversion[First[Np[[i]]]],
(Dxdt[First[Np[[i]]]*Monmax/PmS*Na )/(Mpc[First[Np[[i]]]*
Kp*Last[Np[[i]]]*V[First[Np[[i]]]]))},
{i, 1, Length[Np]}}];

(*Graficas*)
Plot[V[x],{x,0,tmaxreaccion}]
Plot[Vp[x],{x,0,tmaxreaccion}]
Plot[Mmasa[x],{x,0,tmaxreaccion}]
ListPlot[Np]
Plot[Mpc[x],{x,0,tmaxreaccion}]
ListPlot[MpcC]
ListPlot[NeCpm]
ListPlot[NeCpmC]
ListPlot[n]
ListPlot[nC]

```

Referencias

- [1] C.-S. Chern, *Principles and applications of emulsion polymerization*. Wiley, 2008.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470377949>.
- [2] S. U. Pickering, “Cxcvi.—emulsions,” *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 91, p. 2001–2021, 1907.
- [3] N. Yanase, H. Noguchi, H. Asakura, and T. Suzuta, “Preparation of magnetic latex particles by emulsion polymerization of styrene in the presence of a ferrofluid,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 50, no. 5, p. 765–776, 1993.
- [4] T. Kashiwagi, A. B. Morgan, J. M. Antonucci, M. R. VanLandingham, R. H. Harris, W. H. Awad, and J. R. Shields, “Thermal and flammability properties of a silica-poly(methylmethacrylate) nanocomposite,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, no. 8, p. 2072–2078, 2003.
- [5] T. Wang, P. J. Colver, S. A. Bon, and J. L. Keddie, “Soft polymer and nano-clay supracolloidal particles in adhesives: Synergistic effects on mechanical properties,” *Soft Matter*, vol. 5, no. 20, p. 3842, 2009.
- [6] B. Brunier, N. Sheibat Othman, Y. Chevalier, and E. Bourgeat Lami, “Effect of pickering stabilization on radical entry in emulsion polymerization,” *AIChE Journal*, vol. 64, no. 7, p. 2612–2624, 2018.

- [7] B. Brunier, N. Sheibat Othman, Y. Chevalier, and E. Bourgeat Lami, "Partitioning of laponite clay platelets in pickering emulsion polymerization," *Langmuir*, vol. 32, no. 1, p. 112–124, 2015.
- [8] B. Li and B. W. Brooks, "Semi-batch processes for emulsion polymerisation," *Polymer International*, vol. 29, no. 1, p. 41–46, 1992.
- [9] R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach*. Academic Press, 1995.
- [10] H. Warson, "Book review: Emulsion polymerisation and emulsion polymers. edited by p. a. lovell and m. s. el-aasser. john wiley amp; sons ltd., 1997. pp. xii+801, price £140. isbn 0-471-96746-7," *Polymer International*, vol. 45, no. 3, p. 329–330, 1998.
- [11] S. Sajjadi, "Population balance modeling of particle size distribution in monomer-starved semibatch emulsion polymerization," *AIChE Journal*, vol. 55, no. 12, p. 3191–3205, 2009.
- [12] Negrete, J.-M. Letoffe, J.-L. Putaux, L. David, and E. Bourgeat-Lami, "Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. a first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites," *Langmuir*, vol. 20, no. 5, p. 1564–1571, 2004.
- [13] R. Ruggerone, C. J. Plummer, N. N. Herrera, E. Bourgeat-Lami, and J.-A. E. Månson, "Highly filled polystyrene-laponite nanocomposites prepared by emulsion polymerization," *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 3, p. 621–629, 2009.
- [14] A. Lotierzo and S. A. Bon, "A mechanistic investigation of pickering emulsion polymerization," *Polymer Chemistry*, vol. 8, no. 34, p. 5100–5111, 2017.

- [15] J. Fripiat, J. Cases, M. Francois, and M. Letellier, “Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 89, no. 2, p. 378–400, 1982.
- [16] F. López-Serrano, J. E. López-Aguilar, J. E. Puig, and J. Álvarez, “Modeling assessment of microemulsion polymerization,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 16, p. 5924–5933, 2008.